

クラフトリグニンの化学構造

——特に縮合型構造の分布について——

船岡正光・阿部 勲

On the Distribution of Condensed Structures
in Kraft Lignin

Masamitsu FUNAOKA and Isao ABE

要 旨

3 区分に溶剤分別したクラフトリグニンの性状を主として核交換法およびニトロベンゼン酸化分解法によって解析し、クラフト蒸解過程におけるリグニン分子の変化、特に縮合反応に考察を加えた。

パルプ化過程で二次的に形成されたジフェニルメタン型縮合構造は、低分子量区分より高分子量区分でより少なかった。高分子量区分におけるジフェニルメタン型構造は、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂型に富むとみなされ、一方低分子量区分には、ジフェニルメタン型縮合構造に加えて、側鎖同志の縮合により不活性化した構造もかなり多く存在することが示唆された。

1. 緒 言

クラフト蒸解過程におけるリグニンの構造変化については、これまで数多くの研究¹⁻³⁾ がなされており、リグニンは主に β -アリアルエーテル結合の開裂によって低分子化されることが知られている。しかし一方これらの分解反応と同時に縮合反応⁴⁻⁸⁾ も生ずることが指摘されており、これは蒸解後期に溶出するリグニンの分子量増大現象の一因と考えられている。

しかしながら、これまでに得られた知見の多くは低分子量リグニンモデル化合物あるいは単離リグニン等を用いた均一系の反応によるものであり、リグニンが溶出するまでに薬液の浸透、リグニンの低分子化等多くのステップを必要とする不均一系における実際のクラフト蒸解過程において、多分散性不規則高分子であるリグニン内部で分解、縮合等の反応がどの程度生じているのか、また分子全体で均一に生じているのか否かという点に関しては現在なお不明確である。

本研究は、溶剤分別したクラフトリグニン各区分の性状を主として核交換法およびニトロベンゼン酸化分解法により解析することによって、クラフト蒸解過程におけるリグニン分子の変化、特に縮合反応に考察を加えたものである。

2. 実験方法

2.1 試料の分別

クラフトリグニン試料には東海リグニン F (東海パルプ KK 製, 酸型精製クラフトリグニン) を選定し, 流水中で1ヶ月間透析後, Fig. 1 に示す如く, アセトン, アセトン-水, およびメタノールに対する溶解性により4区分に分別した。

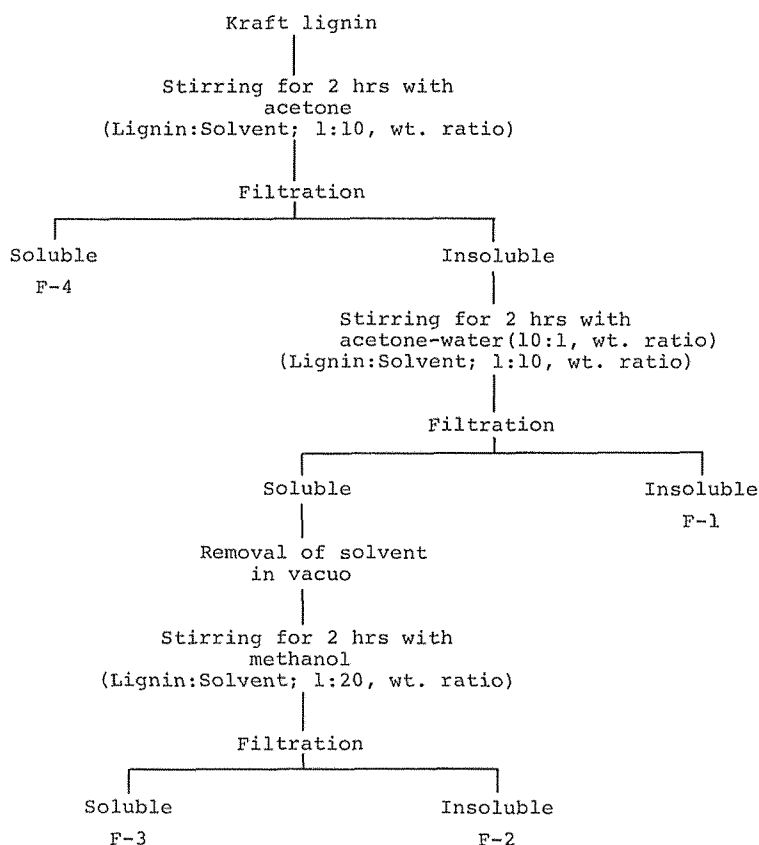


Fig. 1. Fractionation scheme of kraft lignin.

