

# 三フッ化ホウ素・フェノール系における リグニンの反応に関する研究

船 岡 正 光

## STUDIES ON THE REACTION OF LIGNIN IN THE PRESENCE OF PHENOL AND BORON TRIFLUORIDE

Masamitsu FUNAOKA

### 目 次

緒 言 .....	2
第1編 序 論 .....	5
第1章 従来のリグニン分解反応 .....	5
第2章 核交換によるリグニン分解理論 .....	10
第2編 三フッ化ホウ素・フェノール系におけるリグニンモデル化合物の反応 .....	14
第1章 グアイアシル単位における3段反応 .....	15
1 側鎖のフェノール化反応 .....	15
2 フェノールとの核交換反応 .....	30
3 メトキシル基の脱メチル化反応 .....	44
4 反応におよぼす三フッ化ホウ素およびフェノールの影響 .....	52
第2章 シリングル単位における3段反応 .....	64
第3章 種々のリグニン構成単位の挙動 .....	72
1 $\beta$ -アリアルエーテル結合の反応 .....	72
2 側鎖にフェノール化活性基を有しない単位の反応 .....	75
3 縮合型単位の反応 .....	77
第4章 側鎖の不均化開裂 .....	84
第5章 結 論 .....	94
第3編 三フッ化ホウ素・フェノール系におけるリグニンの反応 .....	99
第1章 リグニンの分解挙動 .....	100
1 針葉樹リグニンの反応 .....	100
2 広葉樹リグニンの反応 .....	109
3 残渣リグニンの性状 .....	115
4 リグニンの分解機構 .....	131
第2章 工業リグニンの分解 .....	132
第3章 結 論 .....	144
第4編 総 括 .....	146

## 緒 言

リグニンはセルロース、ヘミセルロースと共に植物体を構成する主要成分であり、針葉樹、広葉樹および草本類にそれぞれ27~30%、20~24%および15~24%量含有されている。すなわち、リグニンは地球上に存在する有機物としてセルロースに次いで豊富な物質であり、再生産可能な有機資源の1つとして経済的にも極めて重要な意義を有している。しかし、木材化学工業の主流であるパルプ・紙工業は、セルロース、ヘミセルロースを対象として成立しているため、リグニンは不要な廃出物とみなされ、またリグニンは他の天然高分子物質と異なり、単純な繰返し単位を含まない複雑な重合体であるため、化学構造の解明が遅れ有効な活用法の確立が困難であった。もちろん化石資源に乏しい我国においては、クラフトパルプ工業で行われている如く、燃焼による熱源回収も積極的なリグニン利用の1つとみなし得るが、世界的な有機資源の不足が表面化されてきた今日、この種の産業発展の鍵は、更に付加価値の高いリグニン活用法の開発にかかっているといても過言ではない。

1973年の石油危機を契機として、改めて資源の有限性が再認識され、枯渇の運命にある石油にかわる代替資源の開発、省資源、省エネルギー技術が重要な問題として取り上げられている。特に、石油のほとんど全てを輸入にたよっている我国にとっては、石油への依存度を下げることが大きな課題であることは言をまたない。石油にかわる有機資源としては、近年石炭が再重要視されると共に、オイルサンド、オイルシェールなども注目されているが、これらはいずれも有限な

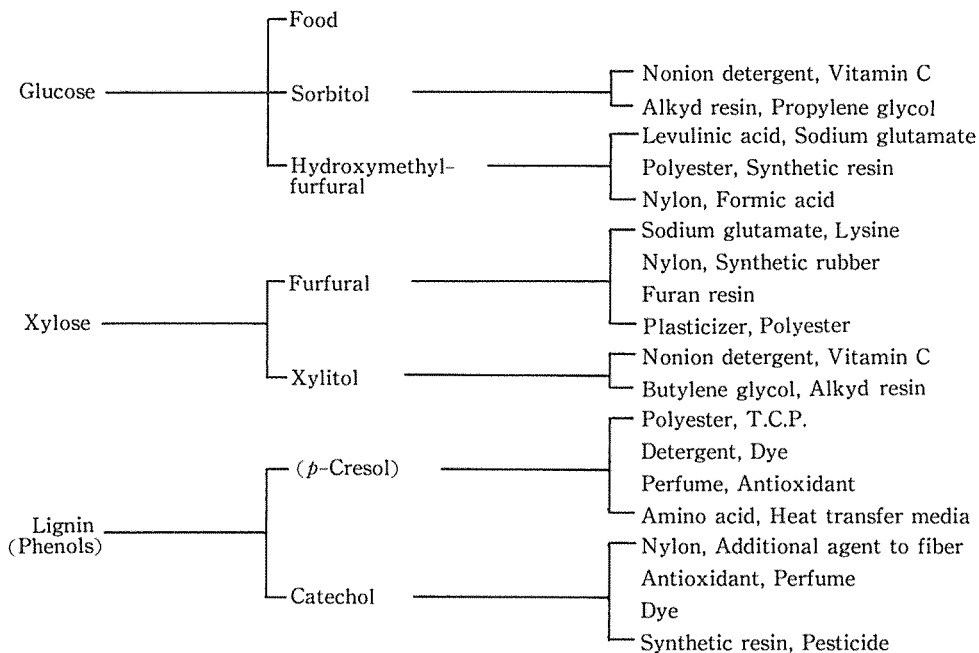


Fig. 1 Products derived from wood chemicals.<sup>1)</sup>

Table 1 1974 Production of plastics, synthetic fibers, and rubber and estimated lignocellulose raw material base required<sup>2)</sup>.

Material	Production (10 <sup>4</sup> tons)	Lignocellulose required* (10 <sup>3</sup> tons)	Material	production (10 <sup>4</sup> tons)	Lignocellulose required* (10 <sup>3</sup> tons)
Plastics					
Thermosetting resins					
Epoxies	125	355(L)	Noncellulosic	1065	3045(L)
Polyesters	455	1220(L)	Nylon	320	640(C)
Urea	420		Acrylic	1500	4020(L)
Melamine	80		Polyester	230	920(C)
Phenolic and other tar-acid resins	670	1915(L)	Olefin	3115	
Thermoplastic resins					
Polyamide	100	285(L)	Total noncellulosic fibers		
Polyethylene					
Low density	2985	11940(C)	Styrene- butadiene	1615	5700(C), 1920(L)
High density	1420	5680(C)	Butyl	180	1060(C)
Polypropylene and copolymers	1125	4500(C)	Nitrile	95	190(C)
Styrene and copolymers	2505	7445(L)	Polybutadiene	360	2120(C)
Polyvinyl chloride	2425	4225(C)	Polyisoprene	100	
Other vinyl resins	175	440(C)	Ethylene-propylene	140	825(C)
Total Plastics	12485		Neoprene and others	280	
			Total synthetic rubber	2770	
			Total plastics, noncellulosic fibers, and rubber	18370	
Synthetic fibers					
Cellulosic			Obtainable from lignocellulose	17490	58445
Rayon	410		Cellulose derived(C)		38240(C)
Acetate	190		Lignin derived(L)		20205(L)

\* Estimated from optimistic approximate yields of monomers obtainable. (C) Cellulose derived; (L) Lignin derived.

化石資源であり、将来枯渇する運命にあることは石油と同様である。従って、長期にわたって持続的に利用できる有機資源は再生産可能なバイオマス以外にはなく、そのなかでも、特に木材資源からは Fig. 1 に示すように、石油に匹敵するケミカル原料を誘導しうる可能性がある。Goldstein<sup>2)</sup>によると、1974年米国で生産された合成高分子の95%量までが木材成分から誘導可能である (Table 1)。しかし、木材をケミカル製造原料とする場合、まず主要3成分を工業的に利用可能なモノマーへと低分子化することが必須となるが、このうちセルロース、ヘミセルロースからグルコースおよびペントースを得る方法は、過去に行われた木材糖化の際、詳細に検討されており、技術的にはほぼ確立されているのに対し、不規則高分子であるリグニンの効率的な低分子化法は、現在のところ見出されていない。従って、リグニンから工業的に有用な生成物、特にその構造からみて、フェノール化合物を遊離させる新たな分解法の開発は、将来における化学工業原料としてのウッドケミカルの確立のため重要であり、またこのような分解法は、リグニン化学構造の研究手段として応用しうる可能性がある。

本研究は、複雑な分解反応を伴うことなくリグニン側鎖-芳香核間結合を特異的に開裂させ、その芳香核をモノマーとして遊離させる新たな手法を開発したものである。すなわち、通常芳香族置換反応の逆経路の反応により、リグニン芳香核をフェノールと交換、遊離させ、同時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ことを意図している。

第1編においては、従来のリグニン分解反応を総括すると共に、本研究における核交換反応の理論について論述した。第2編では、試薬として選定した三フッ化ホウ素 (以下  $\text{BF}_3$  と略記) およびフェノールの存在する系で種々のモデル化合物を処理し、多価フェノール生成に関与する各段階の反応機作を明確化すると同時に、各種リグニン構成単位の挙動を検討した。第3編では得られた知見を基に、針葉樹および広葉樹リグニンの反応を考究し、更に副生する残渣リグニンの性状をも検討して、本反応系におけるリグニンの分解機構を提案した。また、実際に工業規模で分解を行う場合に対象となる工業リグニンの分解挙動およびその適正分解条件にも検討を加えた。

リグニン構造の複雑性から考え、反応の解明にはなお考究すべき問題も残されており、また使用する試薬と得られるフェノール類との付加価値の問題等、実際に工業化するにはなお検討せねばならない問題は数多くあるが、リグニンからその芳香核のみを選択的に遊離させることを目指した本研究が、今後のリグニン研究に益することを期待している。

本研究を遂行するにあたり、懇切な御指導と御援助を賜った三重大学教授阿部勲博士、終始暖かい御助言と激励をいただいた三重大学教授吉村貢博士に衷心より謝意を表します。

論文の取りまとめにあたり、特別の御指導をいただき、御校閲を賜った東京大学教授中野準三博士に深甚な謝意を表します。また、東京大学教授善本知孝博士、東京大学教授福住俊郎博士、東京大学助教授石津敦博士および東京大学助教授臼田誠人博士には御懇篤な御教示をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

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並びに東京大学助手富田文一郎博士、実験に種々御協力いただいた三重大学農学部林産化学研究室の諸氏に深く御礼申し上げます。

なお、本論文は東京大学審査学位論文である。

## 引用文献

- 1) 木材資源利用合理化推進本部編：木材化学調査研究報告書（統編）（1960）
- 2) Goldstein, I.S. : Science, 189, 847 (1975)

## 第1編 序 論

### 第1章 従来のリグニン分解反応

リグニンの分解反応は、化学構造の解明および分解生成物の利用の両面から検討されており、現在までに数多くの方法が案出されている。しかし、大部分の方法は構造研究を意図しており、また不規則高分子であるリグニンからの生成物は複雑かつ多岐多様にわたっている。

代表的な分解反応としては、アルカリ・ニトロベンゼン酸化、過マンガン酸カリウム酸化、水素添加分解、加水分解、アンドリシス等が挙げられるが、ここでは、基礎および応用の両面から研究がなされている酸化および還元手法に焦点をしばって論述する。

#### 1 酸化分解

リグニンの酸化分解は、その分解度に応じて、(A)芳香族カルボニルおよびカルボン酸を生成する、(B)芳香環の開裂を伴う、(C)特殊な基のみに限定される、の3種に大別される。これらのうち、(A)に属するアルカリ・ニトロベンゼン酸化、アルカリ・空気酸化、アルカリ金属酸化物酸化および過マンガン酸カリウム酸化は、以前リグニンの芳香族性立証に大きく貢献したものであり、また現在ではパルプ廃液からのバニリン製造に関して重要である。

##### 1.1 アルカリ・ニトロベンゼン酸化

リグニンをアルカリ・ニトロベンゼン酸化すると、主生成物としてバニリンが生成する。この方法は Freudenberg<sup>1)</sup>によって見出され、その後 Freudenberg と Lautsch<sup>2)</sup>によって詳細に研究された。

通常、反応はステンレス製オートクレーブ中にリグニン、2 N水酸化ナトリウム溶液およびニトロベンゼンを封入し、170~180℃で2~2.5時間処理することによって行われ、針葉樹リグニンからは主としてバニリン、広葉樹リグニンからはバニリンとシリングアルデヒド、また草本植物のリグニンからはバニリン、シリングアルデヒドに加えて *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドが生成

Table 1-1 Nitrobenzene oxidation products from spruce wood.

Compound	Yield (%)
Vanillin	27.5
<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde	0.25
Syringaldehyde	0.06
5-Formylvanillin	0.23
Dehydrodivanillin	0.80
Vanillic acid	4.8
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	—
Syringic acid	0.02
5-Formylvanillic acid	0.1
5-Carboxyvanillin	1.2
Dehydrodivanillic acid	0.03
Guaiacol	—
Acetoguaiacone	0.05

する (Table 1-1<sup>3)</sup>)。これら各種アルデヒド類の量は、試料の起源およびその構造によって決定されるため、この分解反応はリグニン構造の研究手段として広く用いられている。

反応機構はまだ完全には確立されていないが、まずアルキルアリールエーテル結合のアルカリ加水分解によりフェノール性水酸基が遊離し、その後2電子転移によりキノンメチド中間体を経てアルデヒド類が生成するとされている (Fig. 1-1)。従って、遊離のフェノール性水酸基を有しない単位は、キノンメチド中間体を形成し得ないため分解に対し極めて抵抗性が大いだが、 $\alpha$ -カルボニル基が存在する場合には主と

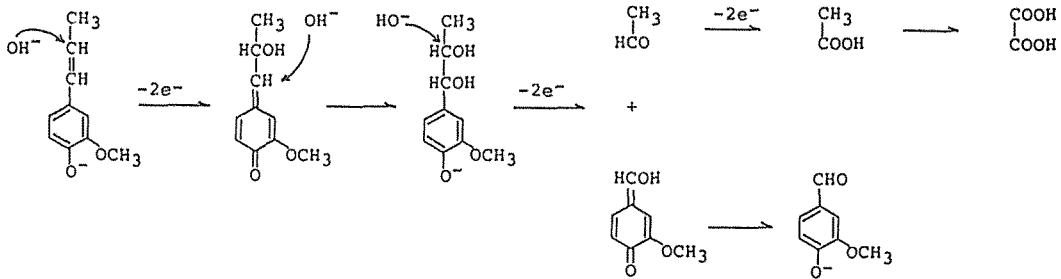


Fig. 1-1 Mechanism of nitrobenzene oxidation of isoeugenol.

Table 1-2 Effect of *p*-hydroxyl group on alkaline nitrobenzene oxidation.

Side chains	Yield of aromatic aldehydes and acids with different nuclei					
	Phenyl		Guaiacyl		3,4-Dimethoxyphenyl	
	Aldehydes %	Acids %	Aldehydes %	Acids %	Aldehydes %	Acids %
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0	0	6	0	—	—
-CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	0	1	—	—	0	8
-CH(SO <sub>3</sub> H)-CO-CH <sub>3</sub>	0	trace	45	trace	0	trace
-CO-CH(SO <sub>3</sub> H)-CH <sub>3</sub>	0	52	31	5	0	31
-CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> H)	0	13	—	—	0	46
-CH=CH-CH <sub>3</sub>	0	2	89	0	0	0
-CH=CH-CO <sub>2</sub> H	0	0	60	10	—	—
-CH=CH-CHO	0.5	86	86	4	—	—
-CH(SO <sub>3</sub> H)-CH <sub>2</sub> CHO	1	81	—	—	—	—
-CH=CH-CO-CH <sub>3</sub>	trace	40	—	—	—	—
-CH(OH)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0	44	—	—	—	—
-CO-CH(OH)-CH <sub>3</sub>	—	—	26	19	—	—

して芳香族酸が生成する (Table 1-2<sup>4)</sup>)。

側鎖構造と生成物収量との関係については、Leopold<sup>5-8)</sup>とPew<sup>9)</sup>が詳細に検討しており、側鎖にベンジルアルコール基あるいは $\alpha, \beta$ -二重結合を有するグアイアシル単位からは高収率 (75~90%) でバニリンが生成するが、 $\alpha$ -カルボニル基が存在する場合、バニリン収率は低く、バニリン酸が増加する。また、 $\alpha$ -エーテル構造もバニリン収率を低下させる。C<sub>5</sub>位 C-C 結合を有する単位あるいは側鎖 $\alpha$ 位に芳香核を有する単位は極めて分解抵抗性が大きい。

### 1.2 金属酸化物による酸化

銅、水銀あるいは銀の酸化物のアルカリ溶液でリグニンを処理すると、アルカリ・ニトロベンゼン酸化分解と同様、芳香族アルデヒドあるいはカルボン酸が生成する。アルデヒドおよび酸の生成比は金属酸化物の酸化能に依存しており、最も酸化力の大きい銀酸化物では主として酸が、また酸化力の弱い銅酸化物では主にアルデヒドが、更にその中間の酸化能を有する水銀酸化物を用いると、アルデヒドおよび酸の混合物が生成する。酸化生成物はアルカリ・ニトロベンゼン酸化の場合とよく類似しているが、アルカリ・ニトロベンゼン酸化が2電子転移反応であるのに対し、金属酸化物は1電子転移酸化剤とされており、また酸化の第1段階は、共鳴安定化したフリーラジカルの生成であると考えられている<sup>11)</sup>。

上記3種の金属酸化物のなかでは、銅酸化物を用いた反応が Pearl 等<sup>12-17)</sup>により最も広範に検討されており、生成物としては、アルカリ・ニトロベンゼン酸化によって得られる化合物以外に、新たに4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメトキシナールコン (0.08%)、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメトキシベンジル (0.1%)、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメトキシベンゾフェノン (0.1%) などが確認されている。また、アルカリ・ニトロベンゼン酸化と比較し、アセトグアイアコンとバニリン酸の収量がやや高い<sup>18,19)</sup>。

銅酸化物はニトロベンゼンより緩和な酸化剤であり、より選択的にリグニンを分解するのみならず、酸化生成物の単離同定の際、ニトロベンゼンのように反応系に酸化剤自身からの副生成物が混在しないため、リグニン構造研究の手段としてニトロベンゼンより優れているといわれている<sup>19)</sup>。更に、水酸化銅の90~95%は再使用可能なため、工業的なバニリン製造における酸化剤としても有望である。

### 1.3 アルカリ・空気酸化

アルカリ溶液中、酸素によってリグニンは容易に酸化される。例えば、200℃、酸素圧55 atmで16時間塩酸リグニンを処理すると、広範な酸化反応が生じ、主に酢酸、蟻酸、ベンゼンペンタカルボン酸が生成する<sup>20,21)</sup>。一方、Lautsch 等<sup>22)</sup>は緩和な温度、圧力の下での空気酸化により、スプルス木粉および亜硫酸パルプ廃液から約10%収率でバニリンが生成することを見出し、現在、この方法に基づいてリグニンスルホン酸から工業的にバニリンが製造されている。

リグニンのアルカリ・空気酸化によるバニリン生成機構は、基本的には金属酸化物を用いた反応と類似しているが、反応はかなり複雑であり、リグニン芳香核は、バニリンのみならず *o*-および

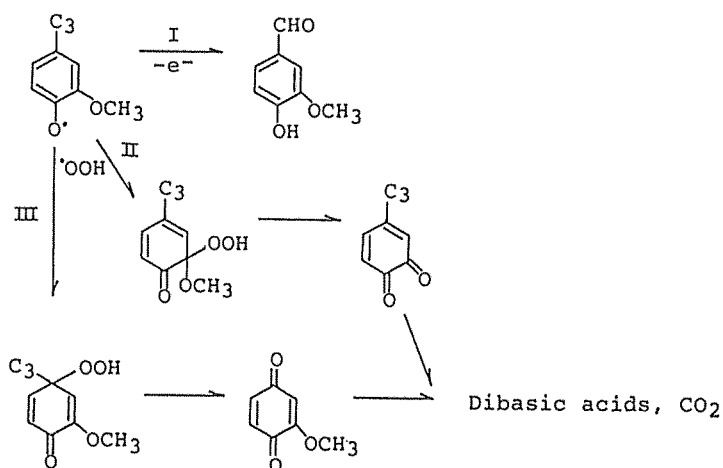


Fig. 1-2 Decomposition of lignin by alkaline oxygen oxidation.

び *p*-キノン構造を経て二塩基酸や炭酸ガスにまで分解される (Fig. 1-2)。

#### 1.4 過マンガン酸カリウム酸化

メチル化試料の過マンガン酸カリウム酸化は, Freudenberg 等<sup>24~26)</sup>によって初めて行われ, スプルース木粉からリグニンに対し4.9%のペラトルム酸および0.9%のイソヘミピン酸の生成が確認された。メチル化前に木粉をアル

カリ処理 (70% KOH, 170°C) すると, ペラトルム酸は7.8%に, イソヘミピン酸は3.4%に増加し, 更に微量のデヒドロジペラトルム酸も検出された。Richtzenhain<sup>27~29)</sup>は種々の単離リグニンの反応を詳細に検討し, リグニンスルホン酸, 塩酸リグニン, アルコールリグニンからの分解生成物として, 新たにメタヘミピン酸とメトキシ酢酸を確認している。

これらの諸結果は, リグニン単位間の結合型に重要な示唆を与えるものであり, アルカリ溶液中での酸化反応と共に本法は初期のリグニン研究に大きな発展をもたらした。特に, リグニン芳香核における縮合型の存在が直接に証明された意義は大きい。

過マンガン酸カリウム酸化は芳香環をも開裂させるため, 従来生成物収量が極めて低いという欠点を有していたが, 近年, Miksche 等<sup>30,31)</sup>により収量を増大させる新たな改良法が提案されている。

## 2 還元分解

リグニンの還元分解としては, 水素添加分解, 液体アンモニア中金属ナトリウムによる分解, チオ酢酸を用いた分解等が代表的であるが, このうち水素添加分解は, 化学構造の解明および生成物の利用の両面から最も広範に研究されており, 以前には, この分解によりフェニルプロパン誘導体が得られるところから, リグニンの基本骨格が C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>構造であることが確立された。また近年, 化石資源の枯渇に伴う天然有機資源の有効利用の観点から, この分野の研究は再び活発化しつつある。

リグニンの水素添加分解は, 触媒を用いた接触的水素化と水素発生体による水素化の2つに大別できる。

Harris 等<sup>32,33)</sup>はアスペンメタノールリグニンを銅-クロム酸化物触媒により250°Cで水素化し,



4-*n*-プロピルシクロヘキサノール, 4-*n*-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジオール, 3-(4-オキシシクロヘキシル)-1-プロパノールなどのプロピルシクロヘキサン系化合物約44%, メタノール28%を得た。八浜等<sup>34-36)</sup>は, 種々のリグニンをニッケル触媒により水素化し, 4-*n*-プロピルグアイアコール, 4-オキシ-3,5-ジメトキシ-1-*n*-プロピルベンゼンおよび *p*-*n*-プロピルフェノールを単離, 確認した。彼等はこの結果から, 針葉樹リグニンはグアイアシルプロパン, 広葉樹リグニンはグアイアシルおよびシリングルプロパンの両者, 草本植物のリグニンはこの両者の他に更に *p*-ヒドロキシフェニル核を有する C<sub>9</sub>単位から構成されていると結論した。Pepper 等<sup>37)</sup>はアスペン材をラネーニッケル触媒下, 150~200°Cで水素化し, リグニンに対し55%の C<sub>9</sub>誘導体を主体とするフェノール性物質を得ている。Nahum<sup>38)</sup>はスプルース材をコバルトカーボニル触媒下, 170°Cで水素化し, リグニンに対し約2%収量の4,4'-ジプロピル-6,6'-ビグアイアコールを単離, 確認した。工業化の目的で行われた研究としては, 古くには, Fierz-David<sup>39)</sup>がニッケル触媒を用い240~450°Cで塩酸リグニン500gを水素化し, タール89gを得た。このうち39gがフェノール類である。Harris 等<sup>40)</sup>はアルカリリグニンの工業製品 (Meadol) を銅-クロム酸化物およびヨウ化錫系あるいは硫化錫系触媒を用いて連続的に水素添加し, 銅-クロム酸化物触媒では325°C, 硫化錫触媒では400°Cでいずれも炭化水素, メタノール, ケトン, 還状アルコールおよびフェノール類から成る70%の蒸留可能物質を得ている。鹿島等<sup>41,42)</sup>は触媒として酸化鉄を用い, 400~450°C, 0.5~1時間塩酸法加水分解リグニンおよび亜硫酸パルプ排液を水素化し, 軽質油33.6%, 重質油23.3%を得た。榎原等<sup>43-45)</sup>は金属カルボニル触媒により, 360~400°C, 30~150分加水分解リグニンを水素化し, 23~36%収量で蒸留可能なフェノール類を得ると共に, 更に流通系装置による実験<sup>46)</sup>をも行っている。また, 生成物を PPC, GC 等によって精査し, フェノール物質にはグアイアコール, フェノール, *o*-クレゾール, *p*-クレゾール, *m*-クレゾール, *o*-エチルフェノール, *m*-エチルフェノール, *p*-エチルフェノール, *p*-プロピルフェノール, *p*-プロピルグアイアコール, 2,4-キシレノール, 3,4-キシレノール, カテコール, メチルカテコール, エチルカテコール, プロピルカテコール等が含まれることを明らかにした。

一方, 発生期の水素を用いた水素化としては,

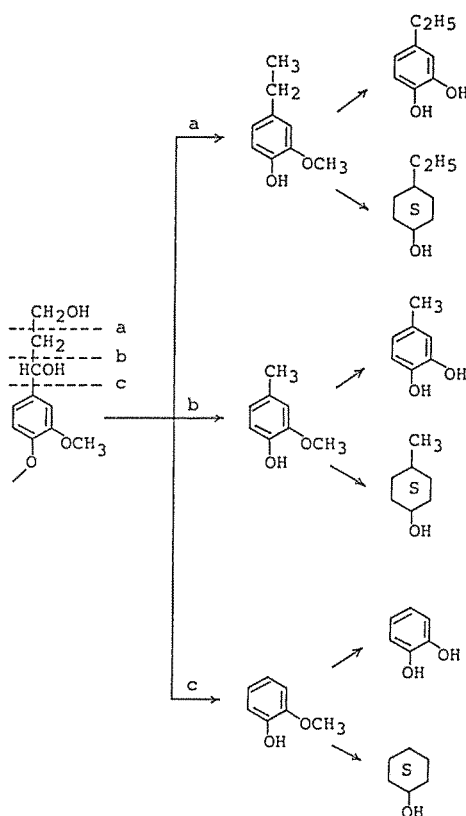


Fig. 1-3 Mechanism of hydrogenolysis of lignin.

Lautsch 等<sup>47)</sup>が塩酸リグニンをエタノール、水および水酸化ナトリウムと共に350°Cで6時間加熱することにより中性油から成る分解物をリグニンに対し77%収量で得ており、また榎原等<sup>48)</sup>は加水分解リグニンおよび亜硫酸パルプ排液をエタノール、水酸化ナトリウムと共に300~350°C、2~10時間反応させ、約80%収量で油状生成物を取得している。この方法は水素ガスを必要としないため、工業規模で分解を行う場合、経済的に有利であるように思われる。

リグニンの水素添加分解機構は極めて複雑であり、現在なお明確にし得ないが、次のような経路 (Fig. 1-3) で反応が進行すると考えられている<sup>33,49)</sup>。まず、リグニン中のエーテル結合が開裂して各単位は水素添加分解されやすい構造となり、これらは主としてクラッキングによって a, b, c いずれかの個所で切断されて各種ラジカルが生成し、これらが直ちに水素化されてメタノール、エタノールおよび各種グアイアコール誘導体となる。しかし、触媒の種類あるいは反応条件によっては、更に脱メチル、脱メトキシルと共に芳香核の水素化が生じ、最終的にはシクロヘキサノール誘導体へと導かれる。また、エーテル結合の開裂後、まず芳香核が水素化により飽和されると、側鎖が安定化され、その切断は困難となる。

## 第2章 核交換によるリグニン分解理論

工業原料となりうるケミカルス取得を意図してリグニンを分解する場合、まず生成物は単純でなければならず、更に付加価値が高く用途が広いことも必要である。しかし、前章に示した従来の分解手法は、いずれもリグニンの基本構成単位あるいは芳香核構造には数多くの重要な知見を提供したが、工業的手法としてみた場合、その分解生成物が極めて複雑である。これは従来の方法がいずれもある特定の結合型のみを特異的に開裂させるものではなく、広範な分解反応を引き起こすことに起因しており、例えば水素添加分解は高温高圧下でクラッキングと水素化によりリグニンを低分子化させるため、不規則高分子であるリグニンから多岐多様の生成物が遊離することは当然の結果といえる。

従来より、リグニンは化学構造が複雑であるため、工業原料として不適當と考えられてきた。しかし、構造の複雑性は主として側鎖の結合様式の多様性に起因しており、芳香核構造にのみ着目すると比較的単純である。例えば、針葉樹リグニンはグアイアシル核のみから構成されている3次元高分子とみなし得る。従って、リグニンから工業原料となり得るフェノール成分を取得するには、複雑な側鎖の分解反応を伴うことなく側鎖-芳香核間結合のみを特異的に開裂させることが最も得策である。

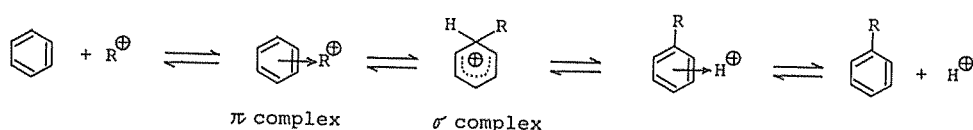


Fig. 1-4 Mechanism of aromatic substitution reaction.

