

## リグニン化学最近の進歩 (2)

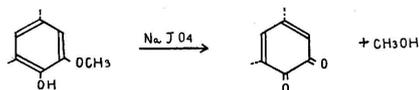
榎 原 彰

### リグニンの構造分析

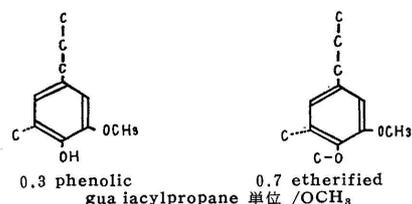
前章ではリグニン生成による中間体の研究から、構造単位間のかかなり詳細な結合型を知ることができた。しかし、リグニン分子中のこの結合型の存在割合を中間体の量的比率によって決定するわけにはいかない。したがって、この方法は詳細な知見を与えるが定量的ではない。一方、E. AdlerおよびJ. Martonを主体とするスエーデン学派は古典的な分析的方法ではあるが、単純な構造模型による比較研究を補助手段とし、分解反応や特殊な化学変化にもとづいた最近の研究法によってリグニン分子を定量的な立場から解明をこころみている。そのいくつかを次に述べていくことにする。

#### -1 フェノール性およびエーテル性グアヤシル基

E. Adler<sup>10)</sup> らは数年前、グアヤコールおよびその置換体に過沃素酸ソーダを作用させ酸化することにより、メトキシル基がほとんど定量的にメタノールとして脱離することを見出した。



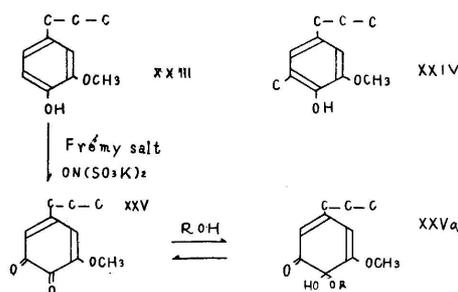
この反応を M. W. リグニンに適用したところ、ほぼリグニンのメトキシル基 3 個毎に 1 分子のメタノールを生ずることを知った。<sup>11)</sup> すなわち 3 個のグアヤシルプロパン単位毎に 1 個の遊離フェノール性水酸基が存在し、<sup>2/3</sup> の単位はフェノール基でエーテル化され



ていることを意味する。もしかえれば 0.3 がフェノール性、0.7 がエーテル型グアヤシル基として存在していることになる。

#### -2 縮合型および非縮合型単位

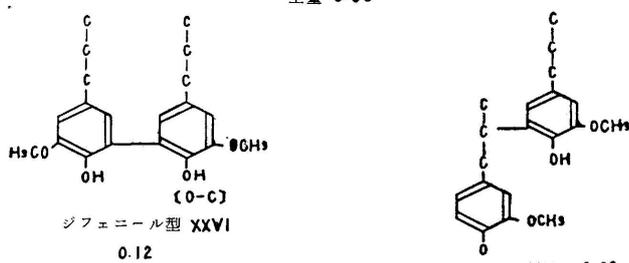
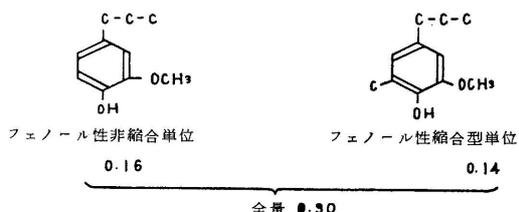
前式に示したように遊離の OH (またはエーテル) に対してオルト位で隣接単位の C 原子と結合している構造単位が存在することは生成中間体 Sub. A の列でも知られる。このようなベンゼン核で C-C 結合をもつ型を“縮合型”(condensed type) といひ、そうでないものを“非縮合型”(noncondensed type) といひ、Adler らは Teuber によって見出された反応を利用して非縮合型単位の数を測定している。<sup>12)</sup>



max 366 (465) m $\mu$

すなわちオルト位が遊離のフェノール性グアヤシルプロパンはいわゆるフレミー塩 (potassium nitroso disulfonate) によって、かなり安定な赤色の o-キノンに酸化される。この反応を多数のモデル物質に適用し、生じた o-キノンのスペクトル特性を研究した結果、M. W. リグニンに適用した。すると酸化したリグニンの赤色溶液はモデルのキノンと同一の吸収曲線 (max = 366 m $\mu$ ; 465 m $\mu$  に肩) を示した。吸収スペクトルの定量的比較をした結果、このような o-