2.2 試料の分析

2.2.1 赤外線吸収スペクトル

JASCO model IR-G を使用し, KBr 錠剤法で測定した。

2.2.2 紫外線吸収スペクトル

JASCO UVIDEC 505 を使用し, ΔE_i 曲線は中性および 1 N 水酸化ナトリウム溶液中, また ΔE_r 曲線は 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液中 300 時間水酸化硼素ナトリウム還元を行うことによって測定した。

2.2.3 NMR スペクトル

試料をアセチル化後、重クロロホルム溶液として、TMS 内部標準で測定した。

測定装置は JNM-FX 100 を用いた。

2.2.4 ゲル浸透クロマトグラフィー

試料約 10 mg を少量のピリジンに溶解し、THF 2 ml およびビス(トリメチルシリル)アセトアミド 0.1 ml を添加、室温で 1 時間放置 (TMS 処理) 後、以下の条件で測定した。

装置：JASCO TRIROTAR

カラム：Shodex A802, A803, A804 (径 8 mm, 長さ 50 cm×3)

移動相：THF (1 ml/min)

検出器：UV (280 nm)

2.3 核交換法による分解

17 ml 容ステンレス製マイクロオートクレーブに、キシレン、フェノール、および三弗化硼素・フェノール錯化合物 ($\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) をそれぞれ 10 : 19 : 3 (容量比) の割合で均一に混合した P- BF_3 試薬 14 ml およびリグニン 400 mg を封入 (液比 1 : 35) し、所定温度条件下で 4 時間処理した。内容物にエチルエーテルおよび *p*-ヒドロキシベンズアルデヒド (GLC 定量用内部標準物質) を添加、残渣リグニンを汙別、エチルエーテル洗浄後、汙液に食塩飽和水を加え、激しく振り混ぜた。エーテル層を分離、無水硫酸ナトリウムで脱水後、TMS 処理し、GLC により以下の条件で生成物の定量を行った。

装置：Yanaco G-180

カラム：ステンレス製、径 3 mm, 長さ 2 m

充填剤：30%Silicone DC430-Chromosorb AW (ガスクロ工業製)

カラム温度：200°C

キャリアーガス：He

検出器：FID

2.4 ニトロベンゼン酸化分解

リグニン 100 mg, 2 N 水酸化ナトリウム溶液 7.5 ml およびニトロベンゼン 0.5 ml を 17 ml 容ステンレス製マイクロオートクレーブに封入し、170°C, 3 時間反応後、生成物を GLC により定量した。内部標準物質にはアセトグアイアコンを用いた。装置および測定条件は前記 2.3 と同様であるが、カラム温度は 210°C で行った。

3. 結果および考察

Table 1 に溶剤分別による各区分の収率を示す。F-2 および F-4 の収率が極めて高く、以下 F-3, F-1 の順で低下しているが、このうち F-1 は Table 2 の如く窒素を含有しているのみならず、F-2~F-4 と比較してイオウおよび酸素の比率が極めて高く、炭素および水素の比率が低い。

Table 1. Yield of each lignin fraction.

Fraction	Yield (%)
F-1	0.17
F-2	41.67
F-3	4.74
F-4	53.38
Loss	0.04

Table 2. Compositions of fractionated kraft lignins.

Fraction	OCH ₃ (%)	Elemental composition (%)					Empirical formula
		C	H	O*	S	N	
F-1	2.54	53.37	3.14	38.12	4.00	1.37	—
F-2	14.74	64.57	5.58	28.81	1.04	—	C ₉ H _{7.55} O _{2.44} S _{0.06} (OCH ₃) _{0.86}
F-3	13.24	61.26	5.68	31.30	1.76	—	C ₉ H _{8.40} O _{2.95} S _{0.10} (OCH ₃) _{0.83}
F-4	13.52	66.87	5.90	26.22	1.01	—	C ₉ H _{7.98} O _{2.11} S _{0.05} (OCH ₃) _{0.77}

* By difference

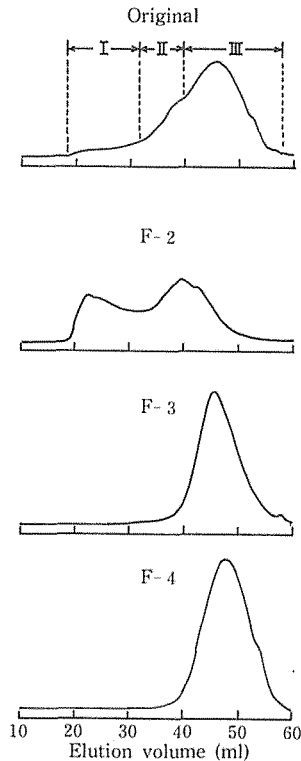


Fig. 2. Gel permeation chromatograms of TMS derivatives of fractionated kraft lignins.