通常、芳香族置換反応、特にアルキル化反応は、Fig. 1-4 の如くアルキルカチオンとの  $\pi$  錯体および  $\sigma$  錯体、更にプロトンとの  $\pi$  錯体を経て進行するとされている<sup>50</sup>。しかし、これら各段階はいずれも可逆反応であるため、適当な条件下で逆経路の反応を優先的に生じさせれば、結果として芳香核の脱アルキル化が生ずることになる。もちろん、逆経路の反応はアルキルカチオンの生成を伴うため、アルキル化反応と比較し、当然より苛酷な条件を必要とすることが予想されるが、カチオンが局在化せず共鳴安定化される場合、例えばジフェニルメタン構造では解裂エネルギーが小さくなり、比較的緩和な条件で脱アルキル化が進行するであろうと考えられる (Fig. 1-5)。

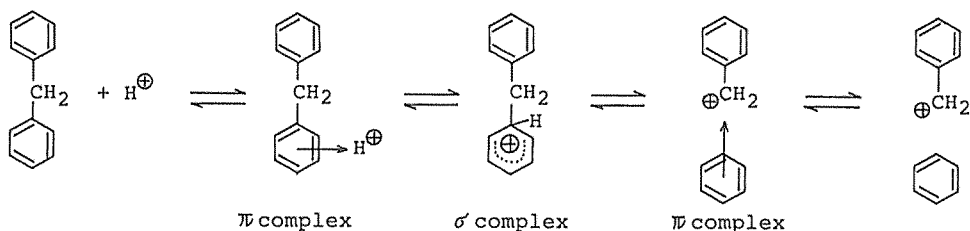


Fig. 1-5 Cleavage of C-C linkage by reverse route of aromatic substitution.

このようなジフェニルメタン構造における脱アルキル化の可能性は、次の実験事実によって支持される。すなわち、Radziewanowski<sup>51)</sup>はアルキルベンゼン誘導体とみなせるジフェニルメタン誘導体と塩化アルミニウムの反応を検討した際、生成物としてベンゼンおよび少量のアントラセンを確認し、小田等<sup>52)</sup>はジフェニルメタンに塩化アルミニウムを加えると、常温で直ちに液は赤色に変化し、次第に粘調かつ種々の溶媒に難溶となることを認め、重合反応によってベンジルベンゼンの高度重合体より成ると推定される樹脂状物質の生成を指摘している。また、柘植等<sup>53,54)</sup>も同様に、ジフェニルメタン誘導体は塩化アルミニウムの存在下、室温で分解し、多量の樹脂状物質と共に、ベンゼン、アルキルベンゼンあるいはアルキルジフェニルメタン等が生ずることを報告している。一方、触媒としてブレンステッド酸を用いた例では、堀内<sup>55)</sup>が可溶可融性のノボラックに不揮発性強酸を加えて加熱すると、分子の再編成が生じ遂にはゲル化することを指摘している。

しかし、これらの実験例から明らかのように、芳香核のアルキル化および脱アルキル化は互いに可逆反応の関係にあるため、脱アルキル化によって生じたカチオンが芳香核と再結合することは避けることができず、結果として分子は複雑に重縮合することになるが、

反応の際、系に反応分子を構成する芳香核と類似した反応性を有する他の芳香族化合物を大過剰添加しておく、生じたカチオンは反応分子あるいはそれから遊離した芳香核と結合するより

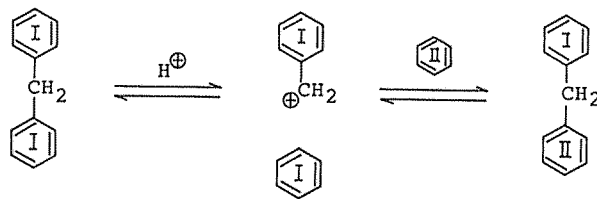


Fig. 1-6 Liberation of the phenyl nucleus constituting diphenylmethane structure by nuclear exchange reaction.

も系中の他の芳香核によって安定化される確率は大きくなり (Fig. 1-6), この場合、解裂した芳香核はモノマーとして系中に遊離することになる。事実、柘植等<sup>54)</sup>はジフェニルメタン誘導体と塩化アルミニウムの反応を大過剰の他の芳香族化合物中で行った場合には、樹脂状物質の生成が極端に減少することを認め、また堀内<sup>55)</sup>は、ジフェニルメタン構造の集合体とみなし得るフェノール樹脂硬化物を *o*-トルエンスルホン酸および大過剰のフェノール中で加熱すると、時間と共に樹脂の分子量は低下し、最終的には2核体にまで至ることを報告している。

本研究は以上の観点から、大過剰の芳香族化合物中における逆芳香族置換反応によってリグニン側鎖-芳香核間結合を特異的に開裂させることを試みたものである。これは、事実上、ジフェニルメタン構造における芳香核の交換とみなし得るため、以下核交換反応 (Nuclear exchange reaction) と呼ぶことにする。

ここで核交換反応をリグニンに適用する場合、フェニルプロパン単位の集合体であるリグニン中には芳香核の開裂によって生ずる  $\alpha$  位カルボニウムイオンを安定化し得る構造がほとんど存在しないため、核交換反応に先立って、まずリグニン側鎖特に  $\alpha$  位へ芳香族化合物を導入することにより、ジフェニルメタン構造を形成させることが必要である。また、本研究では、工業的なリグニンからのケミカルス製造法として応用し得る反応の開発を意図し、反応系の設定に際しては、リグニン芳香核のメトキシル基を脱メチル化すること、更に反応操作を簡便化する観点から、個々の反応 (ジフェニルメタン構造の形成、核交換、脱メチル化) をそれぞれ異なった反応系で行うのではなく、単一反応系での1段処理によって、リグニン芳香核を最終的に多価フェノールへと誘導することを考慮することにした。

反応に用いる芳香族化合物としては、リグニン側鎖に存在する種々の官能基との反応性に富むこと、リグニン芳香核と類似した反応性を有すること、更にリグニン完全利用の観点から、反応後残存するリグニンを再利用率可能な方向へ誘導することも重要となる。リグニン側鎖官能基と芳香族化合物との反応としては、亜硫酸蒸解における樹脂障害とも関連して、フェノール化合物との反応が古くから研究されており、リグニン側鎖  $\alpha$  位が主な反応サイトとされている<sup>56)</sup>。また、リグニン芳香核はフェノール性を有しているため、反応残渣リグニンはフェノール性を高める方向へ誘導することが妥当と考えられることなどを考慮すると、芳香族化合物としてはフェノール化合物が適しており、中でも最も構造の単純なフェノールが最適であろうと考えた。従って、触媒としてはリグニンのフェノール化反応を効率よく進行させる物質が必要となる。従来、リグニンのフェノール化反応は主として塩酸触媒下で行われてきたが、著者等<sup>57)</sup>はルイス酸である  $\text{BF}_3$  を用いると、塩酸よりも緩和な条件下で効率よく反応が進行することを認めた。 $\text{BF}_3$  はその分子構造より明らかなように、4電子対を完成するため更に2個の電子を中心原子が要求するので強力な電子の受容体であり、触媒作用はこの求電子特性に基づいている。更に、 $\text{BF}_3$  は塩化アルミニウム等と比較し、ガス体であり原子容が小さいという特徴を有しているため、均一系、不均一系いずれの場合にも反応を円滑に触媒するとされている<sup>58)</sup>。従って、 $\text{BF}_3$  は単にフェノール化反応のみ

ならず核交換反応をも触媒し、更にメトキシル基酸素原子への配位によってその脱メチル化を促進するであろうことが十分に期待される。

以上の観点から、本研究では、芳香族化合物としてフェノール、触媒として  $\text{BF}_3$  を選定し、これらの存在する系での単一処理によってリグニン側鎖のフェノール化、フェノールとの核交換およびメトキシル基の脱メチル化反応を同時に進行せしめ、リグニンからその芳香核を選択的に遊離させると共に、更に多価フェノールへと誘導することを試みた。

なお、本法の主反応はリグニンのフェノール化反応であるため、反応に際しては、著者等のフェノール化実験<sup>57)</sup>を参考にして以下の配合比で標準分解試薬(以下、標準試薬と略記)を調製し、液比は常に 1 : 35 として使用した。ここでキシレンを用いたのは、室温では固体であるフェノールを溶解させ、その取扱いを容易にするためである。

#### 標準分解試薬 (Standard P- $\text{BF}_3$ reagent)

フェノール19部および  $\text{BF}_3 \cdot \text{フェノール錯化合物} (\text{BF}_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$  3部をキシレン10部に溶解させ、外気と遮断して保存した。

試薬中の  $\text{BF}_3$  あるいはフェノール量を変化させた条件における試験に際しては、液比が常に 1 : 35 となるようキシレン量を調節した。

## 引用文献

- 1) Freudenberg, K. : Z. Angew. Chem., **52**, 362 (1939)
- 2) Freudenberg, K. and Lautsch, W. : Naturwiss., **27**, 227 (1939)
- 3) Leopold, B. : Acta Chem. Scand., **6**, 38 (1952)
- 4) Chang, H.-M. and Allan, G. G. : "Lignins" (Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H., Ed.) p.434 (1971) Wiley-Interscience, N. Y.
- 5) Leopold, B. and Malmström, I. L. : Acta Chem. Scand., **5**, 936 (1951)
- 6) Leopold, B. : Acta Chem. Scand., **5**, 1393 (1951)
- 7) Leopold, B. : Acta Chem. Scand., **6**, 55 (1952)
- 8) Leopold, B. : Svensk Papperstidn., **55**, 816 (1952)
- 9) Pew, J. C. : J. Am. Chem. Soc., **77**, 2831 (1955)
- 10) Chang, H.-M. and Allan, G. G. : "Lignins" (Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H., Ed.) p.444 (1971) Wiley-Interscience, N. Y.
- 11) Kratzl, K., Gratzl, L. J. and Claus, P. : Advan. Chem. Ser., **59**, 157 (1966)
- 12) Pearl, I. A. : J. Am. Chem. Soc., **64**, 1429 (1942)
- 13) Pearl, I. A. and Dickey, E. E. : J. Am. Chem. Soc., **74**, 614 (1952)
- 14) Pearl, I. A. and Beyer, D. L. : J. Am. Chem. Soc., **76**, 6106 (1954)
- 15) Pearl, I. A. and Beyer, D. L. : Tappi, **39**, 171 (1956)
- 16) Pearl, I. A. and Beyer, D. L. : J. Am. Chem. Soc., **76**, 2224 (1954)
- 17) Pearl, I. A. : J. Am. Chem. Soc., **78**, 5672 (1956)
- 18) Pearl, I. A. and Beyer, D. L. : Tappi, **33**, 544 (1950)
- 19) Pepper, J. M., Casselman, B. W. and Karapally, J. C. : Can. J. Chem., **45**, 3009 (1967)
- 20) Fisher, F., Schrader, H. and Friedrich, A. : Kenntnis Kohle, **6**, 1 (1921)
- 21) Fisher, F., Schrader, H. and Treibs, W. : Kenntnis Kohle, **5**, 221 (1920)

- 22) Lautsch, W., Plankenhorn, E. and Klink, F. : Z. Angew. Chem., **53**, 450 (1940)
- 23) Chang, H.-M. and Allan, G. G. : "Lignins" (Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H., Ed.) p. 449 (1971) Wiley-Interscience, N. Y.
- 24) Freudenberg, K., Knopf, E. and Klink, F. : Ber., **69**, 1415 (1936)
- 25) Freudenberg, K., Meister, M. and Flickinger, E. : Ber., **70**, 500 (1937)
- 26) Freudenberg, K., Engler, K., Flickinger, E., Sobek, A. and Klink, F. : Ber., **71**, 1810 (1938)
- 27) Richtzenhain, H. : Acta Chem. Scand., **4**, 206, 589 (1950)
- 28) Richtzenhain, H. : Chem. Ber., **83**, 488 (1950)
- 29) Richtzenhain, H. : Svensk Papperstidn., **53**, 644 (1950)
- 30) Larsson, S. and Miksche, G. E. : Acta Chem. Scand., **21**, 1970 (1967)
- 31) Erickson, M., Larsson, S. and Miksche, G. E. : Acta Chem. Scand., **27**, 127 (1973)
- 32) Harris, E. E., Ianni, I. D. and Adkins, H. : J. Am. Chem. Soc., **60**, 1467 (1938)
- 33) Adkins, H. and Harris, E. E. : Paper Trade J., **107**, 38 (1938)
- 34) 八浜義和, 上代 昌, 梅津正雄 : 工化誌, **43**, 280 (1940)
- 35) 八浜義和, 上代 昌 : 工化誌, **44**, 773, 775 (1941)
- 36) 八浜義和, 上代 昌 : 工化誌, **46**, 132 (1943)
- 37) Pepper, J. M. and Steck, W. : Can. J. Chem., **41**, 2867 (1963)
- 38) Nahum, L. : Ind. Eng. Chem., **4**, 71 (1965)
- 39) Fierz-David, H. E. and Haunning, M. : Helv., **8**, 900 (1925)
- 40) Harris, E. E., Saeman, J. F. and Bergström, C. B. : Ind. Eng. Chem., **41**, 2063 (1949)
- 41) 鹿島 寛, 長田 武 : 工化誌, **64**, 916, 919 (1961)
- 42) 大島幹義, 鹿島 寛 : FAO 木材化学東京会議報告書, p.261 (1960)
- 43) 榑原 彰, 阿部 勲, 荒木 正 : 林試研報, No. 151, 137 (1963)
- 44) 榑原 彰, 尾田勝夫, 久保田実 : 林試研報, No. 166, 159 (1964)
- 45) 榑原 彰, 田中治郎, 古屋信子 : 木材誌, **12**, 245 (1966)
- 46) 宮崎 信, 尾田勝夫, 石原達夫, 田中治郎, 古屋信子, 山口 彰, 高橋 敏, 広居忠量, 志水一允, 榑原 彰 : 林試研報, No. 195, 57 (1966)
- 47) Lautsch, W. and Piazzolo, G. : Ber., **76**, 487 (1943)
- 48) 榑原 彰, 荒木 正, 高橋 敏 : 林試研報, No. 93, 113, 123 (1957)
- 49) Cooke, L. M., McCarthy, J. L. and Hibbert, H. : J. Am. Chem. Soc., **63**, 3056 (1941)
- 50) 谷口 博 : 講座有機反応機構 7 "芳香族とその反応" p.148 (1966) 東京化学同人
- 51) Radziewanowski, C. : Ber., **27**, 3235 (1894)
- 52) 小田良平, 小方芳郎 : 工化誌, **44**, 961 (1941)
- 53) 柘植乙彦, 田代昌士 : コールタール, **14**, 513 (1962)
- 54) Tsuge, O. and Tashiro, M. : Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 184 (1965)
- 55) 堀内 光 : 大阪市立工業研究所報告, 第38回 (1964)
- 56) 石川久雄 : 愛媛大学紀要第6部農学, **4**, (1), 1 (1958)
- 57) 船岡正光, 阿部 勲, 吉村 貢 : 木材誌, **23**, 571 (1977)
- 58) 大坂太一郎 : 化学工業, **15**, 842 (1964)

## 第2編 ミフツ化ホウ素・フェノール系における リグニンモデル化合物の反応

本研究は第1編で論じた如く、3段反応(側鎖のフェノール化、フェノールとの核交換およびメトキシル基の脱メチル化)によってリグニンからその芳香核のみを遊離させ、最終的に多価フェノールへと誘導することを意図しているが、そのためには構造の複雑な3次元網状構造を有する

リグニン内部において、いかに効率よく反応を進行させるかということが最も重要になる。更に、リグニンには側鎖  $\alpha$  位にフェノール化活性基を有しない単位や縮合型芳香核等、種々の化学構造が混在するため、適正な分解条件の設定および分解機構の正確な把握のためには、まず本反応系における各種リグニン構成単位の挙動を明確にしなければならない。

ここでは数種の針葉樹および広葉樹リグニンモデル化合物を用い、多価フェノール生成に関与する3段階反応の機作を明確化すると共に、各種リグニン構造の挙動に検討を加えた。

## 第1章 グアイアシル単位における3段階反応

### 1 側鎖のフェノール化反応

リグニンとフェノール類との反応に関する研究は、スルホン化反応と同様古くから行われていたが、1950年代に松材中のフェノール成分であるピノシルビン系の化合物が亜硫酸蒸解を阻害することが明らかとなつてから、更に重要視されるに至つた。Wacek 等<sup>1,2)</sup>はフェノール化リグニンにおけるフェノールの結合様式について、フェノール化リグニンの酸化分解生成物として少量のサリチル酸が得られたことから、結合フェノールの一部はその *o*-位でリグニンと核結合していると結論している。その後、石川<sup>3)</sup>はフェノール化リグニンを酸化分解した場合、サリチル酸の生成量は少ないが未処理試料の6~7倍量の *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドが生成することを認め、結合フェノールの大部分は *p*-位でリグニンと結合し、一部が *o*-位で結合していると結論した。また、小林等<sup>4)</sup>は赤外線吸収スペクトルにより、同様にフェノールの反応位置は *o*-位および *p*-位であることを示している。一方、リグニン側の反応位置についての研究は比較的少なく、またリグニン化学構造が複雑であるため現在なお不明の点が多いが、Kratzl 等<sup>5)</sup>は放射性同位元素で標識した  $\alpha$ - $C^{14}$ -コニフェリンを生木に注入して得たスプルーース木粉をフェノール化し、その酸化分解生成物として放射性を有するバニリン、バニリン酸、サリチル酸、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドが得られたことより、リグニンとフェノールはC-C結合すると共にリグニン側の反応位置が側鎖  $\alpha$  位であることを示している。石川<sup>3)</sup>は、リグニンスルホン酸をフェノール化するとほぼ定量的にスルホン基は脱離してフェノール化リグニンが生成されるのに対し、フェノール化リグニンをスルホン化することは難しいことから、フェノール化に与かるリグニン側の活性基はスルホン化活性基AおよびBであるとしている (Fig. 2-1)。

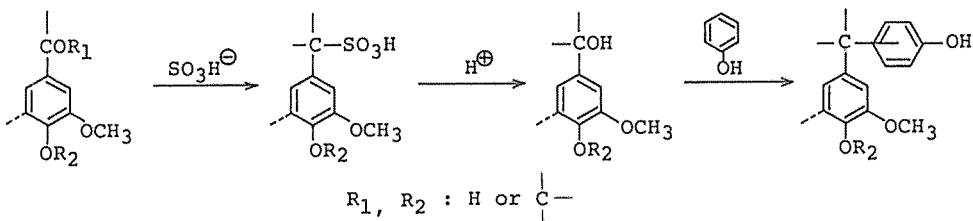


Fig. 2-1 Phenolation of lignosulfonate.

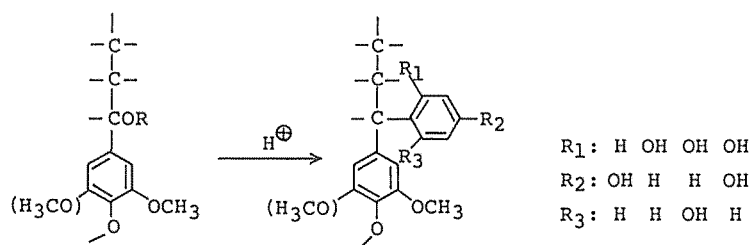


Fig. 2-2 Phenolation of lignin.

以上の事実を総括すると、Fig. 2-2 に示す如く、リグニンのフェノール化によって、フェノール化合物は水酸基あるいはエーテル結合を有するリグニン側鎖  $\alpha$  位に、フェノール性水酸基に対し  $o$ -位あるいは  $p$ -位で核結合することになる。すなわち、リグニン分子中におけるフェノール化活性基の数は、主としてベンジルアルコールおよびベンジルエーテルの合計値で表され、MWL で約0.66/ $\text{OCH}_3$ 、クラフトリグニンで約0.17/ $\text{OCH}_3$ と算出される<sup>9)</sup>。

しかし、小林等<sup>7)</sup>はクラフトリグニンを塩酸触媒下でフェノール化した場合、130℃、9時間の条件で約0.43/ $\text{OCH}_3$ のフェノールが結合することを報告しており、また戴等<sup>8)</sup>もクラフトリグニンには約40%すなわち約0.93/ $\text{OCH}_3$ のフェノールが結合するとしている。この両者の相違は、処理条件の違いにより反応過程で新たに生成するフェノール化活性基量に差が生じたためといえるが、いずれにしてもクラフトリグニン中に導入されるフェノール量は上記フェノール化活性基量を大きく上まわっており、この事実はリグニン中のフェノール化活性基をベンジルアルコールおよびエーテルとする従来の結果からは説明できない。更に、著者等も塩酸および  $\text{BF}_3$  を触媒としてクラフトリグニンのフェノール化反応を検討した際、 $\text{BF}_3$ 触媒下においては塩酸触媒よりも緩和な条件でより多くのフェノールがリグニンに導入されることを認めており<sup>9)</sup>、リグニン分子中にベンジルアルコールおよびエーテル以外にもフェノールに対する活性基が存在することは明らかである。

そこで、1.1では本研究において触媒として選定した  $\text{BF}_3$  の特性を基にして、実際リグニン中で起こりうる可能性のあるフェノール化反応に理論的考察を加え、更に1.2では数種のモデル化合物を用いて本反応系におけるフェノール化反応に検討を加えた。

### 1.1 反応の理論的考察

$\text{BF}_3$  はルイス酸であり、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化亜鉛等のフリーデルクラフツ型触媒と全く同目的に用いられる。触媒としての  $\text{BF}_3$  の作用はその強い求電子特性に基づいており、O、N、S、P等を含む化合物に容易に付加して錯化合物を作り、この錯化合物形成によって弱電解質の酸性度をあたかも強酸の如きに高めることにある。従って、 $\text{BF}_3$  の存在する系でリグニンを処理した場合、原子容の小さい  $\text{BF}_3$  は容易にリグニンの3次元網状構造内部に侵入し、電気陰性度の高い原子を含む基、すなわち水酸基、カルボニル基、カルボキシル基あるいはエーテル結合酸素等に配位してその電子密度を変化させることが考えられる。更に、側鎖二重結合とも  $\pi$  錯体を



形成するであろう。すなわち本反応系においては、まず  $\text{BF}_3$  の配位によってリグニン分子中にカルボニウムイオンが生じ、その個所にフェノールの *o*-位あるいは *p*-位が結合すると考える。この場合、反応の難易は、

1. カルボニウムイオンの安定度
2. カルボニウムイオンの強さ
3. 立体因子

に支配されることになる。

### 1.1.1 側鎖水酸基の反応

リグニン中には脂肪族水酸基が MWL で約  $0.90/\text{C}_9$ 、クラフトリグニンで約  $0.48/\text{C}_9$  存在する<sup>6)</sup>。このうち側鎖  $\alpha$  位に存在するもの、すなわちベンジルアルコール基は、MWL では約  $0.33/\text{C}_9$ <sup>10)</sup> であるが、クラフトリグニンでは蒸解中における縮合反応等によって消費されるため少なく約  $0.06/\text{C}_9$  以下<sup>6)</sup> である。残りの水酸基は主として側鎖  $\gamma$  位に位置するが、フェノール化によるジフェニルメタン構造形成の観点からはベンジルアルコール基が最も重要となる。

ベンジルアルコール基が容易にフェノールと反応することは多くの研究者によって指摘されており、著者等もハイドロトロピックリグニンおよびクラフトリグニンのフェノール化反応を検討した際、ベンジルアルコール基は他の基よりも優先的にフェノールと反応することを認めた<sup>9)</sup>。

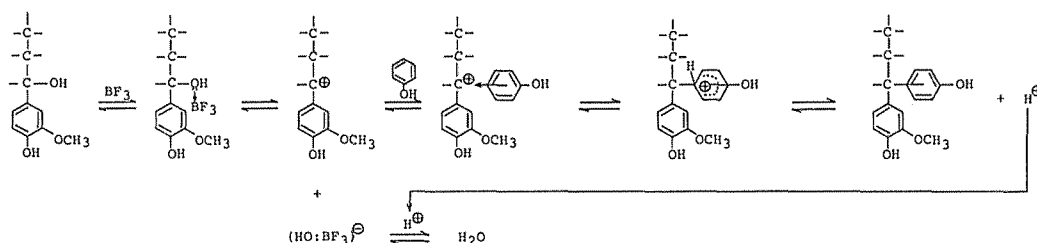


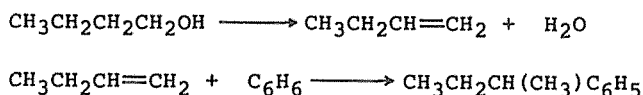
Fig. 2-3 Proposed reaction mechanism of benzyl alcohol group with phenol in the presence of boron trifluoride catalyst.

$\text{BF}_3$  触媒下におけるベンジルアルコール基とフェノールの反応は、Fig. 2-3 の如く、まず  $\text{BF}_3$  が水酸基の酸素原子に配位することにより側鎖  $\alpha$  位にカルボニウムイオンが生じ、このカルボニウムイオンとフェノールの  $\pi$  電子との間で  $\pi$  錯体が形成され、更に  $\sigma$  錯体を経て進行し、同時に等量の水が生成すると考えられる。この場合、 $\alpha$  位カルボニウムイオンは芳香核との共鳴によって非局在化されるため非常に安定であり、更に  $\beta$  位および  $\gamma$  位側鎖による I 効果、 $\beta$  位炭素に結合する水素の超共役も安定化へ寄与しうる。従って、ベンジルアルコール基が容易にフェノールと反応することは、理論的にも十分考えうることである。なお、ベンジルアルコールタイプの水酸基がフェノールと反応して水を生成することは、Stenmark 等<sup>11)</sup>によっても指摘されており、彼等はこの生成水測定によってフェノール樹脂中のメチロール基量を算出している。

$\gamma$  位水酸基の反応機構も基本的には Fig. 2-3 と同様であるが、この場合に生成するカルボニ

ウムイオンは芳香核と2個の飽和炭素で隔たっているため、核との共鳴安定化は期待できず、フェノールとの反応性はベンジルアルコールより劣ると考えられる。

上記反応は視点を変えれば、 $\text{BF}_3$ とアルコールによるフェノールのアルキル化反応とみなし得る。一般に、芳香族化合物のアルキル化反応としては、ルイス酸およびハロゲン化アルキルを用いたフリーデルクラフツ反応が著名であるが、ルイス酸特にフッ化ホウ素とアルコールによって芳香族化合物がアルキル化されることも古くから指摘されており、Mckenna 等<sup>12)</sup>は下に示す如



く、まずアルコールが脱水されてオレフィンを生じ、それが芳香核と反応するという機構を提案している。しかし、その後 Price 等<sup>13)</sup>は、シクロヘキサノールはルイス酸の存在下で容易にナフタリンと反応するが、反応系にナフタリンを添加せずシクロヘキサノールのみの場合には、アルキル化反応条件よりもより苛酷な条件下で処理しても、反応後、未変化のシクロヘキサノールが定量的に回収されること、またベンジルアルコールは通常容易に反応するが、これは中間体としてオレフィン構造を形成することができないという点を挙げ、ルイス酸とアルコールによるアルキル化反応は、ルイス酸が水酸基と錯体を形成することにより炭素-酸素結合が弱められることによると述べている。

### 1.1.2 側鎖エーテル結合の反応

リグニン中には  $\alpha$ -エーテル構造としてフェニルクマラン、ピノレジノールおよび開環型  $\alpha$ -O-4 構造が存在し、MWL におけるその量は、それぞれ  $0.10/\text{C}_9$ 、 $0.13/\text{C}_9$  および  $0.08/\text{C}_9$  とされている<sup>14)</sup>。しかし、クラフトリグニンではフェニルクマラン構造およびピノレジノール構造を合計しても  $0.08/\text{C}_9$  以下である<sup>6)</sup>。 $\alpha$ -エーテル構造は前記ベンジルアルコールと共に従来からフェノール化反応に関与する主要な構造とされているが、フェノール化が生じるためには、まず酸性条件下でのエーテル結合の開裂が前提となる。

ルイス酸を用いたエーテル結合の開裂反応は、従来よりいくつかの報告がみられ、Monacelli 等<sup>15)</sup>はベンゼンおよび  $\text{BF}_3$  の存在下でベンジル-n-プロピルエーテルを処理した場合、ベンジルベンゼンが生成することを報告している (Fig. 2-4)。すなわち、ルイス酸触媒におけるエーテル結

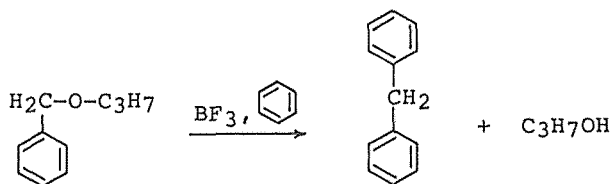


Fig. 2-4 Reaction of benzyl n-propyl ether in the presence of benzene and boron fluoride.