キノン群に酸化しうる単位はリグニン中にメトキシルあたり0.16程度存在することを知られた。すなわち非縮合型のフェノール性グアヤシルプロパン単位が0.16あることになる。前述のとおりフェノール性単位は全部で0.30であるから、差引いた残りの0.14が縮合型フェノール単位となる。つまり約半数のフェノール性単位はベンゼン核オルト位で隣接単位とC-C結合していることがわかる。



フェノール性単位のC-C縮合について、これまで知られたことは確率からして多分非フェノール(エーテル型)単位についてもあてはまると思われるから、全単位についてみれば、恐らく約半数がC-C縮合をしていると見てよいであろう。

F reudenberg<sup>15)</sup>らはコニフェリール・アルコールの5位を重水素で置換したものをパーオキシダーゼで脱水素重合せしめ、DHP中の失われた重水素を測定

して、5-位で縮合している単位を算出している。それによるとDHPのうちメトキシルあたり0.45が縮合型をとっている。この結果はM.W.リグニンからえたAdlerの結果とよく合致する。

### -3 カーボニル基とC=C二重結合

側鎖構造については、量的には少ないがリグニンの化学反応にとって重要な意味をもつカーボニル基とC=C二重結合がある。

全カーボニル基の数についてAdler, Marton<sup>14, 16, 17)</sup>らは種々の方法で研究しているが、すべて一致し、メトキシルあたり0.2程度の値である。すなわち平

A. Erdtman<sup>13)</sup>は例のイオン化法を用いてジフェニール結合をもつ2量体の数を推定したが、Braunsのnative ligninを試料とした場合、遊離のフェノール性水酸基をもっている単位のうちメトキシルあたり0.06のジフェニール結合を算出している。2量体のうち1個のみが遊離のOHであるとすれば、この値は0.12となる。その後、Marton<sup>14)</sup>は同様な方法でM.W.リグニンについて測定し、ほぼ類似した値をえている。

また他の研究においては100単位のうち3個がオルト位において隣接プロパン側鎖のC原子と結合していることを見出した。この構造はフェニール・クマラン環が開環した形であり( )によって示される。この測定は、鉍酸で処理すると、( )型のものはフェニール・クマラン構造をとって閉環する性質を利用して行なわれた。

均5単位毎に1個のカーボニル基が含まれている。用いた方法は次の3種である。

- 1) 塩酸ヒドロキシラミンによるオキシム化を行ない、遊離した塩酸を滴定する。
- 2) リグニン中のカーボニルをsodium borohydrideで還元して水酸基とし、増加した水酸基の定量をする。
- 3) 上述の還元において sodium borohydride消費量を容量分析によって測定する。(この方法ではやや高い値0.2~0.2/OCH<sub>3</sub>が与えられた。)

また種々の分光分析の方法によってカーボニルの形態もそれぞれに異なっていることが知られた。

#### -3-1 共役カーボニル基

ベンゼン核および側鎖二重結合に共役するカーボニ

ルの定量にはA. Erdtmanによって導入された法が顕著な効果を発揮した。まずリグニンを $\text{NaBH}_4$  (アルカリ溶液中)で還元すると cinnamaldehyde およびaryl-2-ketone基のような共役性カーボニルの chromophore が消失し、長波長の吸収が減少する。Borohydride ( $\text{NaBH}_4$ )還元による 曲線 ( r - curve ) が与えられるとスペクトル変化に基づいてリグニン中に存在する共役性カーボニル基が定性的にも定量的にも測定できるのである。