更にメトキシル基が極端に少なく、通常のリグニン親溶媒にも溶解しないため、この区分は大部分非リグニン物質から成ると考えられる。

Fig. 2 は各区分の分子量分布を原試料のそれと比較したものである。原試料は大きく三つの分子量区分 (I, II, III) から構成されており、F-2 はこのうちの区分 I および II を代表している。また、F-3 および F-4 はいずれも主に区分 III から構成されているが、F-3 の溶出容量は F-4 より若干小さく、F-3 は区分 III の比較的高分子量部分に富んでいる。

Fig. 3 に各区分の還元前後の ΔE_i 曲線を示す。還元前では、300 nm 以外に 370 nm 近傍に極めて明瞭な極大が認められると共に、両極大の吸光度は F-2, F-3, F-4 の順で高くなっており、低分子量区程フェノール性水酸基が多く、また多くの共役構造を有していることが示唆される。一方300時間還元後では、各区分共還元前にみられた 370 nm 近傍の吸収は大きく低下しているが、F-2 および F-4 にはなおそれぞれ 370 nm および 360 nm にショルダーが残存しているのに対し、F-3 では300 nm 以外に明確な吸収は認められず、F-3 に存在する共役系

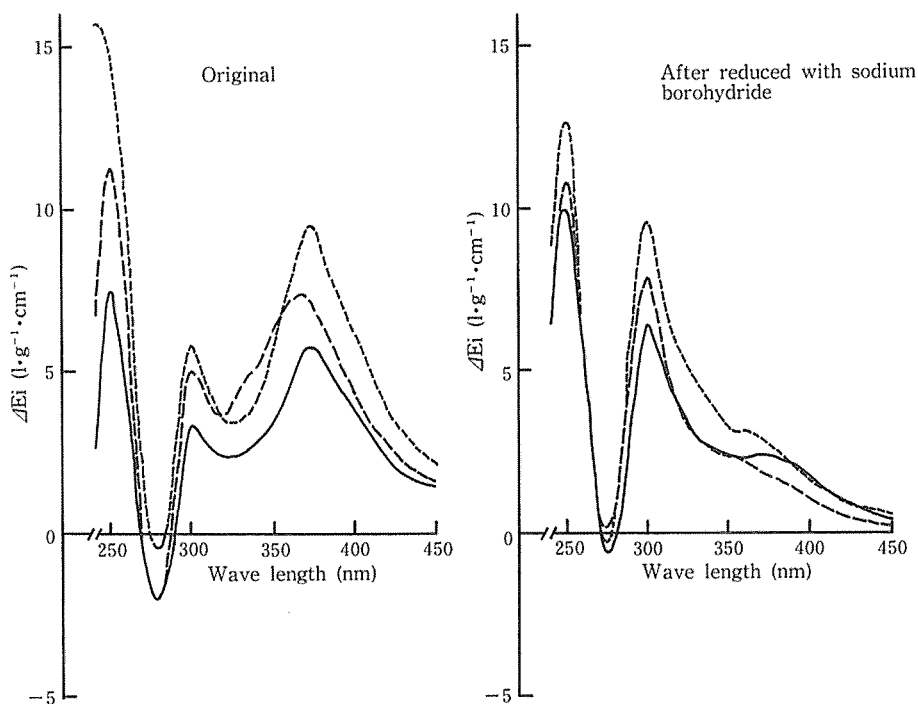


Fig. 3. ΔE_i curves of fractionated kraft lignins before and after reduced with sodium borohydride.
—: F-2, ---: F-3, - · - ·: F-4

の多くは共役カルボニル構造であることがうかがわれる。

Fig. 4 に ΔE_r 曲線を示すが、各区分共 350 nm にのみ極大を有しており、存在するカルボニル基は大部分 *p*-ヒドロキシアール α -ケトン型⁹⁾ であるといえる。

Fig. 5 に示す各区分の IR スペクトルを比較すると、全体のパターンは近似しているが、 1720 cm^{-1} 近傍（非共役カルボニル基およびカルボキシル基に帰属）には、F-2 の場合ショルダークのみが存在しないのに対し、低分子量区分では極めて明瞭な吸収が認められる。

Fig. 6 に NMR スペクトルを、また Table 3 には各スペクトルを 7 領域に分割し計算した各領域のプロトン数を示す。領域 I のプロトン数は高分子量区分程少なく、これは平均的にみて高分子量区分が低分子量区分よりも多くの縮合型構造を含有することを意味する。また、領域 V および VI のプロトン数から、低分子量区分は高分子量区分より側鎖水酸基が少なくフェノール性水酸基に富むことがわかる。

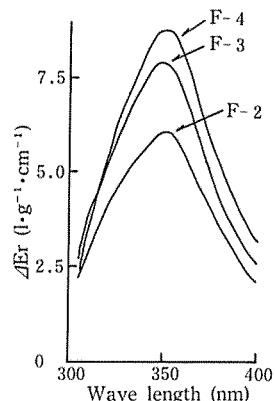


Fig. 4. ΔE_r curves of fractionated kraft lignins.