合の開裂反応も前記ベンジルアルコールの場合と同様、その原動力はエーテル結合酸素へのルイス酸の配位による炭素-酸素結合力の低下であるといえる。

エーテル結合の場合、その開裂個所は2個所存在し、そのいずれが優

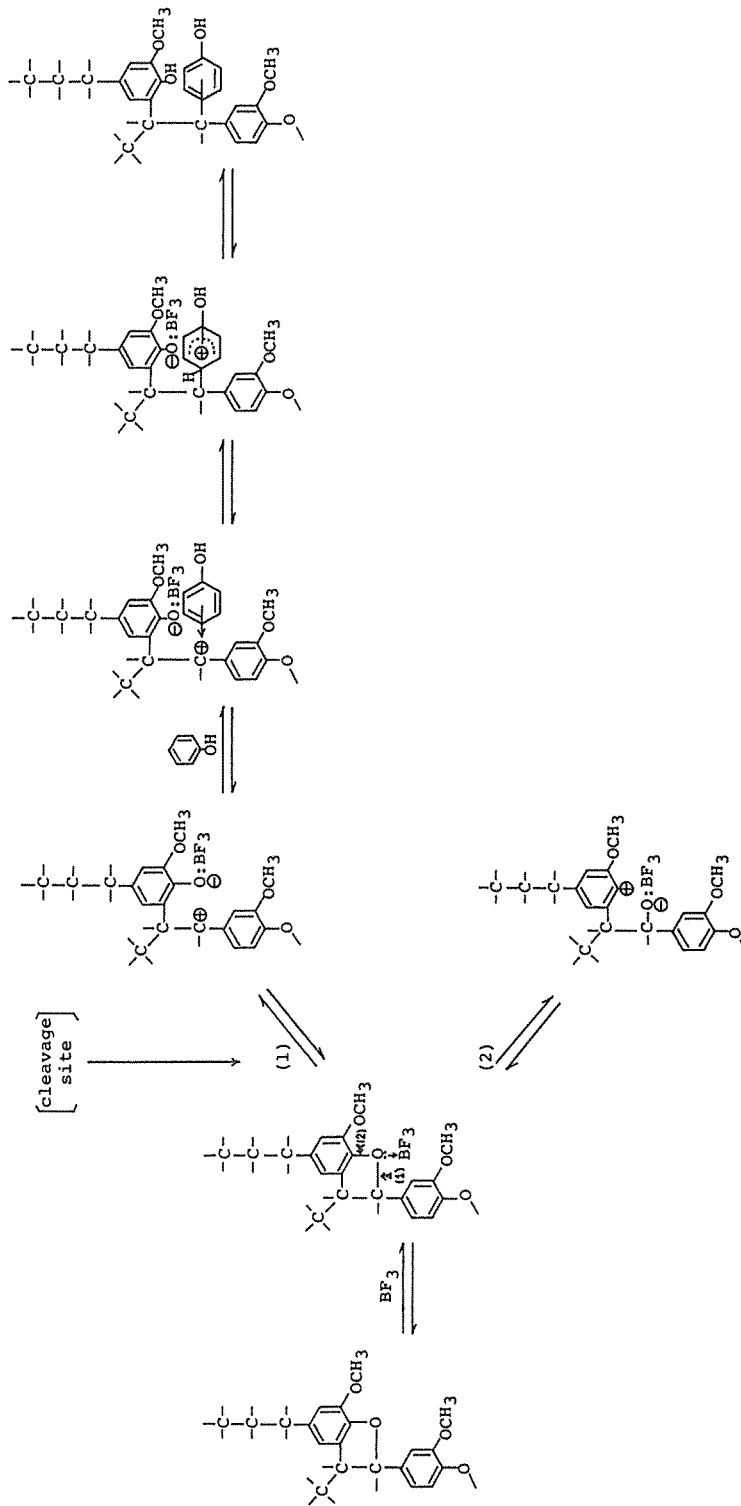


Fig. 2-5 Proposed reaction mechanism of  $\alpha$ -aryl ether linkage in the presence of phenol and boron trifluoride.

先ずるかは炭素-酸素結合の強さおよび開裂中間体カルボニウムイオンの安定性に支配される。

フェニルクマラン構造では Fig. 2-5 の如く開裂個所は矢印で示した 2 個所存在するが、(1)で開裂した場合には安定なベンジルカチオンが生成するのに対し、(2)の開裂によるカチオンは芳香核上に位置することになる。この場合、空軌道が芳香核の  $\pi$  電子軌道と重ならないため正電荷は非局在化されず、また正電荷を保持している炭素原子の電気陰性度が脂肪族カルボニウムイオンの場合の炭素に比較して著しく大きいため、その安定性は低いであろう。また、酸素が結合している軌道は、(1)が  $SP^3$ 混成炭素であるのに対し(2)では  $SP^2$ 混成炭素であり、 $SP^3$ 軌道は $SP^2$ 軌道よりも当然結合力は弱く切れやすい。以上の諸点より、フェニルクマラン構造における  $\alpha$ -エーテル結合は、(1)で優先的に開裂すると考える。そして生じたベンジルカチオンにフェノールが攻撃し、 $\pi$  錯体および  $\sigma$  錯体を経てフェノール化が進行するといえる。

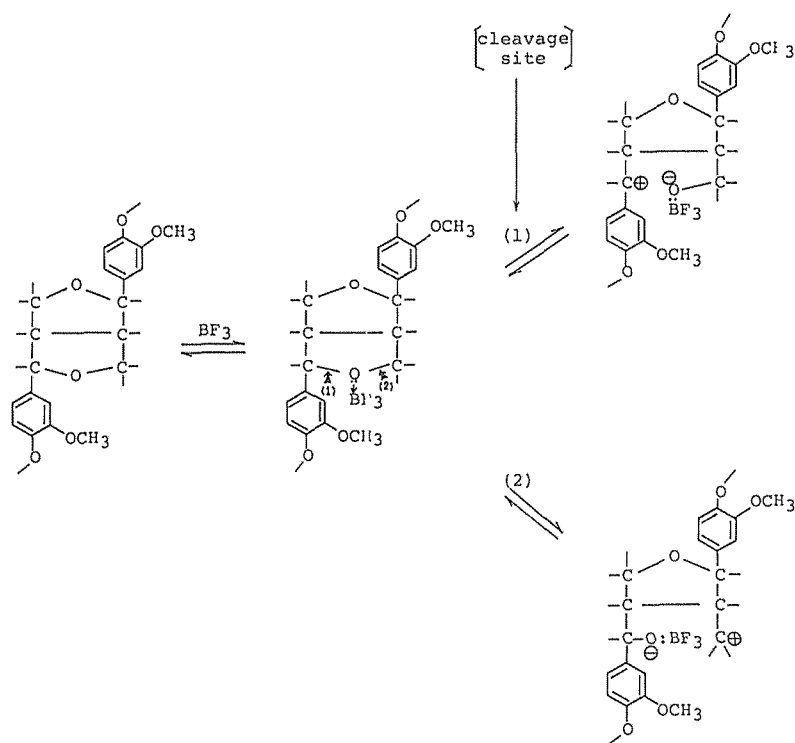


Fig. 2-6 Cleavage of  $\alpha$ -ether linkage in pinoresinol structure by boron trifluoride.

ピノレジノール型  $\alpha$ -エーテル結合では、Fig. 2-6 の如く 2 通りの開裂が考えられる。この場合、エーテル結合酸素はいずれも  $SP^3$ 混成炭素と結合しており、結合の強さは同一であるが、生じるカチオンの安定性から(1)の開裂が優先すると予想される。

開環型  $\alpha$ -O-4結合の開裂反応は、フェニルクマラン型  $\alpha$ -エーテル結合のそれと同様である。

一方、リグニン中には  $\alpha$ -エーテル結合の他、 $\beta$ -アリールエーテル結合が広範に分布しており

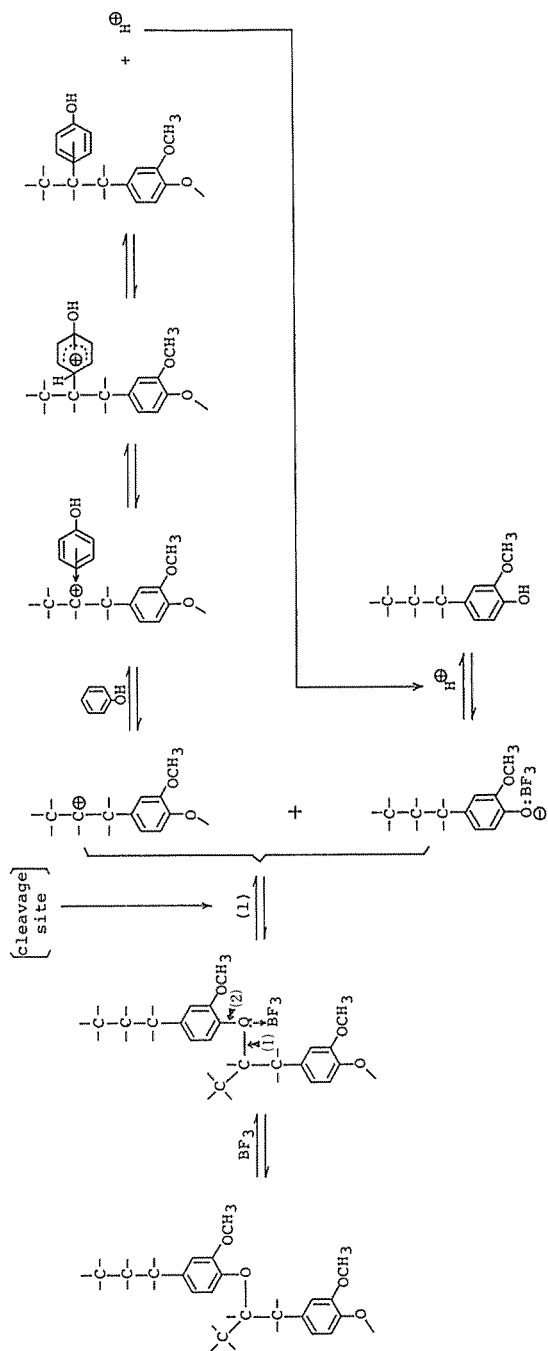


Fig. 2-7 Proposed reaction mechanism of  $\beta$ -aryl ether linkage in the presence of phenol and boron trifluoride.

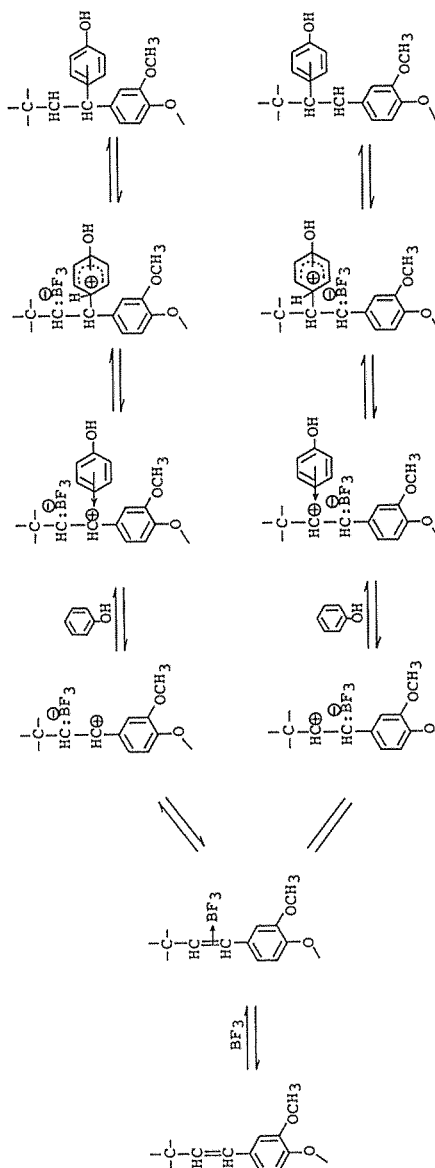


Fig. 2-9 Proposed reaction mechanism of conjugated double bond with phenol in the presence of boron trifluoride catalyst.

(MWL で約 $0.45/C_9^{14}$ )、この結合型の挙動は、フェノール化反応のみならず芳香核の遊離あるいは反応過程におけるリグニンの低分子化という見地からも重要である。 $\beta$ -アリアルエーテル結合の開裂機構は、 $\alpha$ -エーテル結合と全く同様であり (Fig. 2-7)、

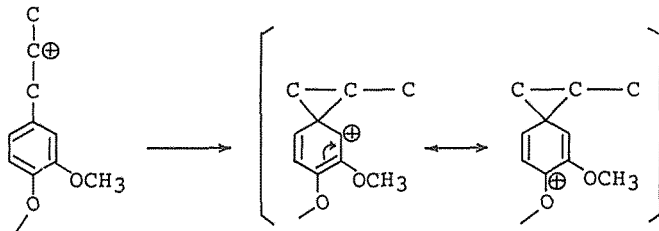


Fig. 2-8 Stabilization of  $\beta$ -carbonium ion.

(1)の開裂が優先するといえる。しかし、この際生ずるカルボニウムイオンは側鎖  $\beta$  位に位置するためその安定性は低く、このような開裂反応は  $\alpha$ -エーテル結合より

明らかにエネルギー的に不利であると考えられるが、 $\beta$ -カルボニウムイオンは、Fig. 2-8 の如く橋状構造により芳香核と共鳴安定化する可能性もある。

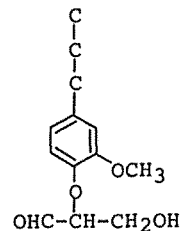
### 1.1.3 側鎖共役二重結合の反応

リグニン中における共役二重結合は、MWL の場合コニフェリルアルコールおよびコニフェリルアルデヒド型構造として、それぞれ $0.06/C_9$ および $0.03/C_9$ 存在するとされているが<sup>14</sup>、クラフトリグニンではコニフェリル型はほとんどみられず、大部分スチルベン型構造として存在する ( $0.07/C_9$ )<sup>6</sup>。

一般に、ルイス酸は芳香族化合物と比較的容易に  $\pi$  錯体を形成することが知られている。これは芳香核の  $\pi$  電子とルイス酸との間で生ずる電荷の移動であるため、一般に電荷移動錯体とよばれる。本研究で触媒として用いる  $BF_3$  についても種々の芳香族化合物との錯体が報告されており、例えば、フェノールとは  $BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$  の形で錯体を形成する。従って、 $BF_3$  が  $\pi$  電子を有する側鎖共役二重結合との間で、上記同様の  $\pi$  錯体を形成することは当然予想され、その結果、Fig. 2-9 の如く 2 通りのカルボニウムイオンが生成すると考えられる。そしてこれらのカチオンにフェノールが攻撃することによって、ベンジルカチオンからはジフェニルメタン構造、 $\beta$ -カチオンからはジフェニルエタン構造が形成されることになる。

### 1.1.4 側鎖カルボニル基の反応

プロトリグニン中におけるカルボニル基は、大部分側鎖  $\alpha$  位あるいは  $\gamma$  位 (コニフェリルアルデヒド) に存在し、いずれも芳香核と共役しているが、MWL ではこの他非共役カルボニル基すなわち  $\beta$  位カルボニル基も存在する。しかし現在では、この非共役カルボニル基は側鎖  $\beta$  位ではなく、右の如く脱離側鎖に由来するという説<sup>16</sup>もある。



MWL 中におけるこれらカルボニル基量は、メトキシル基当りコニフェリルアルデヒド型が約 $0.04$ 、 $\alpha$ -カルボニル基が約 $0.07$ 、そして全カルボニル基が約 $0.20$ であるため、その差から非共役カルボニル基量は約 $0.10$ とされている<sup>17-19</sup>。一方、クラフトリグニンでは、コニフェリルアルデヒド型はほとんど存在せず、大部分  $\alpha$  位 ( $0.05/C_9$ ) および非共役型 ( $0.10/C_9$ ) である<sup>6</sup>。

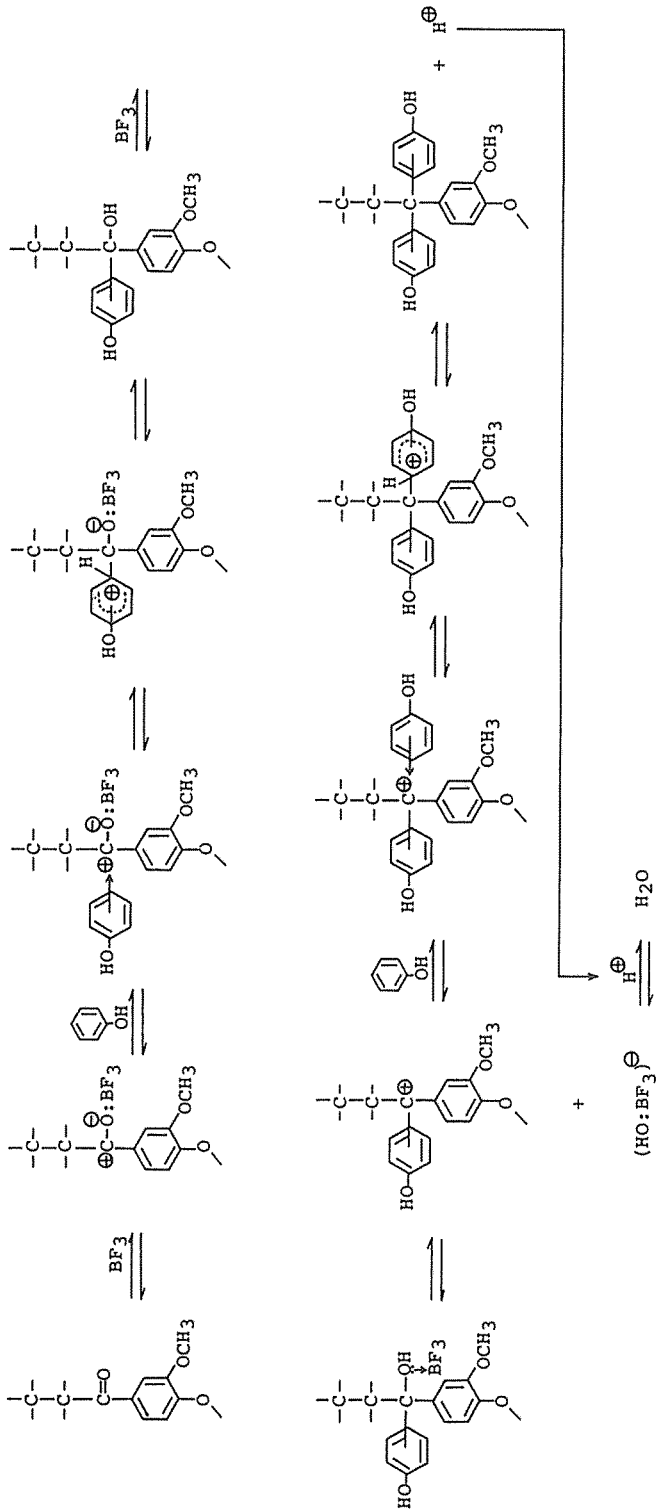
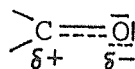
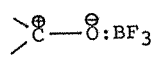


Fig. 2-10 Proposed reaction mechanism of  $\alpha$ -carbonyl group with phenol in the presence of boron trifluoride catalyst.

カルボニル基は、それを構成する酸素および炭素原子の電気陰性度の違いによって電子密度が酸素原子の方に片寄っており、一般に右のように炭素が  $\delta+$ 、酸素が  $\delta-$  として分極した形で表される。カルボニル基が関与する種



々の有機反応は、全てこの分極によって引き起こされるものである。従って、カルボニル化合物が  $\text{BF}_3$  の存在下で処理された場合、当然強い求電子試薬である  $\text{BF}_3$  は電子密度の高いカルボニル酸素原子へ配位し、電子を引きつけることによって右の如く電荷の分離を引き起こすことが予想される。すなわち、Fig. 2-10 の如く  $\alpha$ -カルボニル基の場合、これによってベンジルカチオンが生成し、まず 1 モルのフェノールが結合する。この際生成したベンジルアルコール基は更にフェノールと反応し、最終的にカルボニル基には 2 モルのフェノールが導入されると共に、付随して 1 モルの水が生成する。石川等<sup>20)</sup>もフェノール化リグニンの紫外線吸収スペクトルから、カルボニル基は 2 モルのフェノールと反応することを推定している。



コニフェリルアルデヒド型および非共役カルボニル基の反応機構も Fig. 2-10 と基本的には同様であるが、コニフェリルアルデヒドの場合、生成するカチオンは  $\alpha$ 、 $\beta$  二重結合を介して芳香核によって共鳴安定化されるのに対し、非共役カルボニル基ではカチオンが局在化しているため、フェノールとの反応は共役カルボニル基が当然優先すると考えられる。

### 1.1.5 カルボキシル基の反応

MWL にカルボキシル基が存在することは、Marton 等<sup>6,21)</sup>によって推定され、メトキシル基当り 0.06 モル存在することが明らかにされている。またクラフトリグニンについても、Marton<sup>9)</sup>および三川等<sup>22)</sup>によってメトキシル基当り約 0.2 モルのカルボキシル基が存在すると報告されており、その存在位置について Marton は、側鎖における脂肪族型のものであろうと述べている。すなわちクラフトリグニンの場合、その存在位置は主として  $\gamma$  位が脱離した  $\text{C}_6\text{-C}_2$  単位における側鎖  $\beta$  位と考えられる<sup>9)</sup>。

$\text{BF}_3$  触媒下におけるカルボキシル基の反応機構は、カルボニル基の場合と類似しており、Fig. 2-11 の如くカルボニル酸素に  $\text{BF}_3$  が配位することによって中心炭素にカルボニウムイオンが生じ、ここへフェノールが攻撃してまず 1 モルのフェノールが結合する。そして更に、カルボキシル基炭素に結合した 2 個の水酸基にフェノールが反応することによって、最終的にカルボキシル基にはフェノール 3 モルが結合し、その際 2 モルの水が生成する可能性がある。

### 1.1.6 ま と め

リグニンのフェノール化反応に対する以上の理論的考察によって、リグニン中のフェノール化活性位置は側鎖ベンジルアルコールおよびエーテルのみならず、カルボニル基、カルボキシル基および共役二重結合も反応に関与し得ることが推定された。そして、これらの反応の原動力は、 $\text{BF}_3$  の求電子作用のみによっていずれも矛盾なく説明できた。

各活性基に対する結合フェノール量および反応生成水量を Table 2-1 に示す。水酸基、エーテ



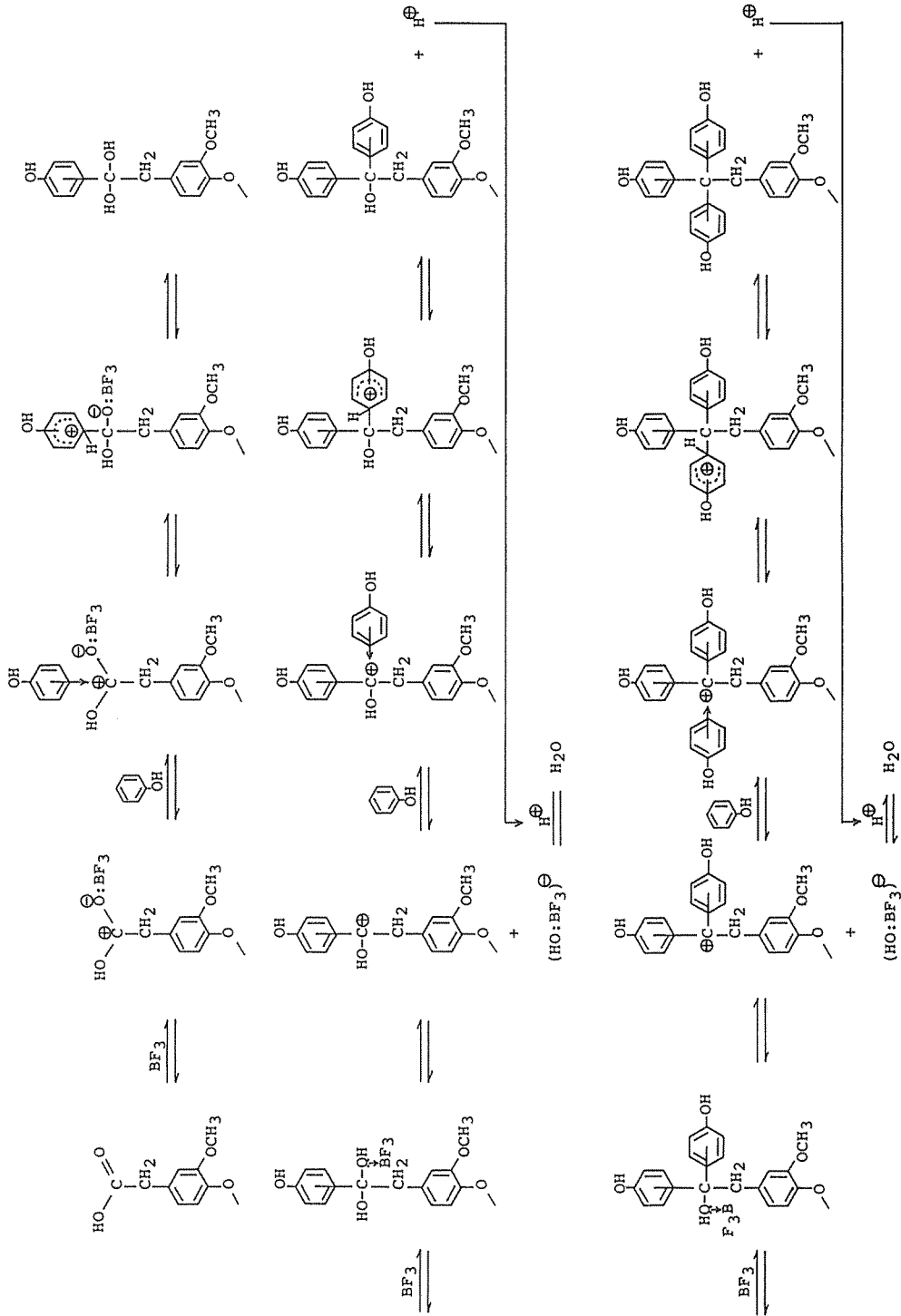


Fig. 2-11 Proposed reaction mechanism of carboxyl group with phenol in the presence of boron trifluoride catalyst.

Table 2-1 Phenolation of various functional groups.

Functional groups	Introduced phenol (mole/mole)	Formed water (mole/mole)
-OH	1	1
-O-	1	none
>C=C<	1	none
>C=O	2	1
-COOH	3	2

ル結合および共役二重結合における導入フェノール量はいずれも活性基当り 1 モルであるが、カルボニル基およびカルボキシル基ではそれぞれ 2 モルおよび 3 モルのフェノールが導入される可能性がある。しかし、実際に同一炭素に 2 モル以上のフェノールが結合するには、立体的に大きなひずみを強いることになるため、リグニン中でのカルボニル基およびカルボキシル基のフェノール化は他の活性基よりも遅延することが予想される。

### 1.2 各種モデル化合物とフェノールの反応

本反応におけるフェノール化はジフェニルメタン構造形成を目的としているため、リグニン分子中に存在するフェノール化活性基のうち、反応には特にベンジルアルコール、ベンジルエーテル、共役二重結合および  $\alpha$ -カルボニル基が重要となる。

ここでは、上記活性基を側鎖に有する数種の単量体および 2 量体モデル化合物により、本反応系における実際のフェノール化反応に検討を加えた。

従来、一般にリグニンのフェノール化反応を検討する場合、添加フェノールと未反応フェノールの差によって結合フェノールを算出しているが、フェノール化リグニンには洗浄後もなお若干のフェノールが吸着しており<sup>7)</sup>、また反応過程において、*p*-ヒドロキシフェニル核の分解によってフェノールが生成する可能性も考えられるなど、この方法では反応の正確な把握は困難である。更に、本反応の場合は Fig. 2-12 の如く、側鎖のフェノール化後同一反応系で反応分子の芳香核

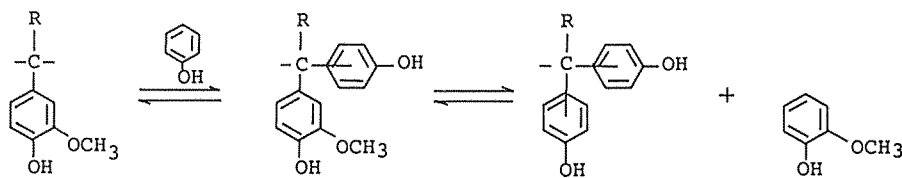


Fig. 2-12 Phenolation at  $\alpha$ -position of side chain followed by the exchange of quaiacyl nucleus for phenol in the presence of phenol and boron trifluoride.

とフェノールとの核交換が生じる可能性もあるため、未反応フェノールの追跡からは側鎖官能基とフェノールとの反応に関する正確な知見は得られない。

そこで本実験では、フェノール化に伴う反応生成水をカールフィッシャー法で定量することに

より、フェノール化反応を評価することにした。カールフィッシャー法は1935年 Karl Fischer によって発見された方法で、ヨウ素、亜硫酸ガス、ピリジンおよびメタノールを成分とするカールフィッシャー試薬が水と特異的に反応する性質を利用した水分定量法である (Fig. 2-13)。この方

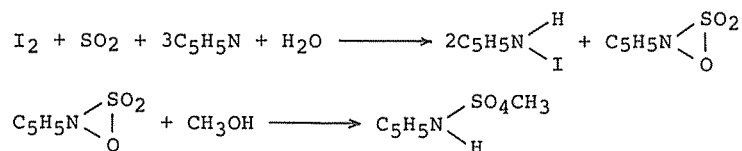


Fig. 2-13 Reaction of water with Karl Fischer reagent.