遊離のフェノール性水酸基をもつコニフェリール・アルデヒド基は $\text{NaBH}_4$ によって還元されると、コニフェリール・アルデヒド・アニオンの極大吸収である $400\text{m}\mu$ 付近の吸収が減少する筈である。実際にはこの付近の r 値は非常に小であったから、リグニン中のフェノール性コニフェリール・アルデヒド基の数は僅少であることがわかる。 $340 - 350\text{m}\mu$ 付近の肩は非フェノール性コニフェリール・アルデヒド基に由来し、 $320\text{m}\mu$ における極大および短波長の肩は非フェノール性 arylketone 群の -ケト基に基因する。

D. C. C. Smith<sup>(8)</sup>はフェノール性aryl - ketone はエーテル化されているものに比べて還元速度が極めて緩慢であることを見出した。ところがリグニンにおいては大部分のカーボニルが比較的急速に還元されるので、見るべき量のフェノール性 aryl ketone 基は存在しないものと考えられる。

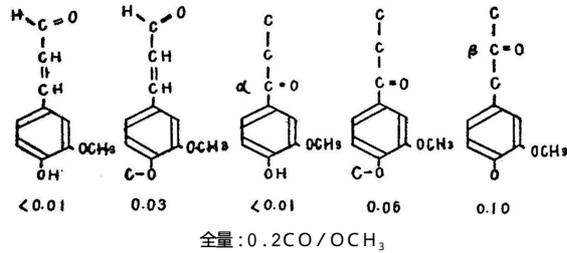
結局、以上のような分析結果を総合するとM. W. リグニンは $<0.01$ のフェノール性、および $0.03$ の非フェノール性コニフェリールアルデヒド基、それに $<0.01$ のフェノール性および $0.06$ の非フェノール性aryl - ketone 基が存在することがわかった。つまりその合計 $0.1$  (全カーボニルの約50%) がメトキシル当りの共役系カーボニル基となる。側鎖 - 位のケト基は 法では検出できないが、全カーボニル量をメトキシルあたり $0.2$ とするとその差 $0.1$ が相当することになる。

### - 3 - 2 ベンゼン環に共役するC=C結合

A. Erdtman は水素添加 - 曲線 ( h ) が共役カーボニルのみならず芳香環に共役するC=C結合の測定にも使用しうることを示した。コニフェリール・アルコールの水素添加 - 曲線の主な極大は $260\text{m}\mu$

付近であるが、その位置の h 値によって約 $0.03$ の環共役エチレン基が水素添加されたことがわかった。これはB. O. Lindgrenと三川<sup>(9)</sup>による特殊呈色反応によって測定したコニフェリール・アルコール末端基の量と一致する。

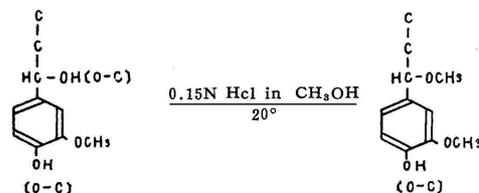
これらの結果を下にまとめる。



### - 4 ベンジルアルコール基とベンジルエーテル基

Holmbergの基礎的研究以来、リグニン化学におけるベンジナルアルコール基およびそのエーテル化合物についての研究は重要な位置を占め、歴史的な一エポックをもたらした。このような基が亜硫酸法、クラフト法などの木材蒸解に際し、化学反応の中心的役割を果たしていることは周知のとおりである。その存在論拠は詳細なモデル実験と生成中間体によって示されるが、より直接的な証明および定量はAdler<sup>(20)</sup>らによって行なわれた。