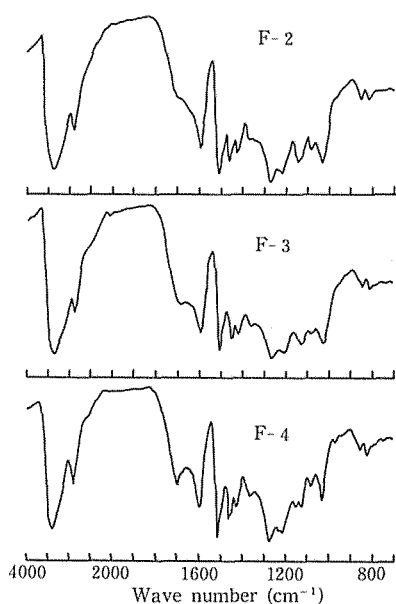


Fig. 5. Infrared spectra of fractionated kraft lignins.

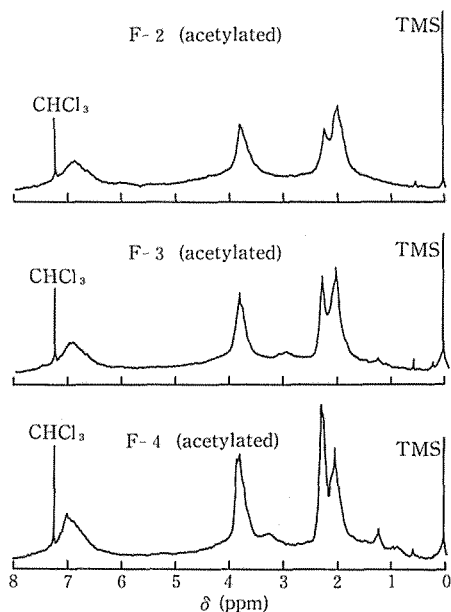


Fig. 6. Proton-NMR spectra of fractionated kraft lignins.

Table 4 に各区分の水酸基、カルボニル基および芳香核縮合度を一括して示す。

以上の諸結果を総合すると、クラフトリグニンの低分子量区分が高分子量区分よりも多くの側鎖構造変化を受けていることは明らかである。またフェノール性水酸基が極めて多いところから、アリールエーテル結合の開裂によって低分子化された区分に富むことが示唆される。

クラフト蒸解過程におけるリグニン分子の縮合については、Gierer 等⁴⁻⁶⁾をはじめ古くから多くの研究者によって検討されてきた。これまでに報告された縮合形態は、Fig. 7 の如く大きく3種に分類できる。すなわち、1は *p*-キノンメチドへの芳香核 C₅ 位あるいは C₁ 位カルバニオンの付加、2は β-アリールエーテル結合の開裂後生成したコニフェリルアルコール型構造単位の関与する側鎖同志の縮合である。また、3はホルムアルデヒドとして脱離した側鎖 γ 位炭素が橋かけとなるフェノール・ホルムアルデヒド樹脂型の縮合である。これらの縮合反応はいずれも分子量の増大には寄与するが、ここで注目すべきことは、このうち芳香核の縮合度増大を引き起こすものは1および3であり、更にこの両者はいずれもジフェニルメタン型縮合であるという点である。

針葉樹リグニンを核交換法¹⁰⁻²⁰⁾で分解すると最終的にカテコールが生成する。この方法はジフェニルメタン型構造を構成するメチレン結合が酸性条件下で容易に開裂するという性質を利用し、側鎖のフェノール化によるジフェニルメタン型構造の形成およびそれに続くフェノールとの核交換によってリグニンからその芳香核のみを遊離させ、更にメトキシル基を脱メチル化することによって最終的に多価フェノールへと誘導するものである (Fig. 8)。Fig. 9 は核交換法および

Table 3. Protons in fractionated kraft lignins.

Range	δ -Value (ppm)	Assignment	Proton					
			F-2 (acetylated)*		F-3 (acetylated)*		F-4 (acetylated)*	
			(%)	(num-ber/C ₉)	(%)	(num-ber/C ₉)	(%)	(num-ber/C ₉)
I	8.00-6.30	Aromatic proton. Olefinic proton (α -vinylic).	17.15	2.19	16.69	2.34	18.15	2.43
II	6.30-4.10	Benzylic proton in the type Ar-CH(OAc)-R. Olefinic proton (β -vinylic). Proton attached to carbon atom that carries an ester or ether linkage.	15.17	1.94	14.17	1.99	10.30	1.38
III	4.10-3.40	Methoxyl proton. β -Proton in phenyl-coumaran element, benzylic proton in the type Ar-CH ₂ -CO-R and methylene proton in diphenylmethane element.	20.67	2.64	20.40	2.87	21.09	2.82
IV	3.40-2.40	Side chain proton in the type Ar-CH ₂ -CH-R.	12.50	1.60	12.83	1.80	11.10	1.49
V	2.40-2.20	Aromatic acetoxy proton.	7.01	0.90	11.21	1.58	15.49	2.07
VI	2.20-1.60	Aliphatic acetoxy proton.	20.94	2.67	18.56	2.61	16.23	2.17
VII	1.60-0.40	Positively shielded proton.	6.56	0.84	6.14	0.86	7.64	1.02

* Empirical formula: Acetylated F-2, C₉H_{6.23}O_{2.44}S_{0.06}(OCH₃)_{0.86}(COCH₃)_{1.32}
 // F-3, C₉H_{6.82}O_{2.95}S_{0.10}(OCH₃)_{0.83}(COCH₃)_{1.58}
 // F-4, C₉H_{6.43}O_{2.11}S_{0.05}(OCH₃)_{0.77}(COCH₃)_{1.55}

Table 4. Functional groups and condensed units of fractionated kraft lignins.