法は、操作が簡単であるのみならず迅速かつ正確な定量が可能のため、ASTM および JIS 等種々の試験方法に広く採用されている。

なお、反応生成水を伴わない共役二重結合およびエーテル結合については、反応液を GC 分析し、未反応物およびその生成物から反応を考察した。

### 1.2.1 結果および考察

リグニンモデル化合物としては、ベンジルアルコールモデルとしてバニルアルコール、ベラトリアルアルコール、アポシノールおよび  $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテル、 $\alpha$ -カルボニルモデルとしてバニリン、ベラトルムアルデヒド、アセトグアイアコンおよび  $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトベラトロン、共役二重結合モデルとしてイソオイゲノールおよびトランススチルベン、ベンジルエーテルモデルとしてデヒドロジイソオイゲノールを用い、また参考のため、芳香族カルボン酸としてバニリン酸をも供試した。

Table 2-2 に標準試薬で上記モデル化合物を処理した場合の反応生成水量を示す。

Table 2-2 Water formed by the treatment of model compounds with standard P-BF<sub>3</sub> reagent at 40°C for 10 min.

Model compound	Sample (g)	Formed water	
		(mole/100g)	(mole/mole)
Vanillin	0.1975	0.6529	0.9933
Veratraldehyde	0.2053	0.6040	1.0036
Acetoguaiacone	0.2090	0.0066	0.0110
$\omega$ -(2-Methoxy Phenoxy) acetoveratrone	0.2013	0.1679	0.5077
Vanillic acid	0.2022	0.0361	0.0607
Vanillyl alcohol	0.2023	0.6467	0.9959
Veratryl alcohol	0.1994	0.6277	1.0558
Apocynol	0.2023	0.6018	1.0111
$\omega$ -(2-Methoxy Phenoxy) apocynol-4-methyl ether	0.2039	0.3400	1.0348

全体の傾向としては、ベンジルアルコールモデルがいずれも40°C、10分という非常に緩和な条件下で定量的にフェノールと脱水縮合しているのに対し、 $\alpha$ -カルボニルモデルでは、その構造に

よって生成水量は異なり、側鎖  $\beta$ ,  $\gamma$  炭素を有しないバニリンおよびベラトルムアルデヒドは速やかに等モル量の水を生成するが、 $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトベラトロンでは約0.5モル、またアセトグアイアコンでは約0.01モルと更に少なくほぼ定量的に回収された。しかし、アセトグアイアコンからの生成水は処理温度と共に増加し（例えば、80℃、3時間の条件下で約0.13モル<sup>23)</sup>）、また後述する如く100℃以上の条件下では未反応物の減少と共にその芳香核が遊離するため、カルボニル基がフェノールと反応することは明らかであるが、水酸基と比較し、その反応は分子構造により大きく影響されることが示唆される。これは、カルボニル基には2モルのフェノールが結合するため、バルキーな隣接基が存在する場合分子は大きな立体的ひずみを強いられることに基づくと考える。以上の諸結果は、複雑な3次元網状構造を有するリグニンを実際にフェノール化する場合、当然ベンジルアルコール基がカルボニル基よりも優先的にフェノールと反応することを示しており、従来リグニン分子中の主要なフェノール化活性基がベンジルアルコールとされていたのは、カルボニル基のフェノール化が十分進行しない条件下で反応が行われていたためといえる。また、従来一般に指摘されているリグニンの還元によるフェノール結合量の増加<sup>7,9)</sup>は、カルボニル基の水酸基への転換によってフェノール化速度が高まったことで理解できる。

フェノール性水酸基がエーテル化されたベラトルムアルデヒドおよびベラトリルアルコールは、バニリンおよびバニリルアルコールと同様定量的にフェノールと脱水縮合しており、フェノール性水酸基のエーテル化はフェノール化反応に影響をおよぼさない。戴等<sup>8)</sup>もメチル化リグニンのフェノール化実験より、同様の結果を得ている。

バニリン酸からの生成水はカルボニル基同様40℃では非常に少ないが、80℃、3時間の条件下では0.7モルの水が生成し<sup>23)</sup>、カルボキシル基もフェノールと脱水縮合することが示された。この場合、Fig. 2-11より約2モルのフェノールが結合したことになる。理論的には更に1モルのフェノールが反応し、結果として2モルの水を生成する可能性があるが、このような反応は、芳香核  $\pi$  電子の反発により分子の立体的ひずみを強いるため進行しなかったものと思われる。

一方、イソオイゲノール、トランススチルベンおよびデヒドロジイソオイゲノールについては、40℃で種々の時間処理し、その反応液をGC、TLCで分析した結果、いずれも未反応物は反応初期から認められなかった。更に、次項(2.1)で示す如く、イソオイゲノールおよびデヒドロジイソオイゲノールから、緩和な処理によってその芳香核がグアイアコールとして遊離する事実は、二重結合へは速やかにフェノールが導入されること、また  $\alpha$ -エーテル結合は開裂し、生じたベンジルカチオンにフェノールが反応することによってジフェニルメタン構造が形成されることを示唆している。

以上の諸結果より、前項において理論的に指摘したフェノール化活性基は、いずれも本反応系において緩和な条件下で速やかにフェノール化されることが明らかとなった。

一般にルイス酸は、強い求電子試薬であるため、水とは速やかに錯化合物を形成することが知られており、BF<sub>3</sub>の場合はBF<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O、BF<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>Oのような錯化合物となり、更に多量の水が存

在すると複雑な分解反応を起こして、一部はホウフッ化水素酸、フッ化水素酸となる<sup>24)</sup>。すなわち、フェノール化に伴って生成する水は、当然 BF<sub>3</sub>の触媒活性を低下させるわけで、これがルイス酸を用いる反応系はできるだけ脱水することを必要とする理由である。特に本反応の場合、脱水を伴うフェノール化反応はジフェニルメタン構造の形成を目的としたものであり、リグニン芳香核を多価フェノールへと誘導するためには、更に同一反応系で核交換反応および脱メチル化反応を進行させねばならないため、反応条件の設定には、反応系中に初期から存在する水のみならずフェノール化に伴う生成水をも考慮し、適正量の BF<sub>3</sub>を添加することに留意する必要がある。

### 1.2.2 実 験

#### (1) リグニンモデル化合物

バニリン、ベラトルムアルデヒド、アセトグアイアコン、バニリン酸、バニリルアルコール、ベラトリルアルコール、イソオイゲノールおよびトランススチルベンは、市販品（東京化成工業KK製）を用いた。

デヒドロジイソオイゲノールは Leopold の方法<sup>25)</sup>、 $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトベラトロンは Erdtman<sup>26)</sup>および Adler<sup>27)</sup>の方法によりそれぞれ合成した。

アポシノールおよび  $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテルは、それぞれアセトグアイアコンおよび  $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトベラトロンを水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより調製した。

#### (2) 標準試薬によるモデル化合物の処理

10ml容ガラスアンプルにモデル化合物および標準試薬を封入し、湯浴中で振盪しながら所定条件で反応を行った。

#### (3) 反応生成水の定量

反応液を室温まで冷却後、手ばやくカールフィッシャー用滴定フラスコに入れ、更に脱水溶剤 PP(ピリジン・プロピレングリコール混合溶剤、三菱化成工業KK製)を加え、カールフィッシャー水分測定器(京都電子工業KK製 MK-SS 型)によって含有水分および生成水を測定した。また同時に、試料を加えず同一手法によってブランク試験を行った。

反応生成水は次式によって算出される。

$$\text{反応生成水 (equivalent per 100g)} = \frac{(A - B) F}{W \times 10 \times 18.02} - \frac{D}{18.02}$$

A：試料の生成水定量に要したカールフィッシャー試薬量 (ml)

B：ブランク試験に要したカールフィッシャー試薬量 (ml)

F：カールフィッシャー試薬の力価 (mg/ml)

W：試料採取量 (g)

D：試料中の含水率 (%)

#### (4) ガスクロマトグラフィーによる反応液の検索

反応液をエチルエーテルによって定量的に分液ロートに注ぎ入れ、大過剰の食塩飽和水を加え激しく振り混ぜる。エーテル層を分離、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、TMS 化処理し、以下の条件で分析を行った。

装置：柳本 GC-550型

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℃

キャリアーガス：He

検出器：FID

## 2 フェノールとの核交換反応

フェノール化によりジフェニルメタン構造を形成しうる数種のモデル化合物を用い、理論的に予想された核交換反応について、2.1.1では主としてその開裂成分(フェノールモノマー)の検索・

Table 2-3 Reaction of benzyl alcohol models with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Model compound	Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Formed phenyl nucleus			
				Guaiacol		Veratrole	
				(g)	(%)	(g)	(%)
Vanillyl alcohol	0.1978	40	20	0.0324	16.38		
	0.2010	"	40	0.0537	26.72		
	0.2008	"	60	0.0664	33.07		
	0.1984	"	120	0.0942	47.48		
	0.2014	50	20	0.0682	33.86		
	0.2001	"	40	0.0954	47.68		
	0.1995	"	60	0.1066	53.43		
	0.2065	"	120	0.1287	62.32		
	0.2005	60	20	0.1018	50.77		
	0.2000	"	40	0.1207	60.35		
0.2015	"	60	0.1312	65.11			
0.1983	"	90	0.1347	67.93			
Apocynol	0.2007	35	5	0.0994	49.53		
	0.2005	"	10	0.1148	57.26		
	0.2017	"	20	0.1243	61.63		
	0.2010	40	10	0.1233	61.34		
	0.2003	"	20	0.1269	63.35		
	0.2006	"	30	0.1298	64.71		
	0.1998	45	5	0.1142	57.16		
	0.1996	"	10	0.1237	61.97		
0.2000	"	20	0.1248	62.40			
ω-(2-Methoxy phenoxy) apocynol-4-methyl ether	0.1995	40	10			0.0288	14.44
	0.2018	"	20			0.0407	20.17
	0.2016	"	40			0.0555	27.53
	0.2007	"	60			0.0591	29.45

定量により芳香核遊離の挙動を検討し、更に2.1.2では反応生成物の構造解析を行った。

## 2.1 結果および考察

### 2.1.1 モデル化合物からの芳香核遊離

ベンジルアルコールモデルとしてバニリルアルコール、アポシノールおよび  $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテル、ベンジルエーテルモデルとしてデヒドロジイソオイゲノール、 $\alpha$ -カルボニルモデルとしてバニリン、ペラトルムアルデヒド、 $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトペラトロンおよびアセトグアイアコン、共役二重結合モデルとしてイソオイゲノールを供試し、標準試薬によるこれらの反応液をPPC, TLC, GC等によって検討したところ、アセトグアイアコン以外、いずれも反応温度40℃という非常に緩和な条件下で、グアイアシル核を有するモデルからはグアイアコール、ペラトルム核を有するモデルからはペラトロールの生成が認められた。また、反応液にはこれらその芳香核に由来する生成物以外、フェノールモノマーは存在せず、側鎖-芳香核間結合の開裂以外、複雑な分解反応はほとんど生じないことが示された。

Table 2-3 および Fig. 2-14 にベンジルアルコールモデルからの芳香核生成量を示す。これら3種のモデルのフェノール化速度はいずれも速く、ジフェニルメタン構造の形成は反応初期に完了しているが、その芳香核生成速度は構造によって異なり、アポシノールからは極めて速やかに

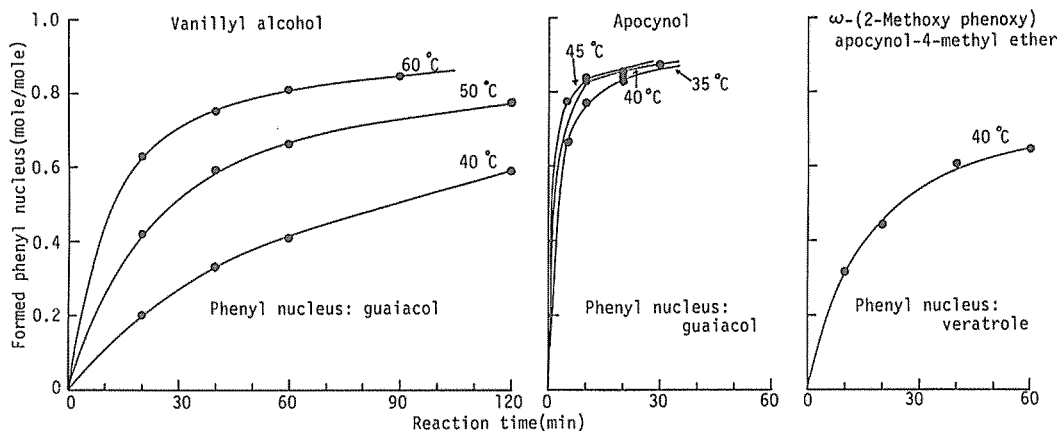


Fig. 2-14 Phenyl nuclei formed from benzyl alcohol models by the treatment with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Table 2-4 Reaction of benzyl ether model with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Model compound	Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Formed guaiacol	
				(g)	(%)
Dehydrodiisoeugenol	0.1935	40	10	0.0331	17.11
	0.2001	"	20	0.0328	16.39
	0.1983	"	40	0.0342	17.25
	0.1991	"	60	0.0339	17.03

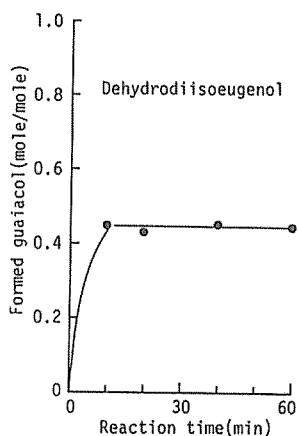


Fig. 2-15 Phenyl nucleus formed from benzyl ether model by the treatment with standard P-BF<sub>3</sub> reagent at 40°C.

グアイアコールが生成するのに対し、側鎖  $\beta$ ,  $\gamma$  炭素を有しないバニルアルコールでは比較的緩慢である。また、ベラトルム核の遊離の速度 ( $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテル) は、エタン側鎖を有するアポシノールよりも遅い。

Table 2-4 および Fig. 2-15 にデヒドロジイソオイゲノールからのグアイアコール生成量を示す。40°C, 10分の条件で約45モル%量の芳香核が遊離するが、それ以後反応時間を延長しても生成量にはほとんど変化がみられず、ほぼ一定値を示した。しかし、更に反応温度を高めると、その量は増加し、80°Cではほぼ等モル量となるため、上記現象は分子のコンフォーメーションによるジフェニルメタン構造形成の遅れによるものと考えられる。

Table 2-5 Reaction of  $\alpha$ -carbonyl models with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Model compound	Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Formed phenyl nucleus			
				Guaiacol		Veratrole	
				(g)	(%)	(g)	(%)
Vanillin	0.2016	40	20	0.1291	64.04		
	0.2003	"	40	0.1420	70.89		
	0.2005	"	60	0.1466	73.12		
	0.2008	45	10	0.1215	60.51		
	0.1999	"	20	0.1383	69.18		
	0.1997	"	30	0.1425	71.36		
	0.1997	50	5	0.1045	52.33		
	0.2009	"	10	0.1300	64.71		
	0.1994	"	15	0.1385	69.46		
	0.2021	"	20	0.1441	71.30		
Veratraldehyde	0.2020	40	10			0.0381	18.86
	0.1992	"	20			0.0518	26.00
	0.2033	"	40			0.0777	38.22
	0.2041	"	60			0.0909	44.54
$\omega$ -(2-Methoxy phenoxy) acetoveratrone	0.2013	40	20			0.0155	7.70
	0.2015	"	40			0.0282	14.00
	0.2001	"	60			0.0355	17.74
	0.2015	"	90			0.0506	25.11
	0.1993	50	10			0.0212	10.64
	0.2008	"	20			0.0303	15.09
	0.2010	"	30			0.0419	20.85
	0.1984	"	40			0.0484	24.40
	0.2018	60	10			0.0382	18.93
	0.2009	"	20			0.0575	28.62
0.2009	"	30			0.0667	33.20	
0.2009	"	40			0.0777	38.68	



Table 2-5 および Fig. 2-16 に $\alpha$ -カルボニルモデルからの芳香核生成量を示す。バニリンからのグアイアコール生成速度は、アボシノールと同様極めて速く、その官能基のみ異なるバニリルアルコールの結果と対照的であるが、フェノール性水酸基がメチルエーテル化されると（ベラトルムアルデヒド）、その速度は極めて緩慢となる。この事実は、フェノール性水酸基が芳香核の遊離に重要な役割りを果たしていることを意味する。 $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトベラトロンからのベラトロール生成は、同様のベラトルム核を有する  $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アボシノール-4-メチルエーテルおよびベラトルムアルデヒドよりも更に緩慢であるが、これは1.2で示した如く、フェノール化速度の遅延、すなわちジフェニルメタン構造形成の遅れによるものである。

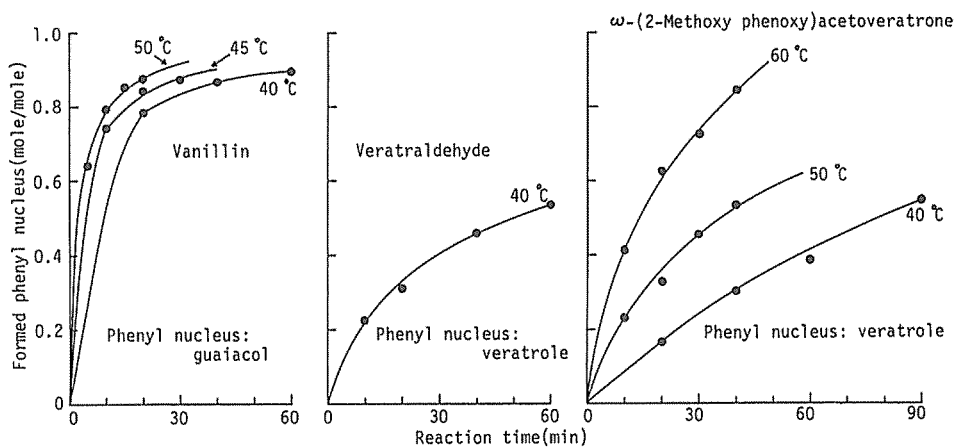


Fig. 2-16 Phenyl nuclei formed from  $\alpha$ -carbonyl models by the treatment with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Table 2-6 Reaction of acetoguaiacone with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Unreacted acetoguaiacone		Formed phenyl nucleus			
					Guaiacol		Catechol	
			(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0.2016	100	30	0.1700	84.33	0.0143	7.09	trace	
0.2025	"	60	0.1401	69.19	0.0264	13.04	"	
0.2008	"	90	0.1200	59.76	0.0360	17.93	"	
0.2014	"	120	0.0998	49.55	0.0439	21.80	"	
0.2007	110	30	0.1476	73.54	0.0222	11.06	"	
0.2012	"	60	0.1119	55.62	0.0395	19.63	"	
0.2005	"	90	0.0800	39.90	0.0547	27.28	"	
0.2005	"	120	0.0588	29.33	0.0640	31.92	"	
0.2004	120	30	0.1123	56.04	0.0383	19.11	"	
0.2005	"	60	0.0551	27.48	0.0643	32.07	0.0013	0.65
0.2005	"	90	0.0329	16.41	0.0737	36.76	0.0039	1.95
0.2001	"	120	0.0186	9.30	0.0823	41.13	0.0053	2.65

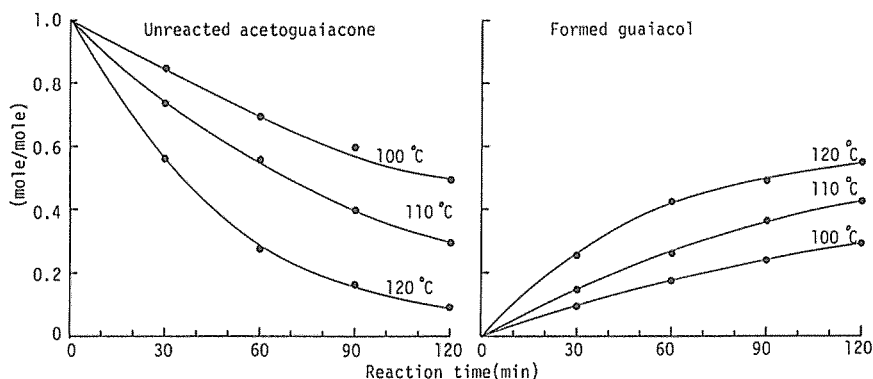


Fig. 2-17 Reaction of acetoguaiacone with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

アセトグアイアコンは40℃では全くフェノールと反応せず、また Table 2-6 および Fig. 2-17 に示す如く、100~120℃で処理してもなお未反応物が存在し、他のモデルと較べ非常にフェノール化速度が遅いといえる。しかし、100℃以上の条件下では、未反応物の低下、すなわちフェノール化によるジフェニルメタン構造形成と共にその芳香核は遊離し、更に120℃では遊離したグアイアコールの一部は脱メチル化されて、わずかではあるがカテコールの生成が観察された。

Table 2-7 および Fig. 2-18 にイソオイゲノールからのグアイアコール生成量を示す。芳香核は反応初期において比較的速やかに遊離しはじめるが、反応時間を延長しても、40℃では約40モル%、60℃では約45モル%、80℃では約50モル%量に対する漸近線となり、更なる増加はほとんど認められなかった。この現象は、1.1で考察した如くイソオイゲノールの側鎖には  $\alpha$  位および

Table 2-7 Reaction of double bond models with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Model compound	Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Formed guaiacol		
				(g)	(%)	
Isoeugenol	0.2007	40	30	0.0539	26.86	
	0.1997	"	60	0.0589	29.49	
	0.2052	"	90	0.0613	29.87	
	0.2007	"	120	0.0612	30.49	
	0.1996	60	20	0.0622	31.16	
	0.2004	"	40	0.0649	32.39	
	0.2006	"	60	0.0667	33.25	
	0.2001	"	90	0.0659	32.93	
	0.2005	80	20	0.0711	35.46	
	0.2003	"	40	0.0734	36.65	
	0.2001	"	60	0.0728	36.38	
	0.2025	"	90	0.0759	37.48	
	Eugenol	0.1950	40	60	0.0244	12.51
		0.1955	80	60	0.0245	12.53

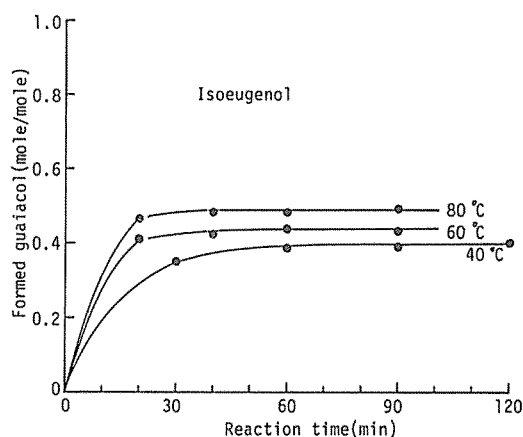


Fig. 2-18 Phenyl nucleus formed from conjugated double bond model by the treatment with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

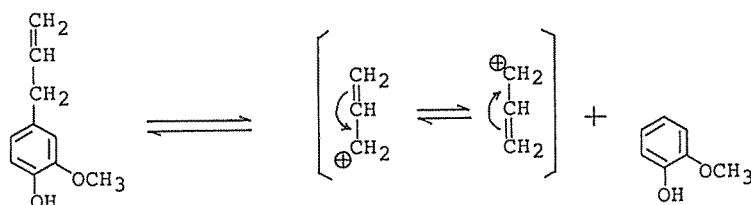


Fig. 2-19 Stabilization of carbonium ion in eugenol.

に位置するアリル (allyl) 基も、芳香核より当然その寄与は小さいであろうが、同様に作用することが予想される (Fig. 2-19)。結果は Table 2-7 に示す如く、40°C および 80°C において約 17 モル% のグアイアコールが生成した。これは、上記仮定の妥当性を裏付けていると共に、緩和な条件下において C-C 結合を選択的に開裂させるためには、ジフェニルメタン構造以外でも、生じるカチオンを安定化し得る何らかの構造を形成すればよいことを示唆するものである。

以上の諸結果より、フェノール化によりジフェニルメタン構造が形成されると、それに続き同一反応系で速やかに芳香核は遊離することが明らかとなった。しかも、これらの反応は処理温度 40°C でも効率よく進行し、安定で強固な結合とされている C-C 結合がこのような緩和な条件下で容易に開裂することは非常に興味深い。もちろん、アセトグアイアコンの如く、処理温度 100°C ではじめてその芳香核が遊離する場合もあるが、これはフェノール化速度の遅延によるものであり、ジフェニルメタン構造のメチレン結合の開裂エネルギーは、いずれの場合も非常に小さいと考えられる。

ここで、モデル化合物の構造とその芳香核遊離の挙動を比較する。

芳香核の遊離はフェノール化によるジフェニルメタン構造形成の後に生ずるため、フェノール化速度あるいはそれに伴う反応生成水 (BF<sub>3</sub> の力価を変化させる) 量の異なるモデル間の芳香核生

$\beta$  位 2 個所のフェノール化活性位置が存在するが、ジフェニルメタン構造は  $\alpha$  位フェノール化によってのみ形成されることに基づく。

次に、側鎖二重結合モデルとしてオイゲノールの反応を検討する。側鎖  $\beta$ ,  $\gamma$  位に二重結合を有する構造はリグニン中にほとんど存在せず、また  $\beta$  位および  $\gamma$  位いずれにフェノールが導入されたとしても、ジフェニルメタン構造は形成されない。しかし、ジフェニルメタン構造のメチレン結合の易開裂性が、本研究で意図する如く、開裂によって生じたカチオンの共鳴安定化にあるならば、 $\beta$ ,  $\gamma$  位

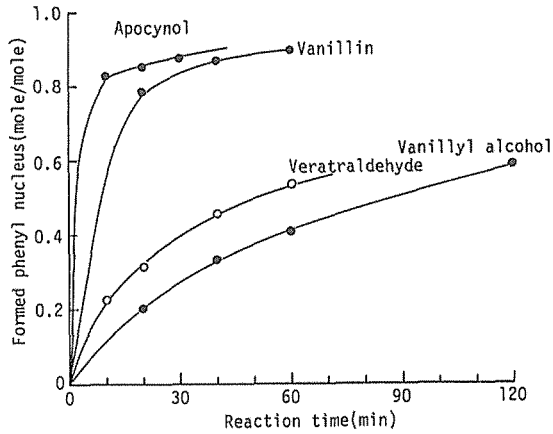


Fig. 2-20 Phenyl nuclei formed from benzyl alcohol and  $\alpha$ -carbonyl models by the treatment with standard P-BF<sub>3</sub> reagent at 40°C.  
 ●—● : guaiacol, ○—○ : veratrole

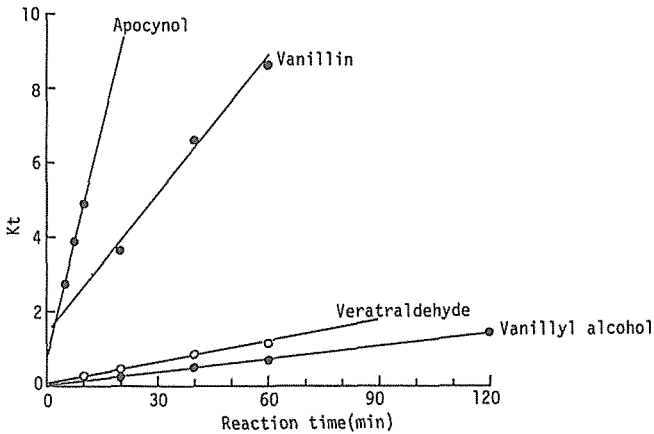


Fig. 2-21 Second-order plots for the formation of phenyl nuclei from benzyl alcohol and  $\alpha$ -carbonyl models (React. temp., 40°C).

成量は直接には比較できない。しかし、1.2で示した如く、アポシノール、バニリン、バニリルアルコールおよびベラトルムアルデヒドは、いずれもフェノールとは速やかに脱水縮合し、ジフェニルメタン構造を形成するため、これらモデル化合物からの芳香核遊離の速度差はその構造の影響を反映していることになる。なお、 $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテルもフェノールと速やかに脱水縮合するが、2量体であるため生成水の絶対量は単量体モデルの約半量となる。

Fig. 2-20 に40°Cにおける上記モデルからの芳香核生成量、また Fig. 2-21 にその

2次反応プロットを示すが、芳香核の遊離はいずれも2次速度式によく合致した。

Table 2-8 に速度定数および定法により計算した活性化エネルギーを示す。40°Cにおけるその速度定数は、アポシノール>バニリン>ベラトルムアルデヒド>バニリルアルコールであり、これを各モデルのフェノール化反応後の構造で示せば、以下の如くなる。

すなわち、ジフェニルメタン構造の中心炭素に、芳香核の開裂に

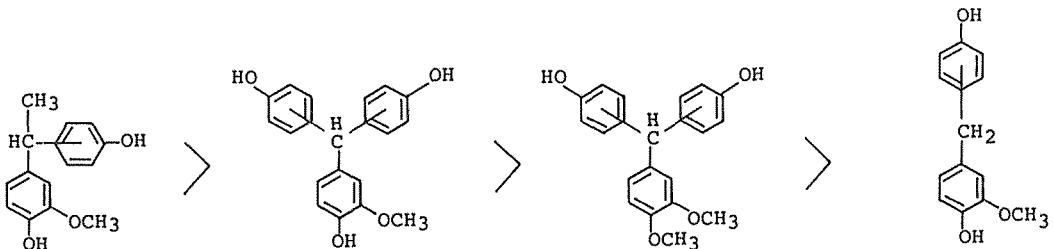


Table 2-8 Rate constants and activation energies for the formation of phenyl nucleus.