彼等は室温でメタノール性塩酸をリグニンに作用させ、ベンジナルアルコール基およびベンジルーエーテル基の全量を与える反応を見出した。それを下式に示す。

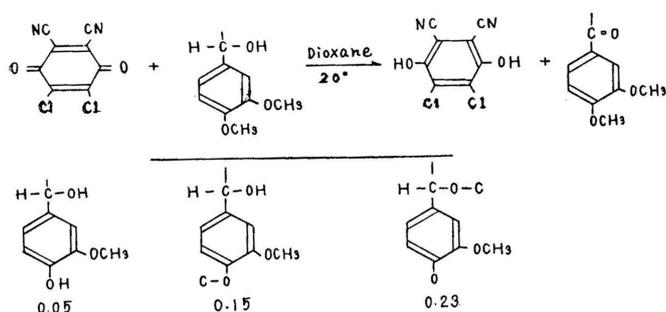


モデル実験においては、このような多くのタイプの化合物は相当するベンジル・メチルーエーテルを生成した。この反応をリグニンに適用すると約 $0.43$ のメトキシル基が導入されたが、<sup>(14)</sup>これはベンジル位に入ったものと考えられる。すなわちリグニン構造単位のうち半数弱が活性に富むベンジナルアルコール基またはその

エーテル基をもっていることになる。しかしphenyl-lcoumaran系またはpinoresinol系のような環状ベンジルエーテルはメタノール-u-塩酸によってメチル化を受けないから定量することはできない。

遊離のフェノール性水酸基と遊離のアルコール型化合物は今までも直接定量が可能であった。それはGioror<sup>21)</sup>によって初めてリグニンに適用されたchinon-monochloriminの呈色反応である。この方法によると20構造単位につき1個程度であることが知られた。

またAdler<sup>22, 23)</sup>らは最近、ベンジルアルコールがある特定のキノンによって(特にdichlor-dicyan-p-chinon), 相当するarylketoneに酸化する反応



を見出している。このようにして生じた-aryl ketoneは前述のr法によって確認、定量される。その結果、遊離のフェノール性水酸基をもつベンジルアルコール型単位は0.05、非フェノール性のものが0.15となった。ベンジルアルコール基と非環式ベンジルエーテルの和が0.43であるから、その差0.23は非環式ベンジルエーテル型単位に相当する。

#### 5 フェニール・クマラン構造

これまでに述べてきたものの中には環状のベンジルエーテル構造は含まれていない。このような型のものにフェニール・クマランがあり、生成中間体Sub.Aはそれに相当する。Adlerらはこの様な構造が天然のリグニン中に存在することを化学反応によって示し、さらに定量を行なっている。

モデル物質dihydro-dehydro-diconiferylalcoholを0.2Nの塩酸で加熱するとphenylcoumaronに

変化する。<sup>24)</sup>このスチルベン類似の構造は、容易に識別、測定しうる特性的な吸収スペクトルを与える。リグニンの場合にもこの反応は低分子のモデル物質同様の速度で生成するが、そのスペクトル的考察により、リグニン中にメトキシルあたり0.08のphenylcoumaran 2量体が存在すると結論された。この他に側鎖位とオルト位で縮合しているがクマラン環をつつていない2量体構造(XXVII)が0.03存在していることは前述のとおりである。