Item		Fraction			Determination method
		F-2	F-3	F-4	
Phenolic OH (1)	mole/C ₉	0.30	0.45	0.55	Δ Ei and NMR
Aliphatic OH (2)	//	0.89	0.87	0.72	NMR
Total OH (1)+(2)	//	1.19	1.32	1.27	
Phenolic α -CO	//	0.05	0.06	0.06	Δ Er
Condensed unit*	%	81	66	57	NMR

* Probably slightly low because calculated neglecting the presence of α -vinylic proton (Table 3).

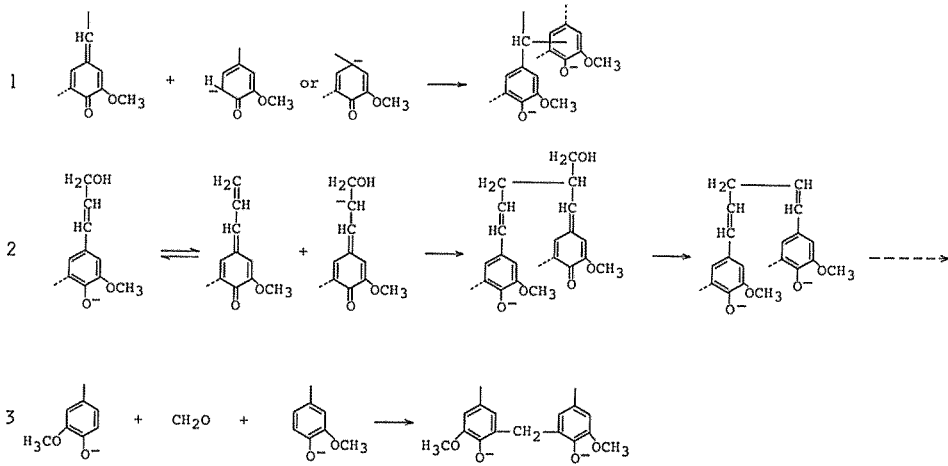


Fig. 7. Condensations of lignin during kraft pulping.

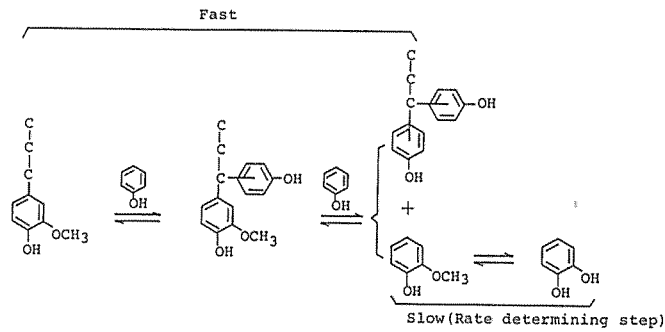


Fig. 8. Formation of catechol from softwood lignin by nuclear exchange method.

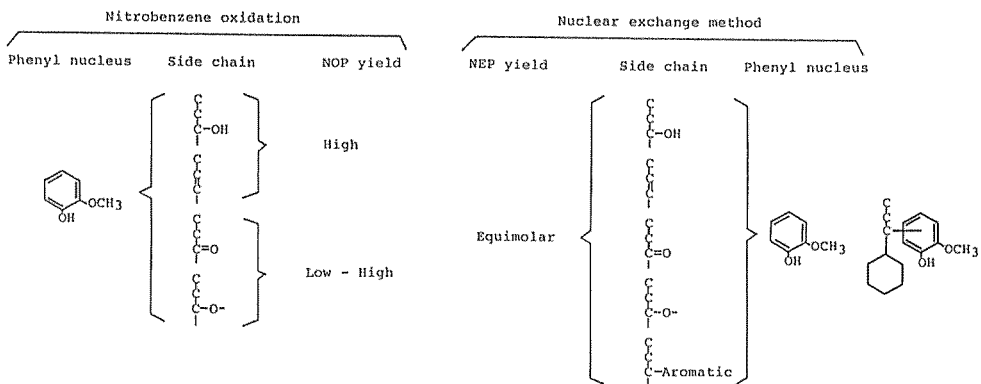


Fig. 9. Comparison of nitrobenzene oxidation and nuclear exchange method.