Model compound	React. temp. (°C)	Rate constant (mole · mole <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	Activation energy (kcal)
Vanillin	40	1.49 × 10 <sup>-1</sup>	15.43
	45	2.70 × 10 <sup>-1</sup>	
	50	3.95 × 10 <sup>-1</sup>	
Vanillyl alcohol	40	1.10 × 10 <sup>-2</sup>	15.15
	50	3.11 × 10 <sup>-2</sup>	
	60	6.32 × 10 <sup>-2</sup>	
Apocynol	35	4.85 × 10 <sup>-1</sup>	8.19
	40	7.06 × 10 <sup>-1</sup>	
	45	7.75 × 10 <sup>-1</sup>	
Veratraldehyde	40	1.86 × 10 <sup>-2</sup>	—

Table 2-9 Reaction of diphenylmethane with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Unreacted diphenylmethane	
			(g)	(mole/mole)
0.1916	40	30	0.1880	0.9810
0.1894	"	60	0.1849	0.9763
0.2076	80	60	0.2005	0.9659

よって生ずるカチオンの安定化に寄与しうるメチル基あるいはフェニル基が結合すると、その芳香核の遊離の速度は大幅に高まることが示唆される。例えば、バニリンとバニリルアルコールの如く結合フェノールの数が1個異なると、40°Cにおける速度定数は13.5倍の差を生ずる。また、バニリンとベラトルムアルデヒドの速度定数を比較すると、40°Cにおいてバニリンがベラトルムアルデヒドの約8倍の値を示し、フェノール性水酸基のエーテル化は芳香核遊離の速度を大きく低下させる。

そこで、芳香核の遊離におけるフェノール性水酸基の重要性を更に検討するため、フェノール性水酸基を有しないジフェニルメタンを本反応系で処理した (Table 2-9)。80°C、1時間の条件下でもなお約97%量の未反応物が存在し、極端にその反応性が低いことがわかる。すなわち、フェノール性水酸基はフリーな場合に最も芳香核遊離の速度を高めるが、エーテル化されている場合にもなお反応促進効果を有していることが示唆される。この理由については4で明らかにする。

### 2.1.2 フェノールとの核交換生成物

前項 (2.1.1) において、フェノール化によりジフェニルメタン構造を形成し得るモデル化合物の芳香核は緩和な条件下で速やかに遊離することを示したが、これが本研究の意図するフェノールとの核交換によって生じているのならば、反応液中には遊離した芳香核以外にフェノール核のみからなるジフェニルメタン誘導体が存在するはずである。

ここでは芳香核遊離の機作の明確化、すなわち核交換反応の存在を証明するため、バニリンお

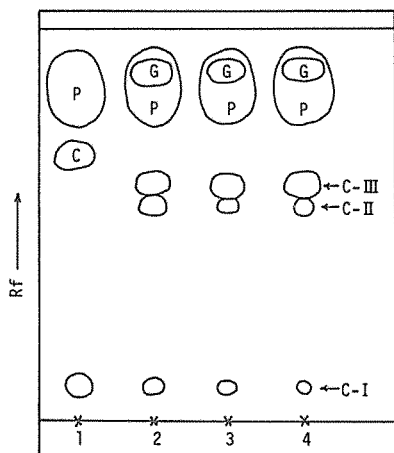


Fig. 2-22 TLC of reaction solutions in the treatment of vanillin with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Reaction condition :

1, 180°C 1 hr

2, 80°C 3 hr

3, 50°C 2 hr

4, 30°C 2 hr

Developing solvent : ethyl acetate/benzene (V/V, 1 : 4)

Detective reagent : diazotized sulfanilic acid

P, G and C : phenol, guaiacol and catechol, respectively.

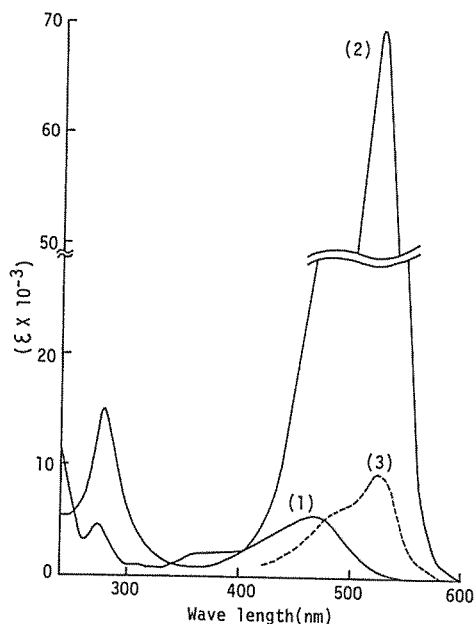


Fig. 2-23 Ultraviolet and visible light spectra of C-I.

(1) : in methyl cellosolve

(2) and (3) : after 10 min and 24 hr in 1N sodium carbonate, respectively.

よびバニリルアルコールをモデル化合物として用い、反応液中における芳香核生成物以外の成分を検索した。

標準試薬によるバニリン反応液の TLC を Fig. 2-22 に示す。処理温度80°Cでは、試薬中のフェノールおよび遊離した芳香核であるグアイアコール以外に3個のスポット (C-I, C-II, C-III) が認められたが、一方180°Cでは、グアイアコールのスポットは観察されず、かわりにその脱メチル化生成物であるカテコールが出現し、またC-IIおよびC-IIIのスポットは消失した。この事実は、C-IIおよびC-IIIは中間生成物でありC-Iが最終生成物であることを示す。そこで、C-Iの構造を検討することにした。

バニリンを標準試薬により80°C、3時間処理した反応液を大過剰のエーテル中に投入し、更に食塩飽和水を加えて激しく攪拌すると、赤色沈殿物が生成した。この赤色物質を遠心分離によって集め、減圧下で乾燥後(収率67%)、エタノール・ベンゼンで再結を行うと、赤色針状晶が生成した。この結晶は、TLCにおいて前記C-Iと同じ色調およびRf値を示し、C-Iと同一物質と考えられた(以下この結晶物質をC-Iと呼ぶ)。

C-Iはジアゾ化スルファニル酸に対して陽性であり、フェノール性水酸基を有することが示唆される。

C-I の紫外および可視部スペクトルをみると (Fig. 2-23), メチルセロソルブ溶液中では, 275 nm ( $\log \epsilon = 3.7$ ) および 466 nm ( $\log \epsilon = 3.7$ ) に吸収極大が認められる。一方, 1N 炭酸ナトリウム溶液中では 526 nm ( $\log \epsilon = 4.8$ ) に強い吸収が出現し, 溶液は鮮かな赤色を呈したが, 時間と共に次第に退色し, また 526 nm の吸収も減少した。更に, C-I を 10% 亜二チオン酸ナトリウム溶液で処理した場合には, その赤色は瞬時に消失した。これらの事実は, C-I がフェノール核と共役したキノンメチド構造を有していることを示している。

C-I はマスペクトルにおいて  $m/e$  290 に分子イオンピークを有する。

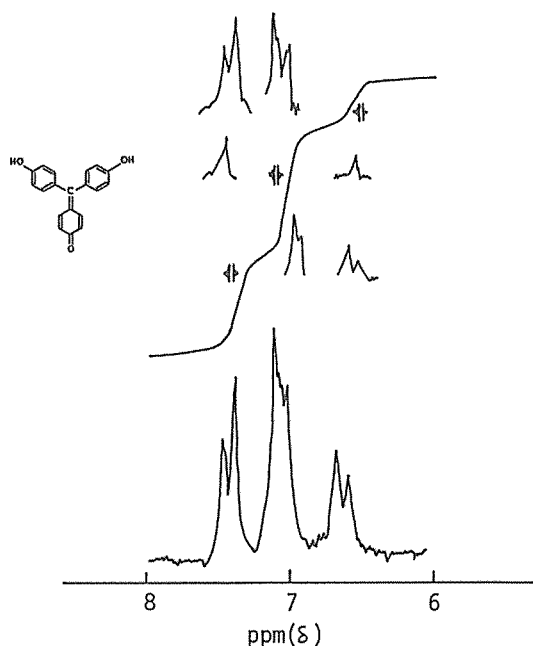


Fig. 2-24 NMR spectrum of C-I in  $CD_3OD$  (100MHz).

NMR スペクトル (Fig. 2-24) では, 芳香核領域に 3 群のシグナルを示し, その強度比は 2 : 3 : 1 である。それぞれのシグナルのデカップリングを行うと, 中央のシグナルと両サイドのシグナルの間にはカップリングが存在し, 両サイドのシグナル同志はカップリングしていないことが示唆される。従って, シグナルは次のように帰属される: 6.58-6.68 (doublet, 2H in quinone nucleus), 7.02-7.14 (multiplet, 2H in quinone nucleus and 4H in phenol nucleus), 7.04-7.48 (doublet, 4H in phenol nucleus)。

Fig. 2-25 に示す C-I の IR スペクトルは, *p*-ロゾール酸の標品と完全に一致した。

以上の諸結果から, C-I を *p*-ロゾール酸と同定した (Fig. 2-26)。

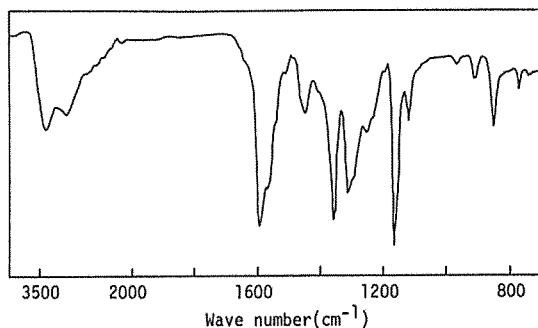


Fig. 2-25 IR spectrum of C-I.

標準試薬, 80°C, 3 時間の条件におけるバニルアルコール反応液の TLC を Fig. 2-27 に示す。反応液中のフェノールおよび遊離した芳香核であるグアイアコール以外に, 4,4'-ジヒドロキシフェニルメタンのスポットが出現し, 更に  $R_f$  0.58 に 1 個のスポットが認められた。 $R_f$  0.58 のスポットは, 4,4'-ジヒドロキシフェニルメタンの標品を本反応系で 80°C, 3 時間処理した場合にも観察され, これは核交換生成物の 1 つであると思われる。

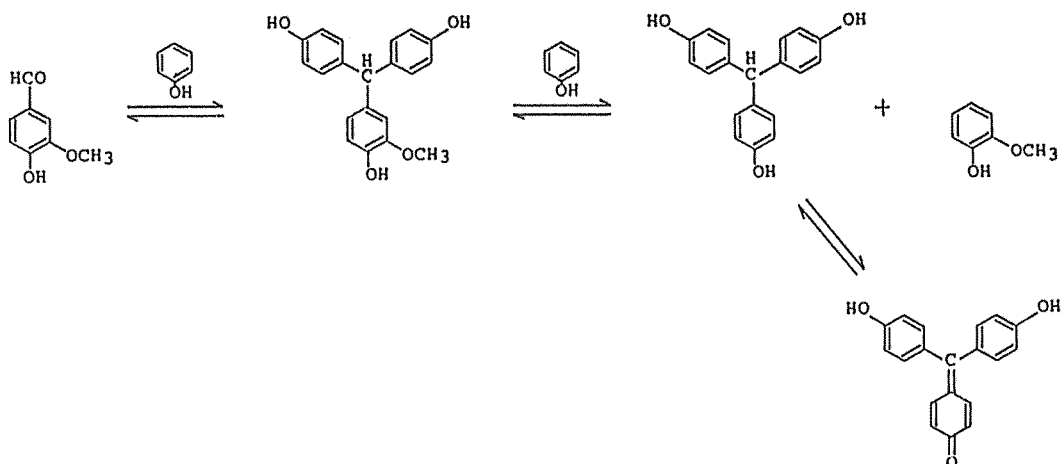
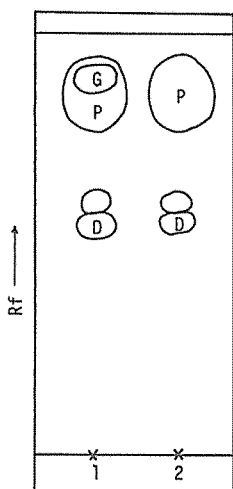
Fig. 2-26 Formation of *p*-rosolic acid from vanillin.

Fig. 2-27 TLC of reaction solutions in the treatment of vanillyl alcohol (1) and 4,4'-dihydroxydiphenylmethane (2) with standard P - BF<sub>3</sub> reagent at 80°C for 3 hr. Developing solvent : ethyl acetate/benzene (V/V, 1 : 4) Detective reagent : diazotized sulfanilic acid P, G and D : phenol, guaiacol and 4,4'-dihydroxydiphenylmethane, respectively.

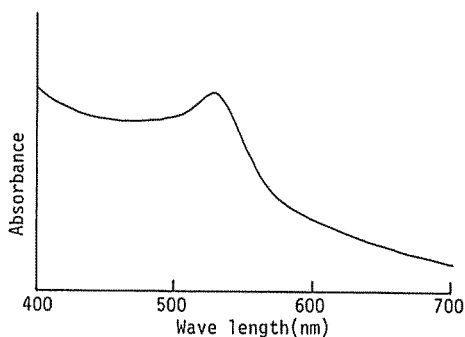


Fig. 2-28 Visible light spectrum of the extract of reaction solution of vanillyl alcohol by standard P - BF<sub>3</sub> reagent with 1N sodium carbonate. Reaction condition : 80°C, 3 hr.

バニリルアルコールあるいは4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンの反応液を1N炭酸ナトリウム溶液で抽出すると、いずれも抽出液は紫色を示すが(Fig. 2-28)、時間と共に次第に退色し、一方、1N水酸化ナトリウム溶液を用いた場合、抽出直後、液はより鮮かな紫色を呈する反面、その色はほんの瞬時しか持続しなかった。また、抽出液

の色は亜二チオン酸ナトリウム添加によって瞬時に消失した。これらの事実は、バニリルアルコールからは4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンが生成し、その一部は共役したキノンメチド構



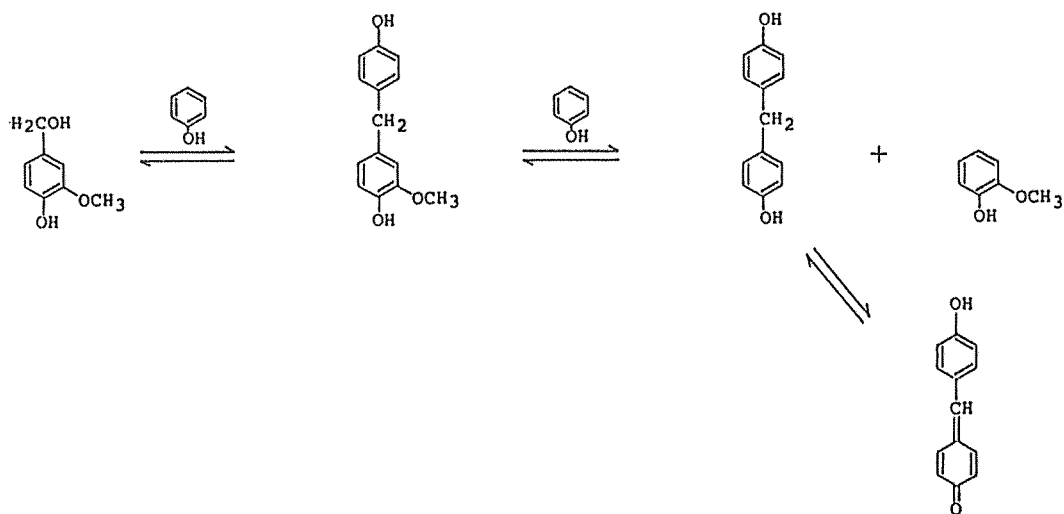


Fig. 2-29 Formation of 4,4'-dihydroxydiphenylmethane and its quinonemethide derivatives from vanillyl alcohol.

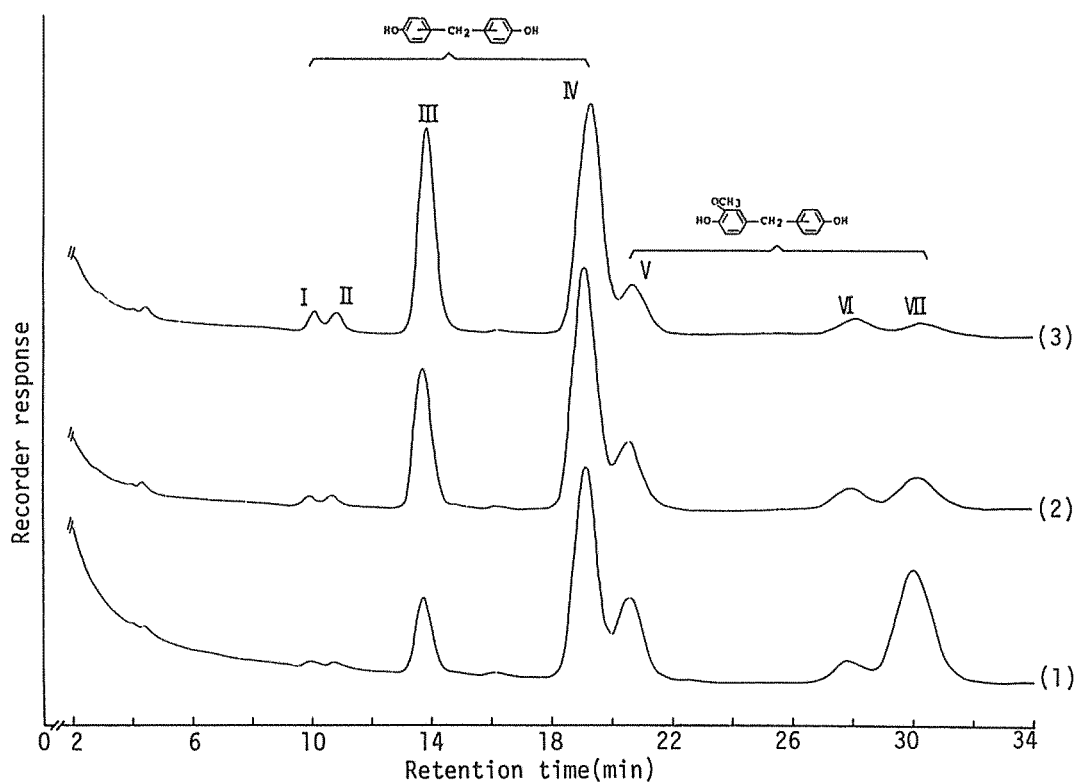


Fig. 2-30 Gas chromatograms of reaction solutions in the treatment of vanillyl alcohol with standard P-BF<sub>3</sub> reagent at 40°C.  
Reaction time : (1) 20 min, (2) 60 min, (3) 120 min.

造を形成することを示すものである (Fig. 2-29)。

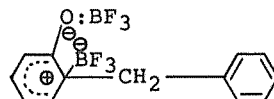
核交換反応が進行する過程におけるフェノールの結合様式について更に知見を得るため、処理温度40°Cにおけるバニリルアルコール反応液のGC分析を試みた。Fig. 2-30に示すガスクロマトグラムには7個の主要なピーク (I, II, III, IV, V, VI, VII) が観察され、ピーク I および IV は、その保持時間および標品との同時注入により、それぞれ2,2'-および4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンであることを確認した。

ジヒドロキシジフェニルメタンには6種の異性体 (2,2', 3,3', 4,4', 2,3', 2,4', 3,4') が可能であるが、そのコンフォーメーションを考慮すると、最もバルキーな構造が4,4'-異性体であり、逆に2,2'-異性体は最もコンパクトであるため、ピーク I および IV の間に存在する2個のピーク (II および III) は、2,2'-および4,4'-以外の異性体と考えられ、その保持時間および従来報告されているフェノールの各芳香核位置の活性度から推察すると、ピーク II は2,3'-異性体、ピーク III は2,4'-異性体であると思われる。一方、ピーク V, VI および VII は反応時間の延長、すなわちグアイアコール生成量の増大と共に減少しており、バニリルアルコールのフェノール化物と考えられる。すなわち、ピーク I ~ IV までは核交換後、ピーク V ~ VII は核交換前の生成物である。

Table 2-10 Reaction of vanillyl alcohol with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	4,4'-Dihydroxydiphenylmethane		Guaiacol (mole/mole)
			(g)	(mole/mole)	
0.2055	40	20	0.0778	0.2915	0.2034
0.1984	"	60	0.1058	0.4106	0.4102
0.1985	"	120	0.1075	0.4169	0.5893

ここで、反応の進行に伴う各異性体の変化をみると、ピーク I および II は反応時間20分の場合ほとんど認められず、また反応時間を延長してもその増加は極めて小さく、このような結合形態は非常に生じ難いといえる。一方、2,4'-異性体と考えられるピーク III および4,4'-異性体であるピーク IV を比較すると、反応時間20分の場合、圧倒的に4,4'-異性体の生成量が多く、フェノールはその *o*-位で優先的に反応することを示すが、反応時間を延長しても60分と120分において4,4'-異性体の生成量には大差は認められず (Table 2-10)、ピーク III のみが増大してくる。この現象は、端的には反応時間によりフェノールの反応位置が変化したことを意味するが、同一系における反応過程でフェノールの各芳香核位置の反応活性が変化するとは考え難く、これは反応中におけるジヒドロキシジフェニルメタン異性体の再編成によると考える。すなわち初期の核交換では、フェノール核 *o*-位の反応性が *o*-位よりも高いため4,4'-異性体が最も多く形成されるが、その後繰返される核交換反応の際、*o*-位結合核ではメチレン結合開裂の間



間体である  $\sigma$  錯体 (4 参照) が右の如く陰電荷の反発を伴うため形成され難く、結果として *o*-位結合核が *o*-位結合核より優先的に再

核交換されるためである。

反応を80°Cで行った場合には、バニリンおよびバニリルアルコールのいずれの核交換生成物もフェノールの *o*-位結合体が主であったが、これは初期核交換後、速やかにキノンメチド構造が形成されたため、それ以後の再編成が生じなかったことによると考える。なぜならば、この場合全ての芳香核が共役関係となるため芳香核の電子密度が低下し、BF<sub>3</sub>との錯体形成が遅延するからである。

バニリンおよびバニリルアルコールを用いた以上の検討結果から、ジフェニルメタン構造を構成する芳香核の遊離は、フェノールとの核交換によって生ずることが明確化された。また、処理温度によっては、形成されたジフェニルメタン構造は更に酸化され、共役したキノンメチド構造が生成することも示された。一般に、ジヒドロキシジフェニルメタン構造を有する化合物は、種々の酸化試薬あるいは単に空気と接触することによって容易に酸化され、着色構造すなわちキノンメチド構造を生成することが知られているが<sup>28)</sup>、本反応においては、フェノール性水酸基に BF<sub>3</sub> が配位することによって、Fig. 2-31 の如くキノンメチド構造の形成が促進されたものと考えられる。このような機構は、有機酸を含んだ反応系にルイス酸を加えると、その酸性度が高まる<sup>29)</sup> ことから支持される。



Fig. 2-31 Formation of quinonemethide structure.

## 2.2 実 験

### (1) リグニンモデル化合物

バニリン、ペラトルムアルデヒド、アセトグアイアコン、バニリルアルコール、イソオイゲノール、オイゲノールおよびジフェニルメタンは、市販品（東京化成工業KK製）を用いた。

$\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトペラトロン、 $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテル、デヒドロイソオイゲノールおよびアポシノールは1.2.2(1)と同様に、また4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンは瀬戸の方法<sup>30)</sup>により合成した。

### (2) 標準試薬によるモデル化合物の処理および生成物の分析

10ml容ガラスアルプルにモデル化合物および標準試薬を封入し、湯浴中で振盪しながら所定条件で反応を行った後、反応液を1.2.2(4)と同様に処理した。

生成物はGCによる保持時間の測定および標品との同時注入法により検討すると共に、PPC、TLC等で確認した。

グアイアコール、ペラトロールおよびアセトグアイアコンの定量は、内部標準物質として *o*-ヒドロキシベンズアルデヒドを用い、1.2.2(4)と同様の条件で、またジフェニルメタンおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンの定量は、内部標準物質としてそれぞれ2,2'-ジヒドロキシジフェニルおよび2,5-ジヒドロキシジフェニルを用い、以下の条件で行った。

装置：柳本G180型

カラム：ステンレス製，径 3 mm，長さ 2 m

充填剤：5 % Silicone SE 30-Chromosorb WAW（ガスクロ工業製）

カラム温度：170℃（ジフェニルメタンの定量）

190℃（4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンの定量）

キャリアーガス：He

検出器：FID

バニリンから生成する赤色結晶物質の IR は，KBr 錠剤法により，また NMR は重メタノール溶液として 100MHz，TMS を内部標準として測定した。

### 3 メトキシル基の脱メチル化反応

メトキシル基すなわちメチルアリアルエーテルは，一般に他のエーテル結合と比較して種々の化学反応に対して安定であり，酸あるいはアルカリ条件下におけるパルプ化反応後も，なおその大部分はリグニン中に保持されている。

従来報告されているメトキシル基の脱メチル化反応としては，ヨウ化水素酸によりそのメチル基をヨウ化メチルとして遊離させる反応<sup>31)</sup>が著名であり（Fig. 2-32），これは Zeisel 法としてメ

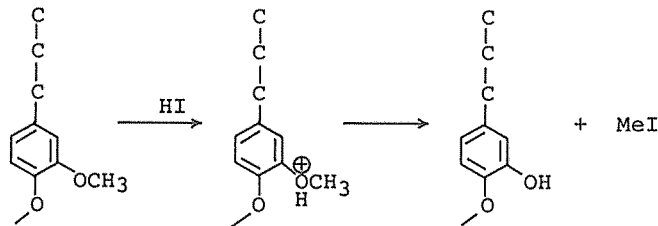


Fig. 2-32 Demethylation of methoxyl group by hydriodic acid.

トキシル基の定量に用いられている。ヨウ化水素酸のかわりにリン酸とヨウ化物の混合物を用いても，同様にヨウ化メチルが生じ，メトキシル基は脱メチル化される<sup>32)</sup>。また，メチル基利用を目的としたものとしては，イオウの求核性を用いたジメチルスルフィドの製造<sup>33,34)</sup>が知られており，リグニンをイオウと共に200℃以上に加熱することによって実行される。更に，塩素<sup>35)</sup>，硝酸<sup>36)</sup>，塩酸<sup>37)</sup>，臭化水素酸<sup>38)</sup>あるいは五塩化リン<sup>39)</sup>を用いた方法等も報告されている。しかし，Zeisel 法あるいはイオウを用いた方法は，いずれもその開裂生成物に主眼を置き，開裂後の芳香核構造についてはほとんど検討されておらず，また大部分の方法は反応が複雑であり定量性に乏しい。

ここで  $\text{BF}_3$  および大過剰のフェノールの存在する本反応系におけるメトキシル基の挙動を考察すると，アルキルアリアルエーテル構造を有するメトキシル基が側鎖アリアルエーテル結合と全く同様に挙動するであろうことは当然予想される。すなわち，メトキシル酸素原子に  $\text{BF}_3$  が配

位することによって O-Me 間の結合が弱められ、メチルカルボニウムイオンの生成が促進される。もちろん、カチオンの安定化因子を有しないメチルカルボニウムイオンの生成を伴うメトキシ基の開裂には、ベンジルアリアルエーテル結合よりも高エネルギーを要すると予想されるが、本反応の原動力は  $\text{BF}_3$  の求電子特性のみに基づいているため、複雑な 2 次的副反応は可及的に抑制されることが期待できる。

本項においては、メトキシ基の脱メチル化反応を検討するため、針葉樹リグニンからの芳香核生成物であるグアイアコールを用いその脱メチル化挙動に検討を加えると共に、モデル化合物からのカテコール生成反応をも考究した。

### 3.1 結果および考察

#### 3.1.1 メトキシ基の脱メチル化

種々の温度条件下、標準試薬によるグアイアコールの反応液を GC, TLC, PPC 等によって検

Table 2-11 Reaction of guaiacol with standard P- $\text{BF}_3$  reagent.

Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Unreacted guaiacol		Formed catechol		
			(g)	(mole/mole)	(g)	(mole/mole)	(1)+(2)
0.3970	180	10	0.1590	0.4005	0.2164	0.6145	1.0150
0.3964	"	20	0.0366	0.0923	0.3113	0.8854	0.9777
0.4034	"	30	0.0130	0.0322	0.3325	0.9293	0.9615

討した。フェノール化および核交換反応が効率よく進行する緩やかな温度領域では、未反応物がほぼ定量的に回収されたが、処理温度  $100^\circ\text{C}$  付近からカテコールの生成が認められ、以後温度上昇と共に増加し、それに伴って、クレゾールの生成も観察された。しかし、反応液には未反応グアイアコール、カテコールおよびクレゾール以外の生成物は認められなかった。

Table 2-11 および Fig. 2-33 に処理温度  $180^\circ\text{C}$  におけるカテコール生成量を示す。反応時間の延長と共に未反応グアイアコールの減少およびカテコールの増加が認められ、反応後 30 分ではほぼ 90% 以上のメトキシ基が脱メチル化されている。また、未反応グアイアコールおよび生成カテコールの合計値は、反応時間と共に若干減少するものの、ほぼ用いたグアイアコール量に匹敵し、生成カテコールの重合等の副反応はほとんど生ぜず、脱メチル化反応はほぼ定量的に進行するといえる。

ルイス酸を用いたアルキルアリアルエーテル結合の開裂に関してはいくつかの報告がみられ、McOmie 等<sup>40)</sup>は三臭化ホウ素

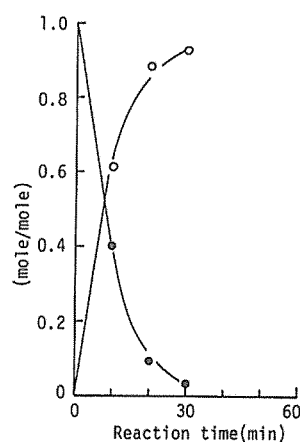


Fig. 2-33 Reaction of guaiacol with standard P- $\text{BF}_3$  reagent at  $180^\circ\text{C}$ .  
●—● : guaiacol,  
○—○ : catechol

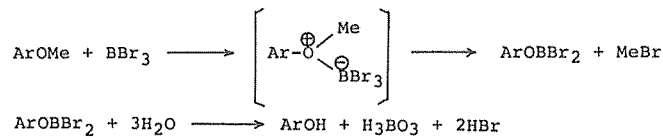


Fig. 2-34 Cleavage of alkyl aryl ether linkage by boron tribromide.

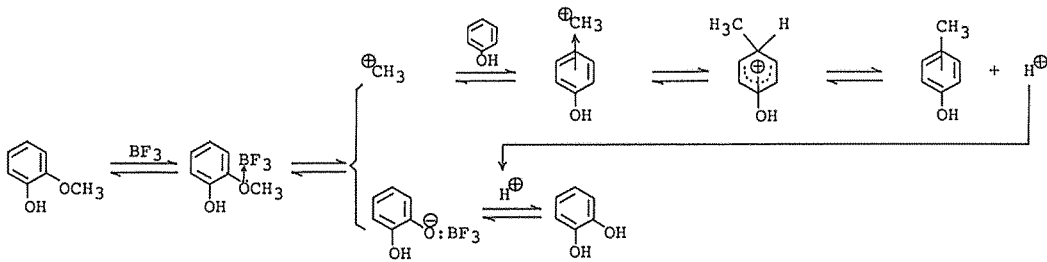


Fig. 2-35 Proposed mechanism for the demethylation of methoxyl group in the presence of phenol and boron trifluoride.

を用いると室温あるいはそれ以下の温度条件下で速やかに開裂することを示し、反応は Fig. 2-34 の如く進行すると推定している。また、Lange<sup>41)</sup>もピリジンおよび無水塩化アルミニウムにより、45°Cの条件下でバニリンの85~90%のメトキシル基が脱メチル化されることを報告している。すなわち、ルイス酸を用いると、前記した種々の脱メチル化反応(p.44)より非常に緩和な条件下で反応が進行するといえるが、三臭化ホウ素あるいは塩化アルミニウムを用いた反応は、いずれもメトキシル基酸素原子とルイス酸との錯体形成およびその加水分解により進行するため、存在するエーテル基と同量のルイス酸が反応によって消費されることになる。従って、初期反応系は無水条件であること、また存在するエーテル基および電子供与原子よりも過剰のルイス酸を含有することが必要となる。

一方、本反応は同様にルイス酸である  $\text{BF}_3$  を用いたものであるが、反応系には電子供与基を有するフェノールが大過剰に存在しているにもかかわらず、 $\text{BF}_3$  の求電子特性に基づく側鎖のフェノール化あるいは核交換反応は緩和な条件下で速やかに生じており、また無水条件下におけるグアイアコールの反応液を直ちに TLC で検索しても、カテコールのスポットが観察されるため、脱メチル化に錯体の加水分解を必要としないことは明白である。すなわち、本反応系において、 $\text{BF}_3$  は単独の電子供与基によって固定されるのではなく、錯体⇌遊離を繰返すことによって触媒として作用していると考えられ、脱メチル化反応は生成物としてカテコール以外にクレゾールが認められたことを考慮すると、Fig. 2-35 の如く、メトキシル基酸素原子への  $\text{BF}_3$  の配位によって O-Me 間の結合が弱められ、生じたメチルカルボニウムイオンにフェノールの  $\pi$  電子が求核的攻撃をすることによって進行したものとする。  $\text{BF}_3$  が単に触媒としてのみ反応に関与していることは、グアイアコールに対し  $\text{BF}_3$  添加量をモル比0.7とした場合にも効率よく脱メチル化が

Table 2-12 Reaction of guaiacol with P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample (g)	BF <sub>3</sub> /Sample (mole ratio)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Unreacted guaiacol		Formed catechol		(1)+(2)
				(g)	(mole/mole)	(g)	(mole/mole)	
0.3963	0.7	160	30	0.3171	0.8002	0.0629	0.1789	0.9791
0.3958	"	"	60	0.2543	0.6425	0.1166	0.3321	0.9746
0.3969	"	"	120	0.1760	0.4434	0.1918	0.5448	0.9882
0.3969	"	"	180	0.1360	0.3427	0.2275	0.6462	0.9889
0.3999	"	170	30	0.2753	0.6884	0.0996	0.2808	0.9692
0.3956	"	"	60	0.1908	0.4823	0.1725	0.4916	0.9739
0.3970	"	"	120	0.1008	0.2539	0.2584	0.7338	0.9877
0.3996	"	"	180	0.0528	0.1321	0.3064	0.8645	0.9966
0.3988	"	180	30	0.2250	0.5642	0.1517	0.4289	0.9931
0.3985	"	"	60	0.1302	0.3267	0.2365	0.6691	0.9958
0.3952	"	"	120	0.0596	0.1508	0.2958	0.8439	0.9947
0.3952	"	"	150	0.0472	0.1194	0.3078	0.8781	0.9975

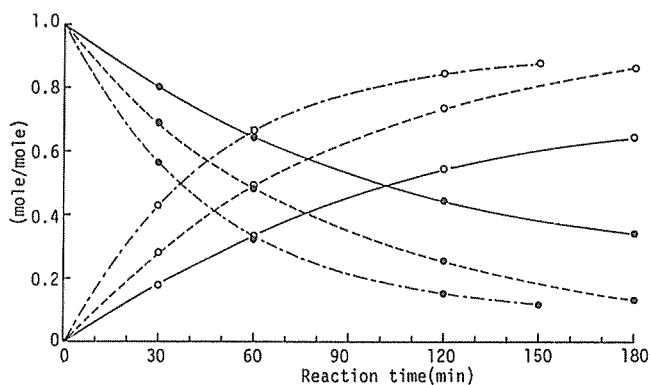


Fig. 2-36 Reaction of guaiacol with P-BF<sub>3</sub> reagent [BF<sub>3</sub>/Sample (mole ratio) : 0.7]  
 React. temp. : — 160°C, - - - 170°C, - • - 180°C  
 ●—● : guaiacol, ○—○ : catechol

進行することからも明らかである (Table 2-12 および Fig. 2-36)。

ここで、反応を速度論的に取扱うと、グアイアコールの脱メチル化の場合、反応にはグアイアコール、フェノールおよび BF<sub>3</sub> が関与しており、カテコール生成速度 (V) は次の如く表し得る。

$$V = K[\text{グアイアコール}]^{\alpha} [\text{フェノール}]^{\beta} [\text{BF}_3]^{\gamma} \dots\dots(1)$$

K : 速度定数

しかし、フェノールはグアイアコールに対し大過剰に存在するため、反応過程におけるその濃度変化は無視することができ、また BF<sub>3</sub> は触媒であるため、これらの濃度はいずれも一定とみな

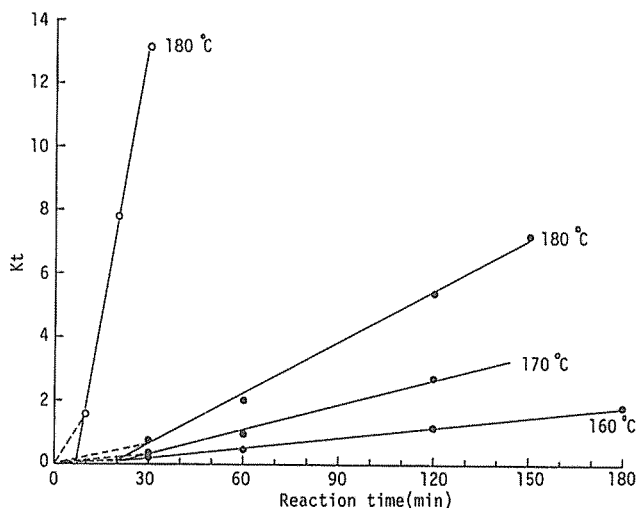


Fig. 2-37 Second-order plots for the formation of catechol from guaiacol.  
 Used P-BF<sub>3</sub> reagent : ○—○ standard,  
 ●—● BF<sub>3</sub>/Sample (mole ratio) 0.7

Table 2-13 Rate constants and activation energy for the demethylation of methoxyl group in guaiacyl nucleus.

React. temp. (°C)	Rate constant, K (mole · mole <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	Activation energy (kcal)
180* <sup>1</sup>	5.78 × 10 <sup>-1</sup>	} 30.6
180* <sup>2</sup>	5.17 × 10 <sup>-2</sup>	
170* <sup>2</sup>	2.62 × 10 <sup>-2</sup>	
160* <sup>2</sup>	1.08 × 10 <sup>-2</sup>	

Used reagent : \* 1 standard, \* 2 BF<sub>3</sub>/sample (mole ratio) 0.7

し得る。従って、式(1)は次のように簡略化できる。

$$V = K[\text{グアイアコール}]^\alpha \dots\dots(2)$$

そこで  $\alpha$  値を検討したところ、Fig. 2-37 に示す如く、反応温度および BF<sub>3</sub>濃度を変化させたいずれの反応も、2次速度式とした場合  $Kt$  と時間との間に直線関係が認められた [ $V = K(\text{グアイアコール})^2$ ]。なお、時間0への外挿線が原点を通らないのは、反応時間の不一致すなわち反応容器が所定温度に達するまでのタイムラグによると考える。

Table 2-13 に各条件における速度定数を示す。

絶対温度の逆数および速度定数の log 値に対するアレニウスプロットは直線を示し、その勾配より、本反応系におけるグアイアシル核メトキシル基の脱メチル化の活性化エネルギーとして 30.6 kcal を得た。

### 3.1.2 モデル化合物からのカテコール生成



Table 2-14 Reaction of model compounds with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Model compound	Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Formed phenyl nucleus						
				Guaiacol			Catechol			
				(g)	(%)	(mole/mole)	(g)	(%)	(mole/mole)	
Vanillyl alcohol	0.3963	180	10	0.1414	35.68	0.4431	0.1545	38.99	0.5458	0.9889
	0.4014	"	20	0.0473	11.78	0.1463	0.2404	59.89	0.8385	0.9848
	0.3960	"	30	0.0259	6.54	0.0812	0.2617	66.09	0.9252	1.0064
Apocynol	0.3986	"	10	0.1241	31.13	0.4218	0.1109	27.82	0.4250	0.8468
	0.4017	"	20	0.0552	13.74	0.1862	0.1814	45.16	0.6898	0.8760
	0.4053	"	30	0.0364	8.98	0.1217	0.2054	50.68	0.7741	0.8958
Vanillin	0.3954	"	30	0.0859	21.72	0.2662	0.1899	48.03	0.6636	0.9298
	0.3956	"	60	0.0364	9.20	0.1128	0.2289	57.86	0.7995	0.9123
	0.3956	"	90	0.0153	3.87	0.0474	0.2402	60.72	0.8389	0.8863
	0.3966	"	120	0.0078	1.97	0.0241	0.2448	61.72	0.8529	0.8770
Acetoguaiacone	0.3990	"	10	0.0809	20.28	0.2714	0.0757	18.97	0.2863	0.5577
	0.3995	"	20	0.0316	7.91	0.1059	0.1262	31.59	0.4767	0.5826
	0.4003	"	30	0.0211	5.27	0.0706	0.1448	36.17	0.5459	0.6165

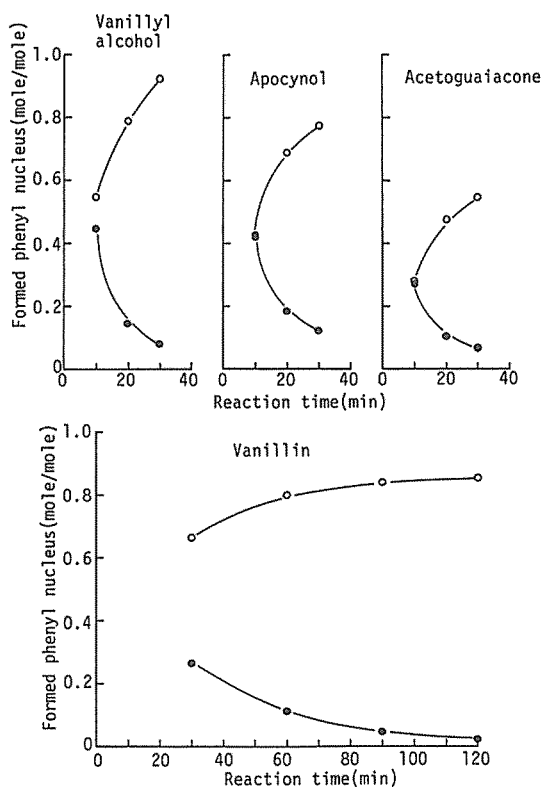


Fig. 2-38 Phenyl nuclei formed from model compounds by the treatment with standard P-BF<sub>3</sub> reagent at 180°C.

●—● : guaiacol, ○—○ : catechol

前項までの試験によって、リグニン側鎖のフェノール化、フェノールとの核交換および脱メチル化反応は、いずれも本反応系において進行することが明らかとなったが、単一処理によりリグニン芳香核を多価フェノールへと誘導するためには、脱メチル化反応を前項の如く単独で行うのではなく、フェノール化および核交換と同時に進行させねばならず、この場合、フェノール化生成水および核交換生成物であるジフェニルメタン誘導体の混在する系での反応となる。

そこで、フェノール化により水を生成し、また核交換生成物の構造の異なる4種のモデル化合物を供試し、標準試薬、180°C処理における芳香核生成挙動を比較検討した (Table 2-14 および Fig. 2-38)。

予想された如く、いずれのモデルからもグアイアコールおよびカテコールの生成が認められ、両生成物の合計値で示される遊離した芳香核総量は、アポシノールおよびバニリンではほぼ90モル%、またバニリルアルコールでは反応初期からほぼ100モル%である。アセトグアイアコンからの生成量は他のモデルと比較して少なく、180°C、30分の条件下でも約60モル%であるが、これはフェノール化速度の遅れ、すなわちジフェニルメタン構造形成が遅延したことに基づくものであ

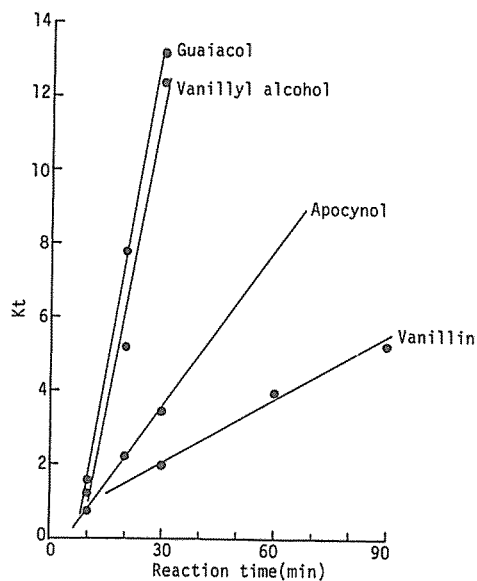


Fig. 2-39 Second-order plots for the formation of catechol from model compounds (React. temp., 180°C).

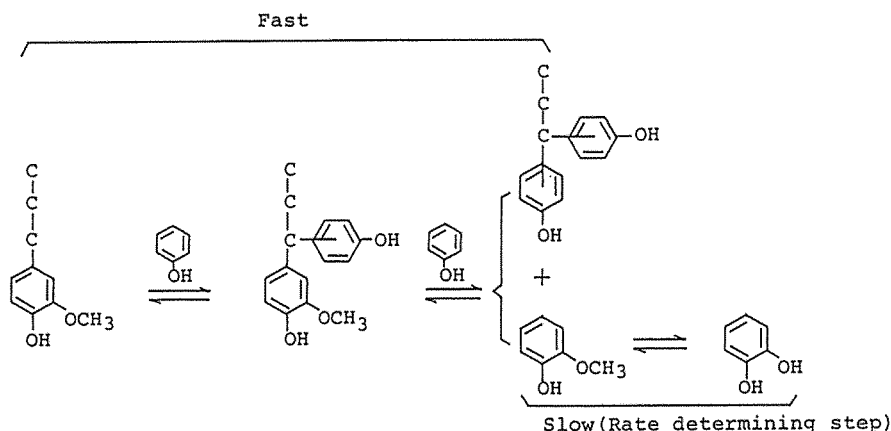


Fig. 2-40 Formation of catechol from softwood lignin.

Table 2-15 Rate constants for the formation of catechol from model compounds.

Model compound	React. temp. (°C)	Rate constant, K (mole · mole <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )
Guaiacol	180	5.78 × 10 <sup>-1</sup>
Vanillyl alcohol	"	5.59 × 10 <sup>-1</sup>
Apocynol	"	1.48 × 10 <sup>-1</sup>
Vanillin	"	6.71 × 10 <sup>-2</sup>

る。

カテコール生成は側鎖のフェノール化および核交換反応との相乗効果として表れるが、その速度はグアイアコールからのカテコール生成と同様、みかけ上2次速度式とした場合、Kt と時間との間に直線関係が得られた (Fig. 2-39)。

これらの事実は、180°Cにおけるカテコール生成の律速段階はメトキシル基の脱メチル化にあり、フェノール化および核交換反応は反応初期に速やかに完了していることを示す (Fig. 2-40)。

Table 2-15に速度定数を示す。カテコール生成速度は、バニリルアルコール>アポシノール>バニリンの順であり、特にバニリルアルコールの速度は同一反応系におけるグアイアコールとほぼ近似しているが、バニリンではバニリルアルコールの約1/8となる。これら3種のモデル化合物は、フェノール化生成水量が等しく、更に180°Cではその芳香核がほぼ瞬時にグアイアコールとして遊離するため、脱メチル化反応開始時におけるBF<sub>3</sub>活量およびグアイアコール濃度はほぼ同一とみなし得るが、そのカテコール生成速度が異なっている事実は、反応系中に存在する核交換生成物(バニリルアルコールの場合ジフェニルメタン、バニリンの場合トリフェニルメタン)によって脱メチル化反応が影響されることを示唆している。

しかしいずれにしても、以上の諸結果から、本反応系での処理によってジフェニルメタン構造を形成し得る芳香核がほぼ定量的に多価フェノールとして遊離することは明らかであり、これは

本研究において意図する3段反応が、同時にしかも生成物の2次的縮合等の副反応を伴うことなく進行することを示すものである。

### 3.2 実験

#### (1) リグニンモデル化合物

グアイアコール、バニリン、バニリルアルコールおよびアセトグアイアコンは市販品（東京化成工業KK製）を用いた。

アポシノールは1.2.2 (1)と同様に調製した。

#### (2) P-BF<sub>3</sub>試薬によるモデル化合物の処理および生成物の定量

17ml容ステンレス製マイクロオートクレーブに、モデル化合物およびP-BF<sub>3</sub>試薬〔標準試薬あるいはBF<sub>3</sub>添加量をBF<sub>3</sub>/Sample=0.7（モル比）に調節した試薬〕を封入し、油浴中で振盪しながら所定条件で反応を行った。

反応液の処理および生成物の分析条件は1.2.2 (4)と同様である。なお、定量用内部標準物質には*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドを用いた。

## 4 反応におよぼす三フッ化ホウ素およびフェノールの影響

多価フェノール生成反応におけるBF<sub>3</sub>およびフェノールの役割りを更に明確化すると共に、適正な分解条件設定に必要な基礎資料を得るため、反応系におけるBF<sub>3</sub>およびフェノール添加量を種々変化させ、個々の反応におよぼすそれらの影響を検討した。

### 4.1 結果および考察

#### 4.1.1 添加フェノールの減少に伴う反応形態の変化

これまでの反応は主として大過剰のフェノールを含む標準試薬を用いて行ってきたが、ここではまず添加フェノール量が反応形態におよぼす影響を検討することにした。個々の反応（フェノール化、核交換、脱メチル化）に対する影響については次項以下で述べる。

Table 2-16 Reaction conditions.

(mole ratio)		
Model compound	Boron trifluoride	Phenol
1	2.5	40
1	2.5	9
1	2.5	7
1	2.5	6
1	2.5	5

Table 2-16 に示す如く、モデル化合物に対してBF<sub>3</sub>添加量を一定とし、フェノール添加量をモル比40～5まで変化させた条件下でバニリンおよびバニリルアルコールを処理したところ、添加量9～5の条件下ではモデル化合物に対する試薬の溶解能が極

端に低下し、バニリンの場合は、試薬との配合直後に激しく攪拌しても、なお未溶解物が懸濁した状態にあり、またバニリルアルコールは更に溶解し難く、反応容器の底に強く附着し、反応液を振盪しても容易には溶解しなかった。

40℃、20分反応後では、バニリンで初期に観察された懸濁物質はみられなかったが、反応容器

Table 2-17 Yields of red precipitates formed by the treatment of vanillin with P-BF<sub>3</sub> reagents at 40°C for 1 hr.

Sample (g)	Reaction condition Phenol/Sample(mole ratio)	Yield	
		(g)	(%)
0.1994	9	0.2177	109.18
0.2048	7	0.2641	128.96
0.1913	6	0.2456	128.38
0.1996	5	0.2516	126.05

の底に暗赤色油状物（粘調，粒状）の沈殿が認められ，これは反応時間の延長と共に増加した。また，上澄液を GC, TLC で検索したところ，添加量 7～5 の場合未反応物が認められたが，90 分後には消失した。一方，バニルアルコールにおいては添加量 7～5 で，その量が減少してはいるが，なお容器の底に未反応物の付着がみられた(60分後には消失)。またバニリンと同様，反応時間と共に暗赤紫色の油状物の沈殿生成も認められた。なお，添加量40の場合には両モデル共容易に試薬に溶解し，また反応後に油状物の生成は認められなかった。

バニリンから生成した油状物はエーテル難溶，エタノール易溶，バニルアルコールからのそれはエーテル可溶であり，またそれらの色は共役系の存在を示唆しており，これらの挙動は2.1.2 で述べたフェノール化生成物である3核体および2核体の性状と極めて類似している。すなわち，上記油状物は添加フェノールの減少に伴う試薬の溶解能低下により，フェノール化生成物が系外に沈殿したものと考えられたが，更にそれらの性状に検討を加えた。

Table 2-17 にバニリンから生成した赤色物質の収量を示す。添加量 9 での収量が他と比較して若干少ないが，7～5 における値はよく近似している。

Fig. 2-41 に添加量 9 および 5 における生成物の紫外および可視部スペクトルを示す。図には比較のためバニリンの核交換生成物である *p*-ロゾール酸の吸収も付記したが，いずれも *p*-ロゾール酸と同様，280 nm および 450 nm 付近に極大を有して

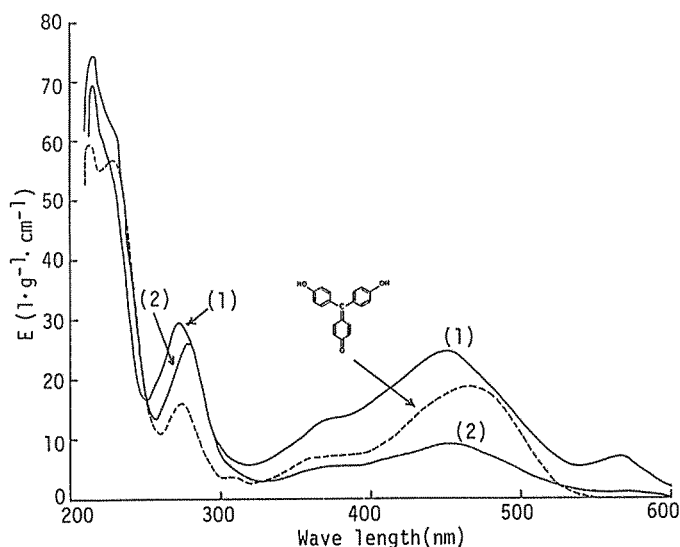


Fig. 2-41 Ultraviolet and visible light spectra of red precipitates formed from vanillin (in methyl cellosolve).  
Reaction condition : Phenol/Sample (mole ratio)  
; (1) 9, (2) 5

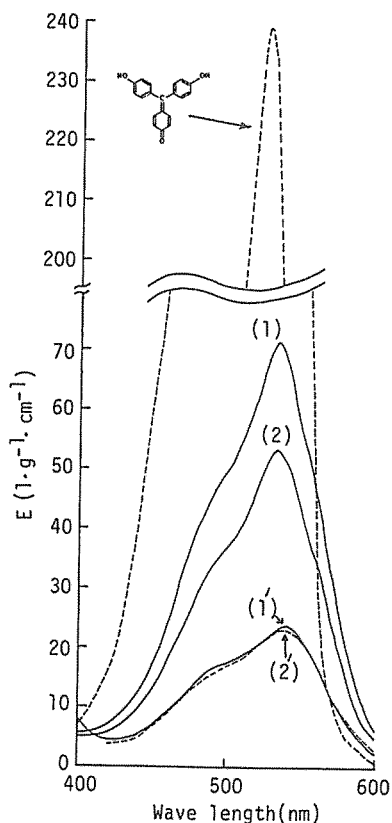


Fig. 2-42 Visible light spectra of red precipitates formed from vanillin (in 1N sodium carbonate).  
Reaction conditions (1) (2): the same as in Fig. 2-41  
(1') and (2'): after 70 hr in 1N sodium carbonate.

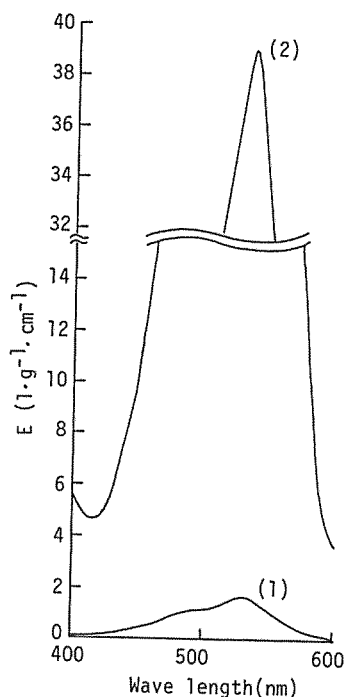


Fig. 2-43 Visible light spectra of the extracts of reaction solutions of vanillin by  $P-BF_3$  reagents with 1N sodium hydroxide.  
Reaction condition :  
Phenol/Sample (mole ratio) ;  
(1) 40, (2) 9  
React. temp. ; 40 °C  
React. time ; 60 min.

おり、一方、1N 炭酸ナトリウム溶液中 (Fig. 2-42) では、新たに530 nm 付近に極大が出現し、液は鮮かな赤色を呈した。しかし、70時間後にはその色は退色し、530 nm の吸収も減少した。また、両生成物を 1N 水酸化ナトリウム溶液に溶解させ、更に亜二チオン酸ナトリウムを添加すると、その赤色は瞬時に退色し、530 nm の吸収も完全に消失した。これらの諸事実は、生成物中の共役構造がフェノール核と共役したキノンメチドであることを示している。

添加量40の場合には、試薬の溶解能が高く生成物が反応系に溶解しているため、反応液を 1N 水酸化ナトリウム溶液で抽出し、その可視部スペクトルを測定した (Fig. 2-43)。530 nm の吸光度は添加量 9 における抽出液と比較して極めて小さく、反応系中のフェノールが減少すると生成物の酸化が促進されることが示唆される。これはフェノールの減少、すなわち  $BF_3$  の配位し得る電子供与原子が減少することによって  $BF_3$  の活動度が高まり、その結果として、生成物の水酸基へ

の配位の確率が増大したことによると考える。

Fig. 2-42 に示す 1N 炭酸ナトリウム溶液中における 530 nm の吸収は、いずれも *p*-ロゾール酸よりも小さく、また添加フェノールの減少と共に低下するが、これは試薬の溶解能低下により核交換生成物が早くから系外に沈殿し、BF<sub>3</sub>との接触のチャンスが低下したためであろう。

#### 4.1.2 フェノール化反応

モデル化合物とフェノールとの反応性は、1.2と同様反応生成水量から考察する。

Table 2-18 にフェノール化反応に対するフェノール添加量の影響を示す。バニリンおよびバニリルアルコール共に添加量40では等モル量の水が生成するのに対し、添加量9以下では生成水量は大幅に減少し、特にバニリンではフェノール量と比例的に低下している。この現象は、反応溶媒として重要な役割りを有するフェノールの減少によって、反応が不均一となったことに基づく

Table 2-18 Water formed by the treatment\* of model compounds with P-BF<sub>3</sub> reagents.