#### 6 アリールグリセロール-アリールエーテル構造

リグニン分子中にarylglycerol-arylether型構造が存在することは以前H.Erdtmallにより発生論

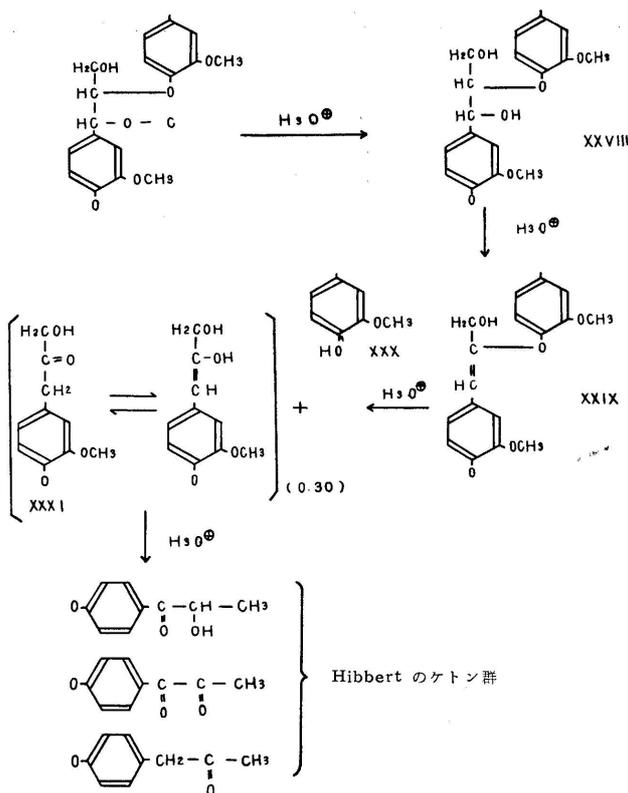
的に考察、仮定されたが、Adlerらによってモデル物質として詳細に研究されたものである。生成中間体Sub.Cに相当する。

Adlerらはその存在の証明として、リグニンを希薄酸で加熱した際に生ずる多種類の变化を分析的に把握した。<sup>25)</sup>その常とう手段としてあらかじめモデル物質について詳細な研究をし、次にえられた結果をリグニンに適用するのである。主

反応は-arylether結合の加水分解で、(XXVIII)から1分子の水が脱離し、次いで生じたenol-arylether(XXIX)が直ちに加水分解を受ける。その結果、1)フェノール基の遊離(XXX)となり測定が可能である。次に2)keto alcohol基(XXXI)が生成するが、同様に証明、定量可能なものである。

3)これらの中間体は徐々に変化をうけていわゆるHibbertのケトン群となるがやはり定性的にも定量的にも測定できるものなのである。このような反応の結果、全単位の25-30%のグアヤシルグリセロール型のもが-位において隣接単位のフェノール性OHとエーテル結合していることがわかった。

以上述べたことによって、リグニン中の主要な結合型、側鎖構造がある程度、定量的に示されたが、もちろんすべてが明確になったわけではない。たとえばPinoresinol型結合型については生成の中間体



- 4) フェノール性ベンジルアルコール基 0.05
- エーテル型ベンジルアルコール基 0.15
- 非環状ベンジリエーテル(全量) 0.23
- 5) フェニール・クマラン2量体 0.08
- 閉環型フェニール・クマラン 0.03
- 6) アリールグリセロール - アリールエーテル結合 0.25 ~ 0.3

### リグニンの構造式

既述のごとくリグニン生成による方法は構造単位間の詳細な結合様式を明確にしつつあり、一方では構造分析によって官能基、結合型の定量約な数値が示されるようになった今日、これを基盤にしたリグニン像を組立ててみることは無謀でない。しかしリグニンのような物質の性質上、小分子の有機化合物の構造式と同一視することはできないのであって、いわばリグニン化学の総とりまとめ図とでもいふべきである。したがってリグニン化学の進展にとま

Sub. B として知られているのみで直接リグニン中に証明されていないし、Freudenbergの主張するdip-heny lether, cyclolignan 等についても証明あるいは定量約な値は不確実である。