従来リグニンの構造研究に用いられてきたニトロベンゼン酸化分解法における生成物の収率とその起源構造とを比較したものである（以下、核交換法による芳香核モノマー生成物を NEP、ニトロベンゼン酸化分解法によるそれを NOP と略記）。図から明らかなように、両分解法には次

の重要な相違点がある。

1. 核交換法では起源構造全てから定量的に芳香核が遊離するのに対し、ニトロベンゼン酸化分解では構造によって NOP 収量が異なる。
2. NEP および NOP の生成はいずれも非縮合型単位に限定されるが、核交換法の場合には例外として、ジフェニルメタン型縮合単位は非縮合型と同様に挙動する。

従って、核交換法に対するニトロベンゼン酸化分解の生成物収量比 (NOP/NEP) は必ず 1 以下であり、ジフェニルメタン型構造の存在を無視し得るプロトリグニンの場合、NEP および NOP 両者の起源構造は全く同一であるため、この比は起源構造に対する NOP 生成比を示す。そしてこの比は、いかなる変性処理後も、NOP 起源構造に対する NOP 生成比に大きな変動がない限り、NEP および NOP 両者の起源構造の共通区分においては概略的には変化しないとみなし得る。よって、変性試料からの NOP 収量を変性前の NOP/NEP 値で除すことによって、NOP 起源構造の全量すなわち側鎖にジフェニルメタン型結合を有しない非縮合型単位からの NEP 収量が算出され、この値と全 NEP 収量とから、ジフェニルメタン型構造の存在量に関する知見が得られる。

Table 5. NOP yields in fractionated kraft lignins.

Fraction	Vanillin		Vanillic acid		Total	
	(%)	(mole/C ₉)	(%)	(mole/C ₉)	(%)	(mole/C ₉)
F-1	2.12	0.170*	—	—	2.12	0.170*
F-2	9.22	0.111	2.31	0.025	11.53	0.136
F-3	9.17	0.116	2.91	0.033	12.08	0.149
F-4	8.99	0.104	3.06	0.032	12.05	0.136

* mole/OCH₃

Table 6. NEP yields in fractionated kraft lignins.

Fraction	React. temp. (°C)	Guaiacol		Catechol		Total	
		(%)	(mole/C ₉)	(%)	(mole/C ₉)	(%)	(mole/C ₉)
F-1	150	1.00	0.098*	0.67	0.074*	1.67	0.172*
F-2	130	12.57	0.186	3.97	0.066	16.54	0.252
	150	6.06	0.090	10.21	0.170	16.27	0.260
	180		trace	14.72	0.245	14.72	0.245
F-3	130	16.82	0.261	3.28	0.057	20.10	0.318
	150	5.66	0.088	8.59	0.150	14.25	0.238
	180		trace	14.04	0.246	14.04	0.246
F-4	130	10.59	0.150	3.36	0.054	13.95	0.204
	150	8.61	0.122	9.18	0.146	17.79	0.268
	180		trace	14.76	0.235	14.76	0.235

* mole/OCH₃

Table 5 および Table 6 にそれぞれ各区分における NOP および NEP 収量を示す。NOP 収量は F-3 が若干高いが、分子量および芳香核縮合度が全く異なっている F-2 および F-4 の値が同一である点は興味深い。両区分における非縮合型芳香核存在量に対する NOP 収量の比を計算すると、F-2 で 0.72, F-4 で 0.32 となる。F-2 におけるこの値は針葉樹 MWL の NOP/NEP 値²¹⁾ にほぼ匹敵しており、これは F-2 の非縮合型単位における側鎖の反応性が MWL のそれに近似していることを意味する。一方 F-4 の値は F-2 の 1/2 以下であり、F-4 の側鎖はニトロベンゼン酸化分解に対してかなり不活性であることが示唆される。これらの事実は、低分子量区分程より大きい側鎖構造変化を受けていることを示した先の UV および NMR 等の結果と一致する。一方、各区分の最大 NEP 収量は、ニトロベンゼン酸化分解と同様、F-3 が最も高く、F-2 および F-4 の値は近似している。しかし、F-2 および F-4 における最大収量はいずれも処理温度 150°C で達成されているのに対し、F-3 の場合は 130°C である。処理温度 130°C におけるリグニンからの NEP 収量が 150°C あるいは 180°C の値より極めて多いという現象はこれまで観察されておらず^{17,18,20)}、また 130°C では不均化反応もほとんど生じないため^{16,17,20)}、F-3 の場合、130°C での核交換量が最も多いということになる。この現象は、クラフト蒸解過程で生じたジフェニルメタン型縮合構造が F-3 に多く存在することに基づくと考えられる。すなわち、処理温度 130°C では、ジフェニルメタン型構造のキノイド構造への酸化がまだそれ程活発でないが、150°C および 180°C では、分子がフェノールによって十分膨潤する前にジフェニルメタン型構造単位においてまずキノイド構造が形成され、更に隣接単位と強固な水素結合を形成するため分子は極めてリジッドとなり、以後十分な核交換が生じなかったと考える¹⁹⁾。ジフェニルメタンあるいはトリフェニルメタン型構造等を有する化合物は一般にアルコールに易溶^{13,14,22)} であるが、F-3 はアセトン不溶、アセトン-水可溶区分のうちのメタノール可溶区分であり、この区分がジフェニルメタン型構造に富むことは十分に予想されることである。