Model compound	Sample (g)	Reaction condition (mole ratio)		Formed water	
		BF <sub>3</sub> /Sample	Phenol/Sample	(mole/100g)	(mole/mole)
Vanillin	0.1975	2.5	40	0.6529	0.9933
	0.1985	"	9	0.3032	0.4612
	0.1963	"	7	0.1609	0.2448
	0.2061	"	6	0.1267	0.1928
	0.1986	"	5	0.0677	0.1030
Vanillyl alcohol	0.2023	"	40	0.6467	0.9959
	0.2024	"	9	0.3779	0.5820
	0.2023	"	7	0.4692	0.7226
	0.2009	"	6	0.4647	0.7156
	0.1988	"	5	0.4973	0.7658

\* React. temp. : 40°C, React. time : Phenol/Sample (mole ratio) 40 ; 20 min, all others ; 10 min.

Table 2-19 Water formed by the treatment of model compounds with P-BF<sub>3</sub> reagents at 40°C for 10 min.

Model compound	Sample (g)	Reaction condition (mole ratio)		Formed water	
		BF <sub>3</sub> /Sample	Phenol/Sample	(mole/100g)	(mole/mole)
Vanillin	0.1975	2.5	40	0.6529	0.9933
	0.1979	1.2	"	0.6500	0.9889
	0.2034	0.6	"	0.5924	0.9013
Vanillyl alcohol	0.2023	2.5	"	0.6467	0.9959
	0.1964	1.2	"	0.6542	1.0074
	0.2031	0.6	"	0.6334	0.9754

と考える。すなわち、バニリンは2モルのフェノール化ではじめて1モルの水を生成するが、添加量9～5の条件下では1モルのフェノール化段階（ジフェニルメタン構造）ですでに系外に沈殿し、また同条件下におけるバニリルアルコールの試薬への溶解性はバニリンよりも更に悪く、試料が容器の底に付着するため、その付着形態によって試薬との接触面積が異なり、溶解量にはばらつきが生ずることになるからである。

Table 2-19 にBF<sub>3</sub>添加量と反応生成水量との関係を示す。バニリンの場合は添加量0.6で若干低い値を示すが、全体としては、いずれの条件においても、両モデル共ほぼ等量の水を生成しており、フェノール化反応は等モル量以下のBF<sub>3</sub>の添加で進行するといえる。

従来行われてきたプロトン触媒によるフェノール化では、効率よく反応を進行させるために比較的高い処理温度を必要としたが、基本的反応機作は Fig. 2-44 の如くルイス酸触媒と同一と考

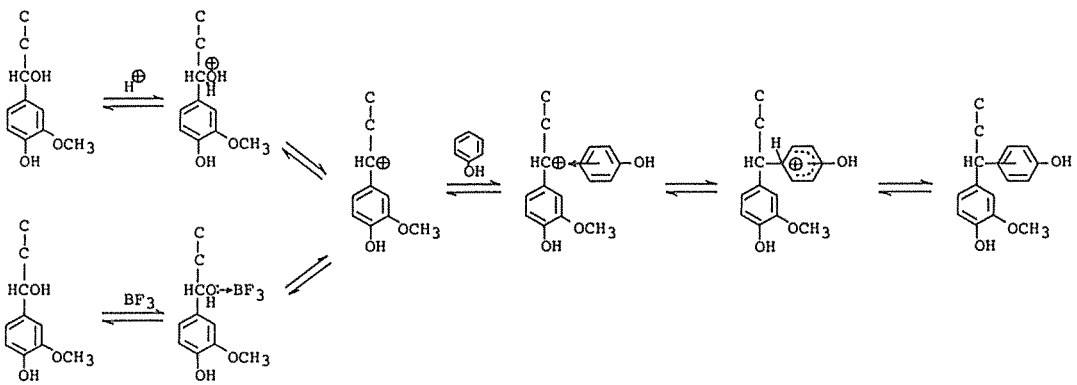


Fig. 2-44 Reaction mechanism of benzyl alcohol with phenol using proton or boron trifluoride as catalyst.

えられ、本反応系において40℃という非常に緩和な条件で反応が進行するのは、BF<sub>3</sub>の強力な求電子力により速やかにカチオン生成が促進されるためと考える。

#### 4.1.3 フェノールとの核交換反応

Table 2-20 および Fig. 2-45～Fig. 2-47 にBF<sub>3</sub>添加量と芳香核生成量との関係を示す。バニリンおよびバニリルアルコールの核交換反応に対する添加BF<sub>3</sub>量の影響は大きく、バニリンの場合は添加量を2.5から1.2に減少させると、グアイアコール生成量は大きく減少し、更に0.6ではほぼ0となった。また、バニリルアルコールでは1.2の条件で、すでにグアイアコールの生成は認められなかった。しかし、イソオイゲノールでは2.5から1.2に減少させても生成量に大きな変化はなく、また0.6においてもなお効率よく反応が進行している。

核交換反応は側鎖のフェノール化後に生ずるが、バニリンおよびバニリルアルコールのフェノール化は等モル量の生成水を伴うのに対し、イソオイゲノールでは水の生成はない。すなわち同一条件で処理を行っても、バニリンおよびバニリルアルコールとイソオイゲノールとでは、フェ



Table 2-20 Reaction of model compounds with P-BF<sub>3</sub> reagents at 40°C.

Model compound	Sample (g)	Reaction condition (mole ratio)			React. time (min)	Formed guaiacol	
		BF <sub>3</sub> /Sample	H <sub>2</sub> O/BF <sub>3</sub>	Phenol/Sample		(g)	(%)
Vanillin	0.1991	2.5	0.5	40	20	0.1275	64.04
	0.1980	"	"	"	40	0.1405	70.96
	0.2003	"	"	"	60	0.1465	73.14
	0.2001	1.2	1.0	"	20	0.0131	6.55
	0.2011	"	"	"	40	0.0261	12.98
	0.1989	"	"	"	60	0.0354	17.80
	0.2015	"	"	"	120	0.0589	29.23
	0.1997	0.6	2.0	"	20	—	—
	0.2010	"	"	"	40	—	—
	0.2007	"	"	"	60	—	—
	0.2003	"	"	"	120	trace	—
	Vanillyl alcohol	0.2021	2.5	0.5	"	20	0.0331
0.2005		"	"	"	40	0.0537	26.78
0.2001		"	"	"	60	0.0661	33.03
0.2001		"	"	"	120	0.0949	47.43
0.2015		1.2	1.0	"	20	—	—
0.1992		"	"	"	40	—	—
0.2009		"	"	"	60	—	—
0.1999		"	"	"	120	trace	—
0.1997		0.6	2.0	"	20	—	—
0.2016		"	"	"	40	—	—
0.2008		"	"	"	60	—	—
0.2006		"	"	"	120	—	—
Isoeugenol	0.1989	2.5	0.1	"	20	0.0513	25.79
	0.1992	"	"	"	40	0.0572	28.71
	0.2005	"	"	"	60	0.0591	29.48
	0.2010	"	"	"	120	0.0614	30.55
	0.2000	1.2	0.2	"	20	0.0469	23.45
	0.2002	"	"	"	40	0.0537	26.82
	0.2011	"	"	"	60	0.0557	27.70
	0.1998	"	"	"	120	0.0605	30.28
	0.2007	0.6	0.4	"	20	0.0181	9.12
	0.2009	"	"	"	40	0.0280	13.94
	0.1990	"	"	"	60	0.0376	18.89
	0.1989	"	"	"	120	0.0528	26.55

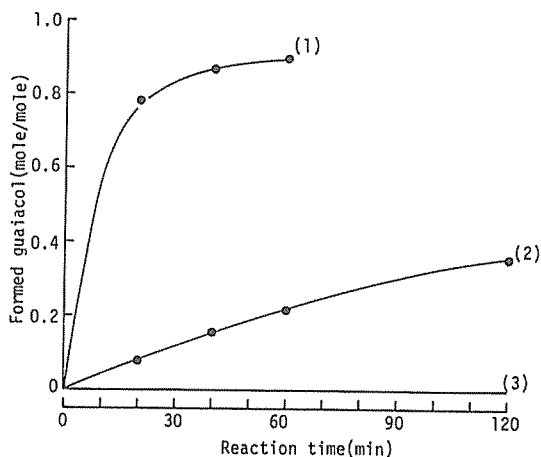


Fig. 2-45 Phenyl nucleus formed from vanillin by the treatment with P-BF<sub>3</sub> reagents at 40°C.

Reaction condition (mole ratio) :

	BF <sub>3</sub> /Sample	H <sub>2</sub> O/BF <sub>3</sub>	Phenol/Sample
(1)	2.5	0.5	40
(2)	1.2	1.0	"
(3)	0.6	2.0	"

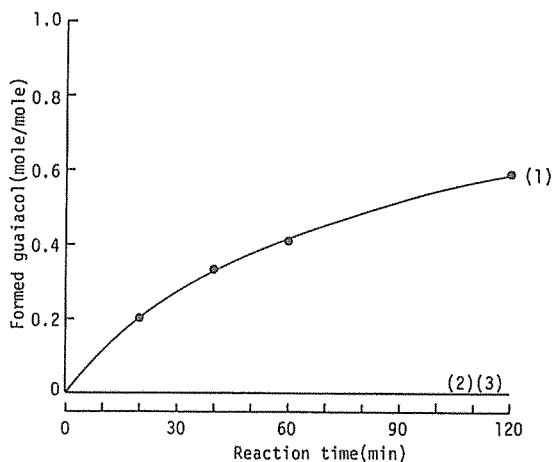


Fig. 2-46 Phenyl nucleus formed from vanillyl alcohol by the treatment with P-BF<sub>3</sub> reagents at 40°C.

Reaction conditions (1)(2)(3) : the same as in Fig. 2-45.

ノール化生成水量が異なるため、核交換反応開始時における BF<sub>3</sub>の活量が異なっていることになる。そこで、核交換反応開始時における反応系中の水分量を計算し Table 2-20 に付記した。これはフェノール化生成水および反応系中に初めから存在する水の合計値である。添加量2.5, 1.2および0.6において、バニリンおよびバニリルアルコールでは、いずれも BF<sub>3</sub>に対する水のモル比がそれぞれ0.5, 1.0および2.0となり、添加量1.2以下では核交換時にすでに等モル量以上の水が存在するが、イソオイゲノールではそれぞれ0.1, 0.2および0.4であり、いずれも BF<sub>3</sub>の1/2以下である。

以上の事実は、BF<sub>3</sub>がモデル量(モル)以下であっても、存在する水が BF<sub>3</sub>よりも少ない場合には核交換反応は進行するが、逆に BF<sub>3</sub>が過剰に存在しても、同時にそれ以上の水が含まれる場合には核交換速度は大きく低下することを示しており、核交換反応は BF<sub>3</sub>添加量よりもむしろ反応系に存在する水の比率によって大きく影響されるといえる。

従来の報告にみられるジフェニルメタン誘導体の開裂反応は、いずれもプロトン触媒反応として説明されている。すなわち、フェノール樹脂硬化物の分解には *p*-トルエンスルホン酸が

用いられており<sup>42)</sup>、また Grangaard<sup>43)</sup>はアニリン・塩酸塩を用いた反応を報告している。一方、ルイス酸を用いた反応においても、柘植等<sup>44)</sup>は、塩化アルミニウムによるジフェニルメタン誘導体の開裂は塩化アルミニウムが反応系中の水に作用した結果生成するプロトンで触媒されると述べ

ている。*p*-トルエンスルホン酸あるいはアニリン・塩酸塩を用いた例から、確かにジフェニルメタン誘導体の開裂はプロトン触媒によっても生ずるといえるが、通常このような反応には高エネルギーを要し、例えば、フェノール樹脂硬化物の分解は150℃以上、またアニリン・塩酸塩を用いた反応は220~240℃で実行されている。しかし、一方BF<sub>3</sub>を用いた本反応あるいは塩化アルミニウムを用いた柘植等の反応は、いずれも非常に緩和な温度条件で進行する。また、もし本反応系における核交換が、柘植等のように反応系中に初期より存在する水あるいはフェノール化反応に伴う生成水に

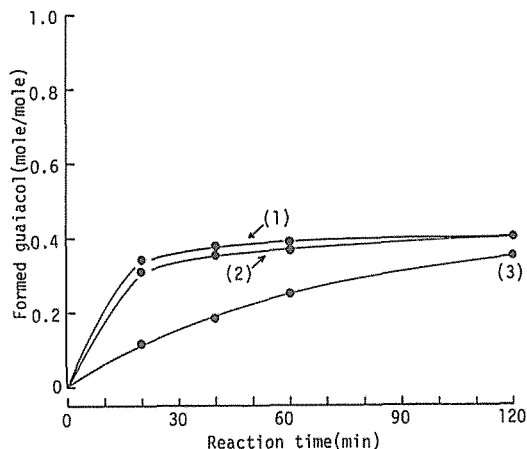


Fig. 2-47 Phenyl nucleus formed from isoeugenol by the treatment with P-BF<sub>3</sub> reagents at 40°C.  
Reaction condition(mole ratio) :

	BF <sub>3</sub> /Sample	H <sub>2</sub> O/BF <sub>3</sub>	Phenol/Sample
(1)	2.5	0.1	40
(2)	1.2	0.2	"
(3)	0.6	0.4	"

BF<sub>3</sub>が作用した結果生成したプロトンによって触媒されるのであれば、BF<sub>3</sub>添加量が多くても、存在する水がそれに対し少ない場合には、生成するプロトン量も少なく、核交換速度は遅いことになるが、実際にはBF<sub>3</sub>添加量の減少およびBF<sub>3</sub>に対する水の比率の増大と共にその速度は大巾に低下している。これらの事実は、プロトン触媒反応のみでは説明できず、明らかに核交換反応にBF<sub>3</sub>自身が関与していることを示すものである。すなわち核交換反応は、BF<sub>3</sub>あるいはプロトンの

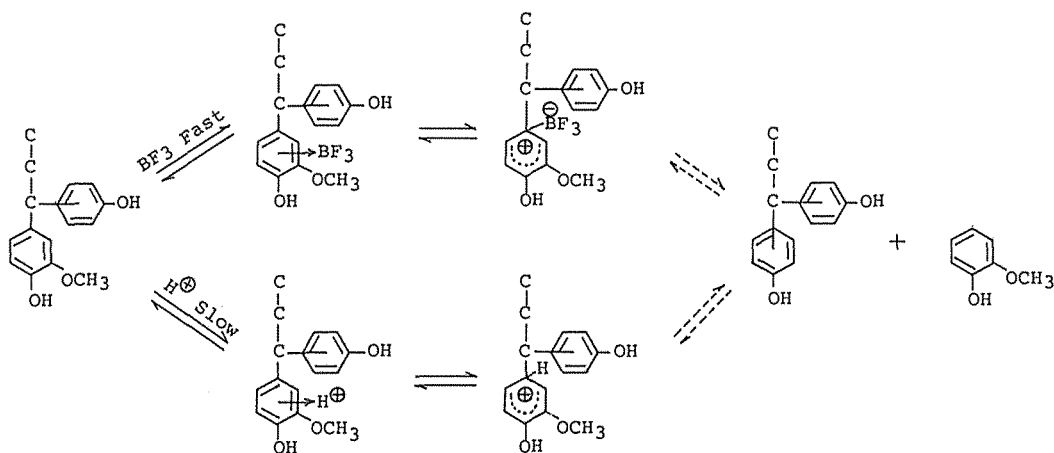


Fig. 2-48 Intermediate π and σ complexes in the exchange of guaiacyl nucleus for phenol using proton or boron trifluoride as a catalyst.

いずれによっても触媒されるが、その速度は芳香核と触媒との  $\pi$  錯体および  $\sigma$  錯体形成能の違いによって支配され、強い求電子能を有する  $\text{BF}_3$  を用いると、これら錯体形成の活性化エネルギーがプロトンの場合よりも低く、緩和な条件で反応が進行する (Fig. 2-48)。芳香核とルイス酸との間におけるこのような錯体の存在は Aalbersberg 等<sup>49)</sup>によって認められている。

このような反応機構の妥当性は、次の実験結果によっても裏づけられる。Table 2-21 に示す如

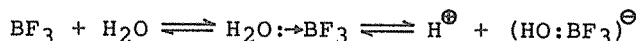
Table 2-21 Reaction of vanillin with P- $\text{BF}_3$  reagent.

Sample (g)	Reaction condition (mole ratio)			React. temp. (°C)	React. time (min)
	$\text{BF}_3/\text{Sample}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$	Phenol/Sample		
0.3997	0.9	1.3	40	40	60
0.3971	"	"	"	180	"
0.3975	"	"	"	"	180
0.4005	"	"	"	"	300

Formed phenyl nucleus						
Guaiacol			Catechol			(1)+(2)
(g)	(%)	(1) (mole/mole)	(g)	(%)	(2) (mole/mole)	
	trace			—		
0.2630	66.23	0.8117	0.0208	5.24	0.0724	0.8841
0.2423	60.96	0.7470	0.0421	10.59	0.1463	0.8933
0.2318	57.88	0.7093	0.0547	13.66	0.1887	0.8980

く  $\text{BF}_3$  添加量 0.9 の条件でバニリンを処理した場合、処理温度  $40^\circ\text{C}$  でグアイアコールの生成はほとんど認められないが、 $180^\circ\text{C}$  では用いたバニリン量にほぼ匹敵する芳香核が遊離する。これは反応系の水が  $\text{BF}_3$  に対して 1.3 倍 (モル比) 存在するため、 $\text{BF}_3$  の大部分は固定され活動度が低下した結果、 $\text{BF}_3$  との錯体を必要とする緩和な条件下では反応が生じなかったが、この場合にも反応系には、



によって生じたプロトンが存在しており、 $180^\circ\text{C}$  ではプロトン触媒反応として核交換が進行したものである。

Table 2-22 および Fig. 2-49 にフェノール添加量と芳香核生成量の関係を示す。

前述した如く (4.1.1), 添加量を 9 以下に減少させると、モデル化合物、特にバニリン、バニリルアルコールの試薬に対する溶解性が極端に低下し、更にフェノール化生成物 (3 核体あるいは 2 核体) も系外に沈殿する。これらの現象はいずれも核交換反応に大きな影響をおよぼすため、各試料間のグアイアコール生成量を直接比較することはできない。

バニリルアルコールおよびイソオイゲノールの場合、添加量を 40 から 9 に減少させても、生

Table 2-22 Reaction of model compounds with P-BF<sub>3</sub> reagents at 40°C for 60 min.

Model compound	Sample (g)	Reaction condition (mole ratio)		Formed guaiacol	
		BF <sub>3</sub> /Sample	Phenol/Sample	(g)	(%)
Vanillin	0.2005	2.5	40	0.1466	73.12
	0.2001	"	9	0.0723	36.13
	0.2011	"	7	0.0955	47.49
	0.1994	"	6	0.0918	46.04
	0.2001	"	5	0.0627	31.33
Vanillyl alcohol	0.2008	"	40	0.0664	33.07
	0.2015	"	9	0.0716	35.53
	0.2005	"	7	0.1155	57.61
	0.2010	"	6	0.0938	46.67
	0.2006	"	5	0.0878	43.77
Isoeugenol	0.1997	"	40	0.0589	29.49
	0.1992	"	9	0.0573	28.77
	0.2009	"	7	0.0624	31.06
	0.2012	"	6	0.0541	26.89
	0.2007	"	5	0.0472	23.52

成量に大きな変動は認められないのに対し、バニリンでは、フェノール化生成物が3核体であるため核交換が生ずる前に系外に沈殿する比率が大きく、生成量は約1/2以下に低下している(バニリルアルコールおよびイソオイゲノールのフェノール化生成物はいずれも2核体)。添加量9~5の範囲では、各モデル共添加量7で生成グアイアコールに極大が認められ、特にバニリルアルコールおよびイソオイゲノールにおけるその量は添加量40の場合より多く、フェノール量の減少と共に核交換速度が増大することが示唆される。この現象は次のように説明し得る。フェノール量が減少するとBF<sub>3</sub>の活動度が高まり、フェノール化生成物の水酸基にBF<sub>3</sub>が配位する確率が大きくなる(p.54)。従って、アニオンの生成は促進され、それが芳香核と共鳴することによって核の電子密度は高められる(Fig. 2-50)。また一方、BF<sub>3</sub>の活動度増大は錯体形成に関与しうるフリーなBF<sub>3</sub>量をも増加させることになり、核交換反応の第1段階すなわち芳香核とBF<sub>3</sub>とのπ錯体形成が促進される。このようなフェノール性水酸基の核交換反応に対する寄与は、2.1.1で示した如くフェノール性水酸基がメチルエーテル化されたペラトルムア

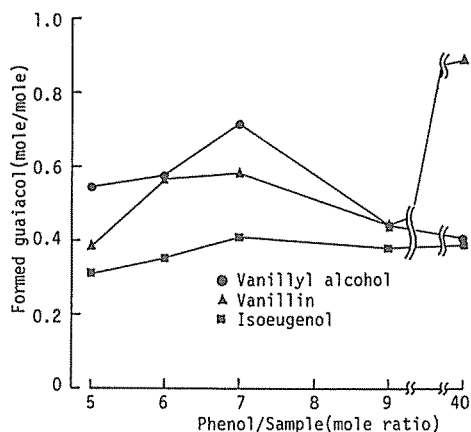


Fig. 2-49 Effect of the amount of phenol on the formation of guaiacol.

Reaction condition :

BF<sub>3</sub>/Sample (mole ratio) ; 2.5

React. temp. ; 40 °C

React. time ; 60 min.

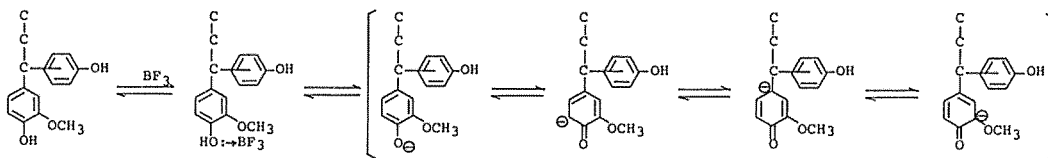


Fig. 2-50 Formation of anion by the coordination of boron trifluoride to phenolic hydroxyl group.

ルデヒドの核交換速度がバニリンよりも極めて遅いこと、更に水酸基を有しないジフェニルメタンでは80℃においてもほぼ定量的に未反応物が回収される事実から明らかである。

#### 4.1.4 メトキシル基の脱メチル化反応

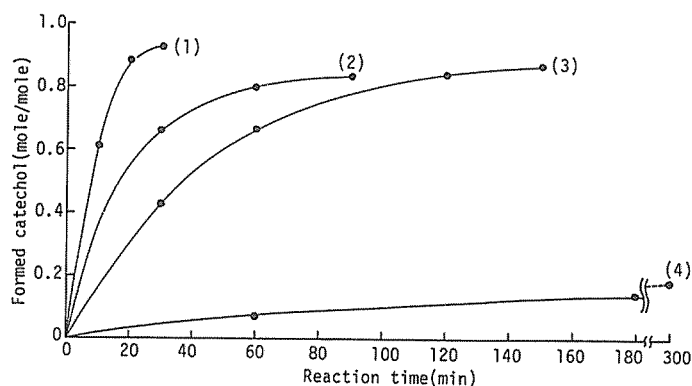


Fig. 2-51 Reaction of guaiacol (1)(3) and vanillin (2)(4) with P-BF<sub>3</sub> reagents at 180°C.

Reaction condition (mole ratio):

	BF <sub>3</sub> /Sample	H <sub>2</sub> O/BF <sub>3</sub>	Phenol/Sample
(1)	2.0	0.1	40
(2)	2.4	0.5	"
(3)	0.7	0.3	"
(4)	0.9	1.3	"

Fig. 2-51 に脱メチル化反応に対する BF<sub>3</sub>添加量の影響を示す。ここでモデル化合物としてバニリンを用いたのは、反応に対する水の影響を検討するためである。すなわち、グアイアコールの反応系に微量の水を正確に添加することは困難であるが、バニリンの場合、BF<sub>3</sub>添加量2.4および0.9のいずれにおいても180℃の条件下では、フェノール化およびそれに続く核交換反応は速やかに生じ、ほぼ反応初期から等モル量のグアイ

アコールおよび水の存在する系での脱メチル化反応とみなし得るからである。しかし、反応系には核交換生成物であるトリフェニルメタンも存在しており、これは脱メチル化速度に影響をおよぼすため、両モデルの結果を直接比較することはできないが、個々のモデルにおける反応条件と脱メチル速度との考察は可能である。

グアイアコールの結果に示されるように、BF<sub>3</sub>添加量が等モル量以下であっても存在する水がBF<sub>3</sub>より少ない場合には、脱メチル化反応は効率よく進行するが、一方バニリンからのカテコール生成は、ほぼ等モル量のBF<sub>3</sub>を添加しても水がそれ以上存在する場合には、非常に遅延している。これらの挙動は核交換反応と同様であり、本反応系におけるメトキシル基の脱メチル化もBF<sub>3</sub>自身によって触媒されると結論できる (Fig. 2-35 参照)。

Table 2-23 および Fig. 2-52 に反応に対するフェノールの影響を示す。グアイアコールの脱メ

Table 2-23 Reaction of guaiacol with P-BF<sub>3</sub> reagents at 160 °C for 30 min.

Sample (g)	Reaction condition (mole ratio)		Unreacted guaiacol	
	BF <sub>3</sub> /Sample	Phenol/Sample	(g)	(mole/mole)
0.3975	2.5	40	0.0363	0.0913
0.4056	"	9	0.2153	0.5308
0.4039	"	7	0.2499	0.6187
0.3972	"	6	0.2584	0.6506
0.3938	"	5	0.2941	0.7468

チル化速度は、添加フェノール量の減少と共に大きく低下している。これは、BF<sub>3</sub>の活動度増大によってメトキシル基酸素のみならずフェノール性水酸基の酸素原子にもBF<sub>3</sub>が配位する比率が多くなった結果、生成した隣接アニオン (Fig. 2-50 参照) との電気的反発によって脱メチル化の際の遷移エネルギーが高められたことによると推定される。

#### 4.2 ま と め

以上の諸結果より、フェノール化、核交換および脱メチル化反応にはいずれもBF<sub>3</sub>が触媒として関与していることが明らかとなった。そして、これらの反応は等モル量以下のBF<sub>3</sub>の存在で効率よく進行するが、反応系に存在する水はその触媒能を低下させるため、反応に際してはフェノール化に伴う生成水および初期より反応系に含まれる水に留意し、H<sub>2</sub>O/BF<sub>3</sub>(モル比) < 1 に設定することが必要である。なお、核交換反応はプロトンによっても触媒されるが、この場合はBF<sub>3</sub>よりその求電子能が劣るため、反応にはより高エネルギーを必要とする。

一方、フェノールはカチオンの受容体として働くのみならず反応溶媒としても重要な役割りを演じている。すなわち、フェノール添加量を減少させると、それによってBF<sub>3</sub>の活動度が増大し核交換速度は高められるものの、試料および生成物の反応系への溶解性が大きく低下するため均一な反応進行が困難になり、更に生成物の酸化あるいは脱メチル化速度の低下をも引き起こすことになる。従って、反応にはある程度過剰量添加することは必須である。

また、フェノール性水酸基は、芳香核の電子密度増大により緩和な条件下での核交換反応を可能にしている。

#### 4.3 実 験

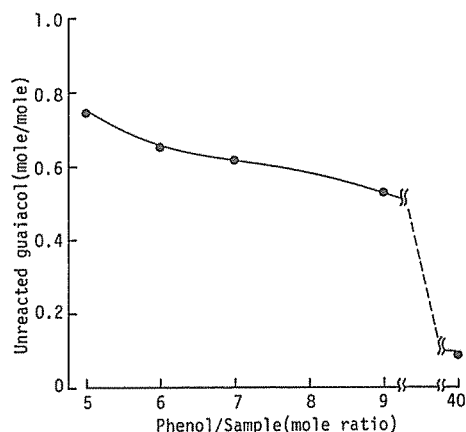


Fig. 2-52 Effect of the amount of phenol on the demethylation of methoxyl group(model compound : guaiacol).  
Reaction condition :  
BF<sub>3</sub>/Sample (mole ratio) ; 2.5  
React. temp. ; 160 °C  
React. time ; 30 min.