### -7 とりまとめ

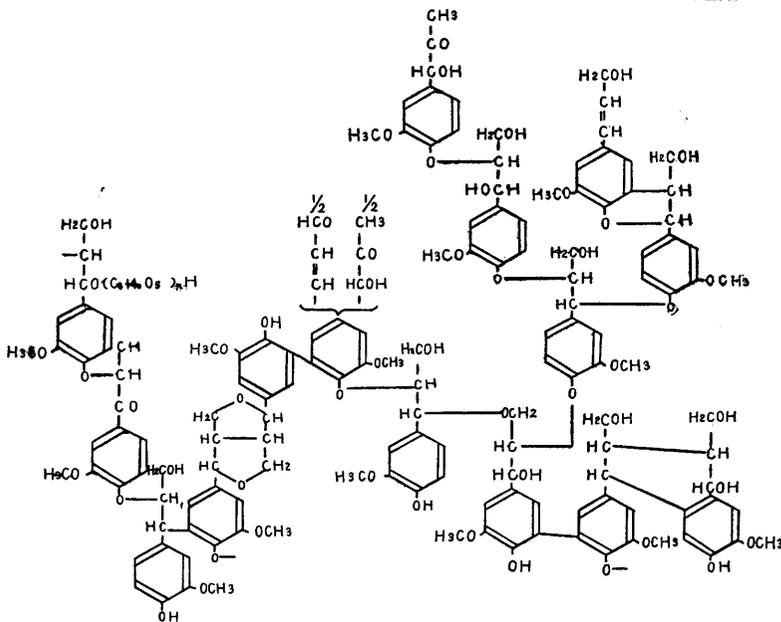
この章で主として Adler 一派による構造分析について述べたのであるが、これまでにえられた側鎖構造の知見、結合型についての定量的な結果をとりまとめると次のような表となる。

官能基および結合型	メトキシル基当りの数値
1) フェノール性グアヤシル基	0.3
非フェノール性グアヤシル基	0.7
2) 縮合型グアヤシル基	0.5
非縮合型グアヤシル基	0.5
フェノール性OHをもった縮合型グアヤシル基	0.14
フェノール性OHをもった非縮合型グアヤシル基	0.16
ジフェニール結合をもつ2量体	0.25 ~ 0.32
3) コニフェリール・アルデヒド基(エーテル型)	0.03
-ケト基(エーテル基)	0.06
-ケト基(フェノール性およびエーテル型)	0.10
コニフェリール・アルコール基	0.03

って随時改変されるべき運命にあるが、かつて大半がスペキュレーションで構成されたリグニン想像図ともいふべき構造式とは全く軌を異にするものである。

比較的最近提出されたリグニン構造式も少くない。たとえば蒸解反応機構の知見に基づく三川の式、<sup>26)</sup> 生合成、構造分析を考慮した榊原の式、<sup>27)</sup> Br-auns の式、<sup>28)</sup> 核磁気共鳴を利用してえた McCarthy の式、<sup>29)</sup> 構造分析による Adler の式、<sup>7)</sup> および最近の Freudenberg の式<sup>5)</sup> 等があげられる。これらは細部に相違は見られるが、重要な点に基いた相違はない。代表例として最も新しい Freudenberg の構造式を紹介する。これは以前 Sidhu<sup>30)</sup> とともに発表した原案を、その後の知見を加えて改案したものである。Freudenberg は特にこの式が生合成の理論にしたがって脱水素重合のすえ形成されることを順を追って説明しているが、ここでは省略する。

この式からえられる各官能基、結合形の量的割合が



Freudenberg のリグニン構造式

前表に示した数値と如何なる関係にあるか、対照すれば興味がある。もちろん構成単位数が15しかないの  
で、このままでは多少矛盾も生ずるが、リグニンの大  
略の像はこのように考えてよいと思う。

#### IV むすび

これまでに紹介した最近のリグニン化学は一応構造  
式が考慮される程度の進展をみせた。しかも重要な結  
合型は定性的にも定量的にも決定したかに見えるが、  
まだまだリグニン化学の基礎は浅い。たとえば Adler  
の構造分析はかなり直接的な知見を提供しているが、  
小分子のモデル物質に試みた反応がそのまま複雑な巨  
大分子のリグニンに適用して不都合がないかどうか、  
多少疑問が残る。したがって何らかの方法でもとの形  
を損わずに分解物を取り出し、その構造が解明される  
ような直接的な証明が是非必要である。Freudenbe-  
rg は「リグニン」というものは粘土の足をもった人形  
である」といったことがある。至言であると思う。

#### 文 献

- 1) P. Klason : Svensk kem. Tid., 9, 133 (1897)
- 2) K. Freudenberg and J. M. Harkin : Phytochemistry,

2, 189 (1963)