実験に使用した東海リグニン F は工業リグニンであるため、これがどのような材を起源としているかは不明である。従ってこのリグニンの蒸解前の NOP/NEP 値は明らかにし得ないが、一応ここで 0.7 と仮定すると、各区分における側鎖にジフェニルメタン型結合を有しない非縮合型単位からの NEP 収量は、

$$\text{F-2: } 0.136/0.7=0.194/C,$$

$$\text{F-3: } 0.149/0.7=0.213/C,$$

$$\text{F-4: } 0.136/0.7=0.194/C,$$

となる。従って、ジフェニルメタン型構造単位から生成した NEP 収量は、

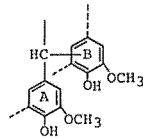
$$\text{F-2: } 0.260-0.194=0.066/C,$$

$$\text{F-3: } 0.318-0.213=0.105/C,$$

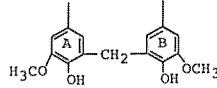
$$\text{F-4: } 0.268-0.194=0.074/C,$$

と計算され、F-2 における収量が最も低い。

クラフトリグニンにおけるジフェニルメタン型構造の存在形態は下の2種が想定される。



Type I



Type II

タイプ I からの NEP 生成は、その側鎖におけるフェノール化活性基の分布およびその芳香核縮合度に影響されるが、一方タイプ II ではその側鎖構造のみに支配される。またタイプ I は、A あるいは B 核が非縮合型の場合、非縮合型単位存在量に対する NOP 収量比を低下させるのに対し、タイプ II では A, B 両核共縮合型であるため、そのような影響はない。前述した如く、側鎖の変質度は高分子量区分程小さく、またニトロベンゼン酸化に対する F-2 における非縮合型単位の側鎖の反応性はプロトリグニン試料のそれに近似している。このことは、F-2 に存在するジフェニルメタン型構造は非縮合型芳香核が関与せず、しかも側鎖の反応性に影響を与えない型すなわちタイプ II に富むことを意味し、また側鎖の変質度が小さいことを考慮すると、F-2 におけるジフェニルメタン型構造単位からの NEP 生成比は少なくとも他の区分よりも低くはないとみなし得る。従ってこの場合、高分子量区分と低分子量区分のジフェニルメタン型構造単位からの NEP 収量における序列 (F-2 < F-3, F-4) は、そのまま存在するジフェニルメタン型結合の量に関する序列となる。また側鎖の変質度が小さいことから、F-2 で側鎖同志の縮合がより活発であったとも考え難く、結局クラフト蒸解過程における二次的縮合の程度は F-2 が最も小さいと判定される。一方、低分子量区分については、F-4 にみられるように、芳香核縮合度が低いこと、核交換法およびニトロベンゼン酸化分解両反応に対し非縮合型単位が極めて不活性であること、更にフェノール性水酸基を多く含有することを考え併せると、ジフェニルメタン型縮合構造に加えて、側鎖同志の縮合による不活性構造がかなり多く存在するとみなし得る。

以上の本研究結果から明らかなように、プロトリグニンの構造並びに蒸解過程における縮合の程度およびその形態の不均一性により、クラフトリグニンの化学構造はその分子量区分によって大きく様相を異にしている。このことはクラフトリグニンの利用を考慮する際重要となる。例えば、クラフトリグニンを化学修飾する場合、高分子量区分はフェノール性水酸基が少なく、また極めて縮合型構造に富むため、その芳香核の関与する反応を期待することはできず、むしろ側鎖における反応を主体とすべきである。また低分子量区分の側鎖は広範な化学変化を受け極めて不活性化しているが、一方その芳香核は非縮合型に富み、更に多くのフェノール性水酸基を有しており、低分子量区分ではその芳香核と求電子試薬との高い反応性が期待できよう。