- 3) K. Freudenberg : Fort-  
schr. d. Chem. Org.  
Naturstoffe (Zech-  
meister) 20, 41 (1962)
- 4) K. Freudenberg : J. p-  
rakt. Chem., 10, 230  
(1960)
- 5) K. Freudenberg : Pure  
and Applied Chem.,  
5, 9 (1962)
- 6) Chen-Loung Chen : Dis-  
sertation (Heidelberg).  
(1962)
- 7) E. Adler : Das Papier.  
604 (1961)
- 8) K. Freudenberg and F.  
Niedercon : Ber., 91,  
591 (1958) ; K. Freude-  
nberg and B. Lehmann  
: Ber., 96, 1850 (1963)
- 9) K. Freudenberg, K.  
Jones and H. Renner :  
Ber., 96, 1844 (1963)
- 10) E. Adler and S. Hern-  
estam : Acta Chem. S-  
cand., 9, 319 (1955)
- 11) E. Adler, S. Hernestam and I. Wallen : Svensk  
Papperstidn., 61, 641 (1958)
- 12) E. Adler and K. Lundquist : Acta Chem. Scand.,  
15, 223 (1961)
- 13) A. Erdtman and L. Hegbom : Svensk Papperstidn.,  
61, 187 (1958)
- 14) J. Marton and E. Adler : Acta Chem. Scand.,  
15, 370 (1961)
- 15) K. Freudenberg, V. Jovanovic and F. Topfmeier  
: Ber., 94, 3227 (1961)
- 16) E. Adler and J. Marton : Acta Chem. Scand.,  
13, 75 (1959) ; 15, 357 (1961)
- 17) J. Marton, E. Adler and K. J. Persson : Acta  
chem. Scand., 15, 384 (1961)
- 18) D. C. C. Smith : Nature, 176, 927 (1955)
- 19) B. O. Lindgren and H. Mikawa : Acta chem. Sca-  
nd., 11, 826 (1957)
- 20) E. Adler Fourth Internat. Congr. Biochemistr-  
y, Vol. I, P137 (1959)
- 21) J. Gierer : Acta chem. Scand., 8, 1319 (1954),  
Ber., 80, 257 (1958)
- 22) H. D. Becker and E. Adler : Acta chem. Scand.,  
15, 218 (1961)
- 23) E. Adler and T. Ishihara : Symposium on Lignin  
Chemistry, Helsinki, 3-7 (1961)
- 24) E. Adler, S. Delin and K. Lundquist : Acta Chem-  
m. Scand., 13, 2149 (1959)
- 25) E. Adler, J. M. Pepper and E. Eriksoo : Ind. E-  
ng. Chem., 49, 1391 (1957)
- 26) 三川 礼 : 紙パ技協紙 11, 191 (1957)

27) 榑原 彰: 木材工業 14, 11 (1959)

Montreal, (1961)

28) F. E. Brauns: *Holzforschung*, 16, 97 (1962)

30) K. Freudenberg and G. S. Sidhu: *Holzforschung*

29) J. L. McCarthy and C. H. Ludwig: *Y V th Internat. C. ngr. of Pure and Applied Chemistry,*

15, 33 (1961).

### お 詫 び

10月号榑原彰氏の「リグニン化学最近の進歩」に下記のような誤りがありましたので著者並びに読者の方に深くお詫びいたし訂正させていただきます。

頁

2. 上から2行目

3. 構造式IX

4. X XVI

6. 右上から26行目,

右上構造式

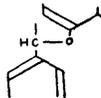
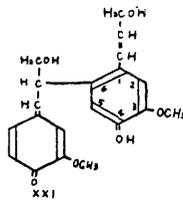
7. 右下構造式

誤

K. Frudenberg  
Dehydroddianisie

2,3-Drmethoxy-  
diphenyl-s, 4'-di-  
caboxylic acid

6位に転位した場合はヘミピン酸を与え



正

K. Freudenberg  
Dehydrodianisic

2,3-Dimethoxy-  
diphenyleter-5, 4'-di-  
carboxylic acid

6位に転位した場合はメタヘミピン酸を与え