謝 辞

本研究を行うにあたり、種々御助言をいただいた吉村貢教授に深謝いたします。また NMR スペクトルを測定していただいた農林水産省林業試験場山口彰博士に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Marton, J.: "Lignins", (Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H., Ed.), N.Y., Wiley-Interscience, p. 639 (1971)
- 2) Gierer, J.: Chemical Aspects of Kraft Pulping, *Wood Sci. Technol.*, **14**, 241-266 (1980)
- 3) Gierer, J.: The Chemistry of Delignification, *Holzforschung*, **36**, 43-51 (1982)
- 4) Gierer, J., Imsgard, F. and Pettersson, I.: Possible Condensation and Polymerization Reactions of Lignin Fragments during Alkaline Pulping Processes, *Appl. Polym. Symp.*, **28**, 1195-1211 (1976)
- 5) Gierer, J. and Pettersson, I.: Studies on the Condensation of Lignins in Alkaline Media. Part II., The formation of stilbene and arylcoumaran structures through neighbouring group participation reactions, *Can. J. Chem.*, **55**, 593-599 (1977)
- 6) Gierer, J. and Lindeberg, O.: Studies on the Condensation of Lignins in Alkaline Media. Part III., The formation of stilbenes, arylcoumarans and diarylmethanes on treatment of spruce wood meal with alkali and white liquor in the presence of xylenols, *Acta Chem. Scand.*, **B33**, 580-582 (1979)
- 7) Brunow, G. and Miksche, G.: Some Reactions on Lignin in Kraft and Polysulfide Pulping, *Appl. Polym. Symp.*, **28**, 1155-1168 (1976)
- 8) Araki, H., Tomimura, Y. and Terashima, N.: Radiotracer Experiments on Lignin Reactions. VI., The polymerization of lignin during pulping involving terminal hydroxymethyl group of phenylpropane side chain, *Mokuzai Gakkaishi*, **26**, 102-106 (1980)
- 9) Adler, E. and Marton, J.: Zur Kenntnis der Carbonylgruppen im Lignin. I., *Acta Chem. Scand.*, **13**, 75-96 (1959)
- 10) 船岡正光, 阿部 勲: 三弗化硼素・フェノール系におけるリグニンの反応 (第1報), MWL, ジオキサソリグニンおよびクラフトリグニンからのカテコール生成について, *木材誌*, **24**, 256-261 (1978)
- 11) Funaoka, M. and Abe, I.: The Reaction of Lignin under the Presence of Phenol and Boron Trifluoride II., The effect of methoxyl group and ethylenic double bond on the formation of catechol, *Mokuzai Gakkaishi*, **24**, 892-897 (1978)
- 12) Funaoka, M. and Abe, I.: The Reaction of Lignin under the Presence of Phenol and Boron Trifluoride III., The chemical structure of lignin required for the liberation of phenyl nucleus, *Mokuzai Gakkaishi*, **26**, 334-341 (1980)
- 13) Funaoka, M. and Abe, I.: The Reaction of Lignin under the Presence of Phenol and Boron Trifluoride IV., The structure formed by the nuclear exchange for phenol, *Mokuzai Gakkaishi*, **26**, 342-346 (1980)
- 14) 船岡正光, 阿部 勲: 三弗化硼素・フェノール系におけるリグニンの反応 (第5報), カテコール生成における三弗化硼素およびフェノールの役割, *木材誌*, **28**, 522-528 (1982)
- 15) 船岡正光, 阿部 勲: 三弗化硼素・フェノール系におけるリグニンの反応 (第6報), ジフェニルメタン構造を有しない単位の挙動, *木材誌*, **28**, 529-534 (1982)
- 16) 船岡正光, 阿部 勲: 三弗化硼素・フェノール系におけるリグニンの反応 (第7報), 不均化反応について, *木材誌*, **28**, 563-569 (1982)
- 17) 船岡正光, 阿部 勲: 三弗化硼素・フェノール系におけるリグニンの反応 (第8報), 針葉樹リグニンの分解, *木材誌*, **28**, 627-634 (1982)
- 18) 船岡正光, 阿部 勲: 三弗化硼素・フェノール系におけるリグニンの反応 (第9報), 広葉樹リグニン

- の分解, 木材誌, **28**, 635-643 (1982)
- 19) 船岡正光, 阿部 勲: 三弗化硼素・フェノール系におけるリグニンの反応 (第10報), 残渣リグニンの性状およびリグニンの分解機構, 木材誌, **28**, 705-717 (1982)
 - 20) 船岡正光, 阿部 勲: 三弗化硼素・フェノール系におけるリグニンの反応 (第11報), 工業リグニンの分解, 木材誌, **28**, 718-726 (1982)
 - 21) 船岡正光, 阿部 勲: 逐次アシドリシスにより溶出する針葉樹リグニンの分子構造, 木材誌, **29**, 781-788 (1983)
 - 22) 例えば, 佐藤武雄: “化学大辞典 No. 4”, 化学大辞典編集委員会編, 共立出版, p. 448 (1963)

Summary

Industrial kraft lignin (TOKAI Lignin F) was fractionated into three fractions (F-2, F-3 and F-4), based on the solubility to acetone, acetone-water, and methanol. The properties of each fraction were examined by nuclear exchange method and nitrobenzene oxidation.

The reactivity of side chains of non-condensed units was similar to that of MWL, in high molecular weight fraction (F-2), whereas, was very low in low molecular weight fraction (F-4). The diphenylmethane types of condensation during the pulping process were less in high molecular weight fraction (F-2), compared with low molecular weight fractions (F-3 and F-4). It was suggested that the diphenylmethane structures in high molecular weight fraction are rich in phenol-formaldehyde resin types, whereas, in low molecular weight fraction, there are also more amounts of inactive structures condensed secondary between side chains, in addition to diphenylmethane structures.