## (1) リグニンモデル化合物

バニリン, バニリルアルコールおよびイソオイゲノールは, 市販品(東京化成工業KK製)を用いた。

(2) P-BF<sub>3</sub>試薬によるモデル化合物の処理および生成物の定量

10ml容ガラスアンプルあるいは17ml容ステンレス製マイクロオートクレープに, モデル化合物およびP-BF<sub>3</sub>試薬(BF<sub>3</sub>あるいはフェノール添加量を変化させた試薬)を封入し, 所定条件で反応を行った。

反応液の処理および生成物の分析条件は, 1.2.2 (4)と同様である。なお, 定量用内部標準物質には *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドを用いた。

## (3) 反応生成水の定量

1.2.2 (3)と同様に行った。

## (4) フェノール添加量の減少に伴う赤色沈殿物の単離

バニリン200mgを10ml容ガラスアンプル中で Phenol/Sample (モル比) 9~5に調節した P-BF<sub>3</sub>試薬と共に40°C, 1時間処理する。室温まで冷却後, 上澄液を除き, 少量(約5 ml)のエタノールを加え赤黒色沈殿物を溶解後, 定量的に50ml容共栓付円沈管に移し出す。30°C, 減圧下で全液量2~3 mlまで濃縮後, 大過剰の水を加え激しく攪拌する。沈殿する赤色微粒子を遠心分離後, 上澄液を除去し, 再び大過剰の水を加え同様の操作を行う。減圧下で水分を留去し, エーテル洗浄後, 五酸化リン上で減圧乾燥する。

## 第2章 シリングル単位における3段反応

本章では, グアイアシル核と共にシリングル核を有する広葉樹リグニンの分解機作を明確化するため, 多価フェノール生成に必要な3段反応に対するシリングル単位の挙動に検討を加えた。

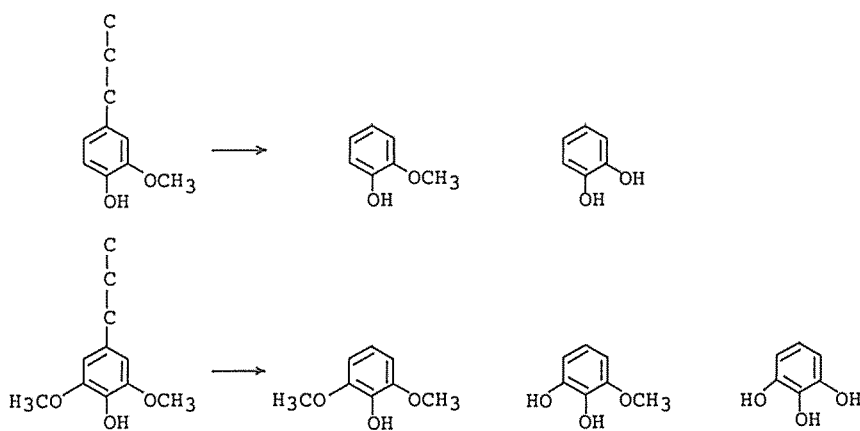


Fig. 2-53 Possible products from hardwood lignin by the treatment with P-BF<sub>3</sub> reagent.



広葉樹リグニンの場合、本反応系での処理によってグアイアシル単位からグアイアコールおよびカテコールが生成すると同時に、シリングル単位の芳香核はピロガロール-1,3-ジメチルエーテルとして遊離し、更に脱メチル化されて、ピロガロール-1-メチルエーテルおよびピロガロールへと変換されることが予想される (Fig. 2-53)。

### 1 結果および考察

シリングル単位における芳香核遊離の挙動を検討するため、モデル化合物としてシリングアル

Table 2-24 Reaction of syringaldehyde with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Formed pyrogallol-1,3-dimethyl ether	
			(g)	(%)
0.1992	40	15	0.0548	27.51
0.1935	"	30	0.0812	41.96
0.2010	"	60	0.1078	53.63
0.2002	"	90	0.1211	60.49
0.2007	"	120	0.1315	65.52
0.1996	50	20	0.0926	46.39
0.1997	"	40	0.1124	56.28
0.1997	"	60	0.1242	62.19
0.2025	"	90	0.1371	67.70
0.2000	60	20	0.1081	54.05
0.1984	"	40	0.1268	63.91
0.2011	"	60	0.1360	67.63
0.2009	"	80	0.1428	71.08

デヒドを標準試薬により、40~60°C 処理した (Table 2-24 および Fig. 2-54)。

各処理温度において、時間と共にピロガロール-1,3-ジメチルエーテル生成量は増加し、シリングル単位における芳香核もグアイアシル単位と同様緩和な条件でフェノールと交換される。もちろん、このような核交換はフェノール化によるジフェニルメタン構造形成後に生ずるが、シリングアルデヒドを標準試薬で40°C、10分処理すると、0.9960 (モル/モル)の水が生成することから、フェノール化反応は反応初期に完了している。

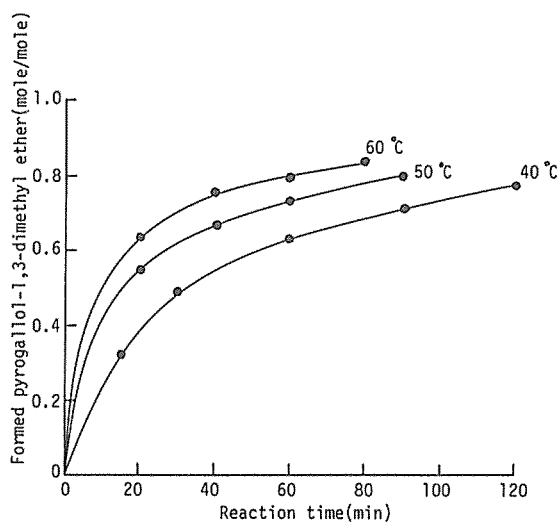


Fig. 2-54 Phenyl nucleus formed from syringaldehyde by the treatment with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

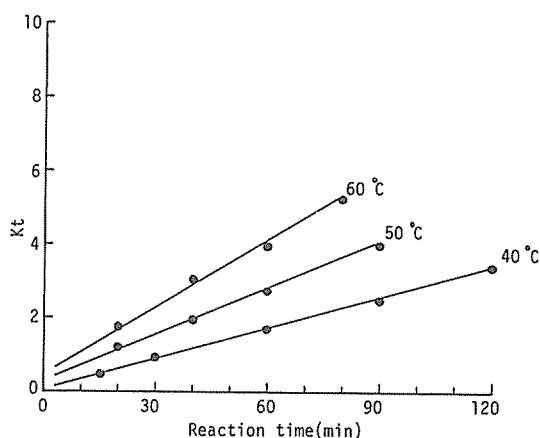


Fig. 2-55 Second-order plots for the formation of phenyl nucleus from syringaldehyde.

シリングアルデヒドからの芳香核遊離は、グアイアシル単位の場合と同様2次速度式において  $Kt$  と時間との間に直線性が認められた (Fig. 2-55)。

Table 2-25 にその速度定数および活性化エネルギーを示す。シリングアルデヒドおよびバニリンのフェノール化生成水量は等しく、またフェノール化により、いずれもトリフェニルメタン構造を形成するため、 $\text{BF}_3$  活量および核交換における開裂中間体カチオンの安定化因子に両モデル間で差はないが、シリングアルデ

Table 2-25 Rate constants and activation energies for the formation of phenyl nucleus.

Model compound	Rate constant at 40 °C (mole · mole <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	Activation energy (kcal)
Syringaldehyde	$2.78 \times 10^{-2}$	7.63
Vanillin	$1.49 \times 10^{-1}$	15.43
Veratraldehyde	$1.86 \times 10^{-2}$	—
Apocynol	$7.06 \times 10^{-1}$	8.19
$\omega$ -(2-Methoxy phenoxy) apocynol-4-methyl ether	$3.58 \times 10^{-2}$	—

ヒドの速度定数がバニリンの約1/5の値を示す事実は、核交換反応がその芳香核構造によって影響されることを意味する。

フェノール性水酸基が、芳香核塩基性を高めることにより、核交換速度増大に寄与していることは第1章2および4で述べた。ここで、グアイアシル核およびシリング核両水酸基に対する $\text{BF}_3$ の配位の難易を比較すると、シリング核ではその両サイドに存在するバルキータメトキシル基により立体障害をうけるため、当然グアイアシル核よりも困難であることが予想される。従って、核交換時におけるシリング核の塩基性はグアイアシル核よりも低いことになり、結果として両核で核交換速度差が生じたと考える。事実、シリングアルデヒドの速度定数は、フェノール性水酸基がエーテル化されたベラトルムアルデヒドあるいは $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテルのそれと近似している。フェノール性水酸基の *o*-位に存在する基あるいは C-C 結合の立体障害により、水酸基への試薬の攻撃が阻害される現象は従来までにも指摘されており、例えば、縮合型グアイアシル核のフェノール性水酸基は非縮合型より高い pKa を有している<sup>46,47)</sup>。

Table 2-26 Reaction of pyrogallol-1,3-dimethyl ether with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample	React. temp.	React. time	Unreacted pyrogallol-1,3-dimethyl ether		Product					
					Pyrogallol-1-methyl ether		Pyrogallol		(1)+(2)+(3)	
					(1)	(2)	(3)	(1)+(2)+(3)		
(g)	(°C)	(min)	(g)	(mole/mole)	(g)	(mole/mole)	(g)	(mole/mole)	(g)	(mole/mole)
0.4002	90	40	0.3576	0.8936	0.0368	0.1012	—	—	—	0.9948
0.4013	"	80	0.3259	0.8121	0.0662	0.1815	—	—	—	0.9936
0.4009	"	120	0.2812	0.7014	0.1078	0.2958	—	—	—	0.9972
0.4008	"	180	0.2578	0.6432	0.1239	0.3401	trace	—	—	0.9833
0.3995	100	30	0.3464	0.8671	0.0472	0.1300	—	—	—	0.9971
0.3999	"	60	0.3010	0.7527	0.0880	0.2421	trace	—	—	0.9948
0.3989	"	90	0.2569	0.6440	0.1220	0.3365	0.0029	0.0089	—	0.9894
0.4010	"	120	0.2143	0.5344	0.1567	0.4299	0.0081	0.0247	—	0.9890
0.3992	110	20	0.3248	0.8136	0.0654	0.1802	—	—	—	0.9938
0.4000	"	40	0.2586	0.6465	0.1243	0.3419	0.0027	0.0083	—	0.9967
0.4014	"	60	0.2067	0.5149	0.1660	0.4550	0.0065	0.0198	—	0.9897
0.3990	"	80	0.1667	0.4178	0.1968	0.5426	0.0095	0.0291	—	0.9895

Table 2-27 Reaction of pyrogallol-1-methyl ether with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample	React. temp.	React. time	Unreacted pyrogallol-1-methyl ether		Formed pyrogallol		(1)+(2)
					(1)	(2)	
					(g)	(mole/mole)	
0.3985	120	30	0.3595	0.9021	0.0349	0.0973	0.9994
0.3999	"	60	0.3086	0.7717	0.0720	0.2001	0.9718
0.4013	"	120	0.2091	0.5211	0.1508	0.4176	0.9387
0.4010	"	180	0.1424	0.3551	0.1966	0.5448	0.8999
0.3986	130	30	0.2990	0.7501	0.0796	0.2219	0.9720
0.3989	"	60	0.2079	0.5212	0.1507	0.4198	0.9410
0.3991	"	90	0.1460	0.3658	0.1993	0.5549	0.9207
0.3956	"	120	0.1160	0.2932	0.2215	0.6222	0.9154
0.3979	140	20	0.2756	0.6926	0.1008	0.2815	0.9741
0.3989	"	40	0.1693	0.4244	0.1838	0.5120	0.9364
0.4001	"	60	0.1127	0.2817	0.2241	0.6224	0.9041
0.3967	"	80	0.0766	0.1931	0.2509	0.7028	0.8959

シリングル核の脱メチル化挙動を検討するため、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテルおよびピロガロール-1-メチルエーテルを標準試薬で処理した。

グアイアシル核の脱メチル化は100°C以下ではほとんど進行しないのに対し、シリングル核では90°Cにおいても効率よくピロガロール-1-メチルエーテルが生成する (Table 2-26 および Fig. 2-56)。しかし、脱メチル化最終生成物であるピロガロールは、同条件下ではごく微量にしか認められず、Table 2-27 および Fig. 2-57 に示す如く、より高い温度条件下ではじめて活発に生成し

はじめる。これらの結果は、シリングル核に存在する2個のメトキシル基は構造的に全く等価であるにもかかわらず、その脱メチル化速度が大きく異なっていることを意味しており、本反応系におけるシリングル核からのピロガロール生成は、Fig. 2-58の如く逐次反応であることがわかる。

シリングル核の脱メチル化は、処理温度90~110°Cではグアイアシル核と同様ほぼ定量的であるが、ピロガロール生成が活発化すると共に未反応物および生成物の合計値が減少している。本反応系において、ピロガロール-1-メチルエーテルは脱メチル化されるのみであり、それ以外の副反応に対して安定であることは、Table 2-26の結果あるいはカテコールが安定であることから明らかである。上記事実は、反応過程において、生成ピロガロールの2次的変質が生ずることを示唆するものである。

脱メチル化反応  $S_1$ ,  $S_2$ は、グアイアシル核と同様2次速度式において  $Kt$  と時間との間に直線性が認められた (Fig. 2-59)。

Table 2-28にその速度定数および活性化エネルギーをグアイアシル核の結果と共に示す。グアイアシル核と比較して、シリングル核の脱メチル化エネルギーはいずれも低く、またその速度定数は、 $S_1$ で約10倍、 $S_2$ でも約3倍の値を示し、シリングル核メトキシル基の脱メチル化は極めて速

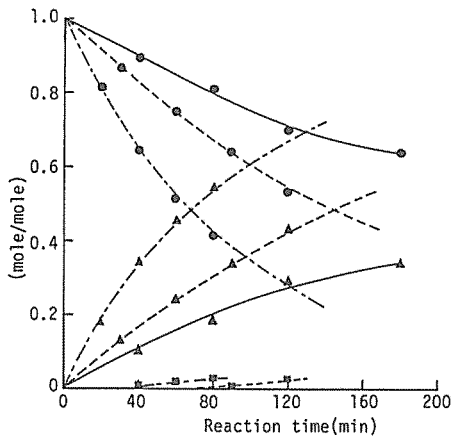


Fig. 2-56 Reaction of pyrogallol-1,3-dimethyl ether with standard  $P-BF_3$  reagent.  
React. temp. : — 90°C,  
----- 100°C, — · — 110°C  
● : pyrogallol-1,3-dimethyl ether  
▲ : pyrogallol-1-methyl ether  
■ : pyrogallol

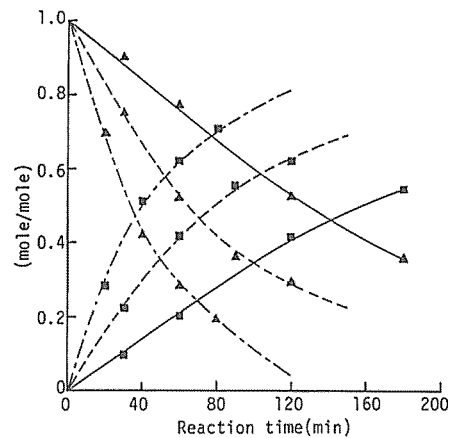


Fig. 2-57 Reaction of pyrogallol-1-methyl ether with standard  $P-BF_3$  reagent.  
React. temp. : — 120°C,  
----- 130°C, — · — 140°C  
▲ : pyrogallol-1-methyl ether  
■ : pyrogallol

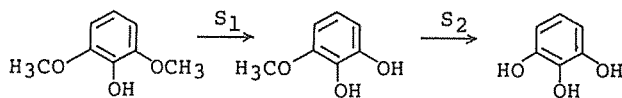


Fig. 2-58 Formation of pyrogallol from syringyl nucleus.

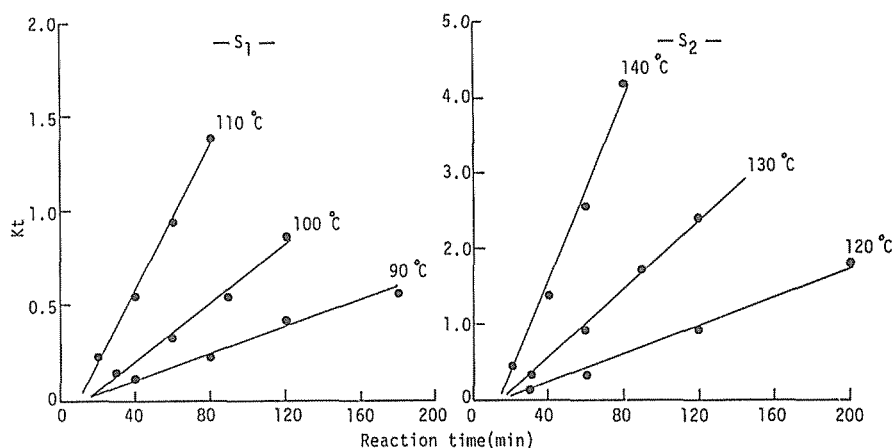
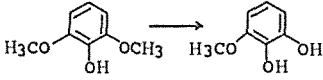
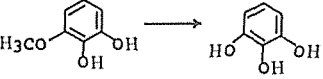
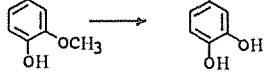


Fig. 2-59 Second-order plots for the demethylation of methoxyl group in syringyl nucleus.

Table 2-28 Rate constants and activation energies for the demethylation of methoxyl group.

	Rate constant at 130 °C (mole · mole <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	Activation energy (kcal)
	$8.58 \times 10^{-2}$	24.09
	$2.33 \times 10^{-2}$	28.45
	$8.52 \times 10^{-3}$	30.55

やかであるが、これはシリングル核の場合、その水酸基への  $\text{BF}_3$  の配位が阻害される (p. 66) 結果、隣接アニオンとの反発を伴うことなく反応が進行するためである(脱メチル化  $\text{S}_1$ )。また脱メチル化  $\text{S}_2$  では、2 個の水酸基のいずれにも  $\text{BF}_3$  が配位可能であるが、当然優先的に *m*-位水酸基に配位することが予想され、脱メチル化に対するその影響は、隣接アニオンよりはるかに小さいと考えられる。

以上の諸結果より、シリングル単位においてもグアイアシル単位と同様、側鎖のフェノール化およびフェノールとの核交換反応は緩和な温度条件下で速やかに進行し、更にそのメトキシル基は、グアイアシル核よりもより容易に脱メチル化されることが明らかとなった。しかし、グアイアシル核の脱メチル化最終生成物であるカテコールが本反応系で安定であるのに対し、シリングル核におけるピロガロールは反応中 2 次的変質を受けることが予想されたため、グアイアシル核およびシリングル核の混在する広葉樹リグニンからその芳香核を効率よく取得するには、まず処

Table 2-29 Reaction of syringaldehyde with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample	React. temp.	React. time	Formed phenyl nucleus									
			Pyrogallol-1,3-dimethyl ether			Pyrogallol-1-methyl ether			Pyrogallol			
			(g)	(%)	(mole/mole)	(g)	(%)	(mole/mole)	(g)	(%)	(mole/mole)	(1)+(2)+(3)
0.4020	40	60	0.2156	53.63	0.6338	—	—	—	—	—	—	0.6338
0.4018	80	"	0.3152	78.45	0.9270	0.0069	1.72	0.0223	—	—	—	0.9493
0.3979	130	"	0.1374	34.53	0.4081	0.1268	31.87	0.4143	0.0106	2.66	0.0385	0.8609
0.4023	150	"	0.0508	12.63	0.1492	0.1396	34.70	0.4511	0.0527	13.10	0.1892	0.7895
0.4069	180	"	—	—	—	0.0244	6.00	0.0780	0.1287	31.63	0.4569	0.5349

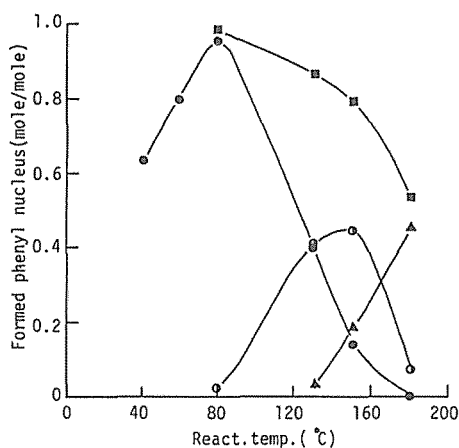


Fig. 2-60 Phenyl nuclei formed from syringaldehyde by the treatment with standard P-BF<sub>3</sub> reagent (React. time, 60 min).  
 ●—● : pyrogallol-1,3-dimethyl ether .....(1)  
 ○—○ : pyrogallol-1-methyl ether .....(2)  
 ▲—▲ : pyrogallol .....(3)  
 ■—■ : (1)+(2)+(3)

理条件と生成物との関係を明確にすることが必須である。

Table 2-29 および Fig. 2-60 に、シリングアルデヒドを標準試薬により種々の温度条件下で1時間処理した場合の生成物を示す。その芳香核であるピロガロール-1,3-ジメチルエーテルは40°Cから生成しはじめ、80°Cで最大値を示すが、以後反応温度の上昇と共に減少し、その脱メチル化生成物であるピロガロール-1-メチルエーテルが増加してくる。一方、最終生成物であるピロガロールは130°Cから生成しはじめ、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテルおよびピロガロール-1-メチルエーテルの減少と共に増加するが、各生成物の合計値は、80°Cでほぼ用いた試料と等量になるものの、脱メチル化反応の進行特にピロガロールの生成が活発化される100°C付近から急激に減少する。この現象は、反応性に富むピロガロールが核交換の際、再度取りこまれたことによるとも考えうるが、一般に多価フェノールは酸性条件で不

安定であることが指摘されており、また先に示した脱メチル化実験からもピロガロールの2次的変質が予想されるため、本反応系におけるピロガロールの安定性を調べた (Table 2-30 および Fig. 2-61)。その結果、100°Cでは比較的安定であるが、処理温度の上昇と共に直線的に低下し、180°C、1時間の条件でほぼその1/2が消費された。

以上の結果より、広葉樹リグニンからその芳香核を2次的変質なく取得するためには、処理温度を100°C以下に設定することが必要といえるが、針葉樹リグニンの結果(例えばアセトグアイアコン)にも示されたように、複雑な3次元網状構造を有するリグニン中において効率よくその芳

Table 2-30 Treatment of pyrogallol with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Recovered pyrogallol	
			(g)	(mole/mole)
0.4023	100	60	0.3842	0.9550
0.4011	110	"	0.3595	0.8963
0.4012	120	"	0.3386	0.8440
0.4045	130	"	0.3091	0.7642
0.4007	150	"	0.2774	0.6923
0.4044	180	"	0.1784	0.4411

香核を遊離させるためには、少なくとも130°C付近の処理温度は必要であろう。従って、広葉樹リグニンの場合、フェノール化および核交換反応を最も効率よく進行させ、最大量の芳香核を取得することは困難であり、フェノール化および核交換反応の不完全あるいは生成ピロガロールの2次的変質のいずれかを伴うことになるが、130°C付近でのピロガロール変質速度はそれ程大きくなく、また、遊離した芳香核の逐次脱メチル化によるピロガロールの同温度付近における生成量は比較的少量であるため、130°C付近で反応を行う限り、生成ピロガロールの2次的損失は、芳香核取得を目的とした場合、工業的な意味でほとんど影響ないと思われる。

## 2 実 験

### (1) リグニンモデル化合物

シリングアルデヒド、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテル、ピロガロール-1-メチルエーテルおよびピロガロールは市販品（東京化成工業KK製）を用いた。

### (2) 標準試薬によるモデル化合物の処理および生成物の定量

10ないし20ml容ガラスアンプルあるいは17ml容ステンレス製マイクロオートクレーブに、モデル化合物および標準試薬を封入し、所定条件で反応を行った後、反応液を第1章1.2.2 (4)と同様に処理し、GCにより以下の条件で生成物の分析を行った。なお、定量用内部標準物質にはカテコールを用いた。

装置：柳本G180型

カラム：ステンレス製、径3mm、長さ2m

充填剤：5% Silicone SE 30-Chromosorb WAW（ガスクロ工業製）

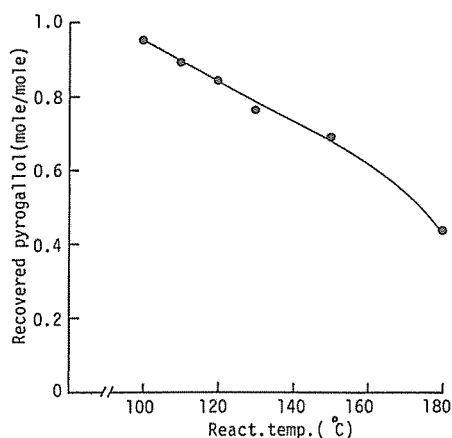


Fig. 2-61 Stability of pyrogallol in the treatment with standard P-BF<sub>3</sub> reagent (React. time, 60 min).

カラム温度：140℃

キャリアーガス：He

検出器：FID

### 第3章 種々のリグニン構成単位の挙動

前章までは、主としてフェノール化によりジフェニルメタン構造を形成し得るモデル化合物を用い、多価フェノール生成に関与する3段反応に検討を加えた。しかし、実際のリグニン中には $\alpha$ 位にフェノール化活性基を有しない側鎖も存在し、更に個々の単位は単体として存在するわけではなく、 $C_5$ 位 C-C 結合あるいはフェノール性水酸基を介したエーテル結合等によって隣接単位と結ばれている。従って、仮に側鎖-芳香核間結合が開裂しても、その芳香核が縮合型であるかあるいはフェノール性水酸基がエーテル化している場合には、それらの結合も同時に開裂しない限り芳香核はモノマーとして遊離してこない。

そこで本章では、本反応系における種々のリグニン構成単位の挙動、特に芳香核の遊離に重大な影響をおよぼす縮合型単位および $\beta$ -アリールエーテル結合の反応機作を検討し、更に側鎖にフェノール化活性基を有しない単位の反応についても考究することにした。

#### 1 $\beta$ -アリールエーテル結合の反応

リグニン中におけるフェノール性水酸基は、MWL で約2/3<sup>14)</sup>、クラフトリグニンで約1/3<sup>6)</sup>がエーテル化されており、その結合形態は大部分 $\beta$ -O-4型および $\alpha$ -O-4型である。このうち $\alpha$ -O-4型結合が緩和な温度条件下で開裂することは第1章1.2で述べた。しかし、 $\beta$ -カチオンの生成を伴う $\beta$ -O-4型結合の開裂は、明らかにエネルギー的に不利であり同一には論じられないため、モデル化合物として $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトベラトロン(I)および $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテル(II)を供試し、本反応系における $\beta$ -O-4型結合の挙動に検討を加えることにした。

##### 1.1 結果および考察

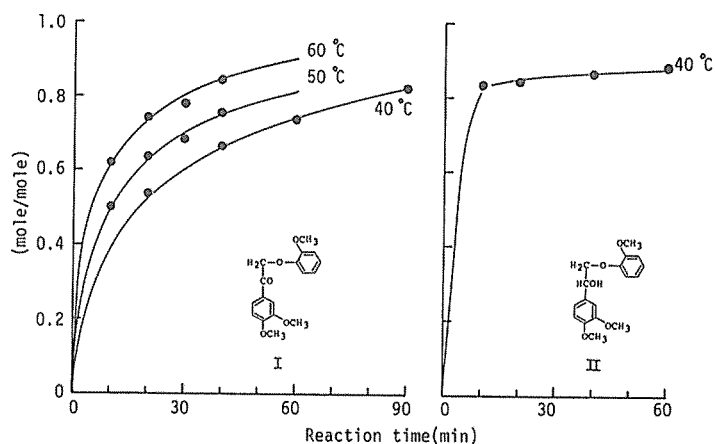
種々の温度条件下、標準試薬による反応液をGC、TLC等によって検討した結果、両モデル共、緩和な条件下で、核交換によるベラトロール生成量を上回るグアイアコール( $\beta$ -アリールエーテル結合の開裂成分)の遊離が認められた(Table 2-31 および Fig. 2-62)。もちろん、グアイアコールはベラトロールの脱メチル化によっても生ずるが、40℃付近での脱メチル化はほとんど無視し得る。

ベラトルム核の核交換速度はグアイアシル核よりも遅いが、40℃、60分の条件におけるモデルIIからのグアイアコール生成量は、核交換速度の極めて速いバニリンの同条件における芳香核生成量(約0.9)と比較しても大差はなく、 $\beta$ -O-4結合が本反応系での緩和な処理によって速やかに開裂することは明らかであるが、 $\alpha$ 位官能基のみ異なる両モデルからのグアイアコール生成速度



Table 2-31 Reaction of  $\beta$ -aryl ether models with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Model compound	Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Product			
				Guaiacol		Veratrole	
				(g)	(%)	(mole/mole)	(mole/mole)
$\omega$ -(2-Methoxy phenoxy) acetoveratrone	0.2013	40	20	0.0440	21.86	0.5323	0.1685
	0.2015	"	40	0.0550	27.30	0.6647	0.3062
	0.2001	"	60	0.0605	30.23	0.7363	0.3882
	0.2015	"	90	0.0679	33.70	0.8207	0.5495
	0.1993	50	10	0.0410	20.57	0.5010	0.2328
	0.2008	"	20	0.0526	26.20	0.6380	0.3302
	0.2010	"	30	0.0563	28.01	0.6822	0.4562
	0.1984	"	40	0.0615	31.00	0.7549	0.5338
	0.2018	60	10	0.0514	25.47	0.6203	0.4142
	0.2009	"	20	0.0614	30.56	0.7443	0.6263
	0.2009	"	30	0.0641	31.91	0.7770	0.7265
	0.2009	"	40	0.0698	34.74	0.8461	0.8463
$\omega$ -(2-Methoxy phenoxy) apocynol-4-methyl ether	0.1995	40	10	0.0681	34.14	0.8369	0.3180
	0.2018	"	20	0.0696	34.49	0.8455	0.4443
	0.2016	"	40	0.0713	35.37	0.8671	0.6064
	0.2007	"	60	0.0723	36.02	0.8832	0.6487

Fig. 2-62 Guaiacol formed from  $\beta$ -aryl ether models by the treatment with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

が異なっている事実は、 $\beta$ -O-4結合の開裂に  $\alpha$  位官能基が関与していることを示す。

モデル II の  $\alpha$  位フェノール化は反応初期に速やかに完結するのに対し、モデル I では 40°C、10 分の条件で約 0.5 (モル/モル) である (Table 2-2 参照)。モデル I の反応液 (40°C、20 分) を TLC で展開し、Brady 試薬<sup>48)</sup>によってカルボニル基を有する生成物を検索したところ、未反応物のスポットのみしか認められなかった。更に、40°C、20 分におけるモデル I のグアイアコール生成量

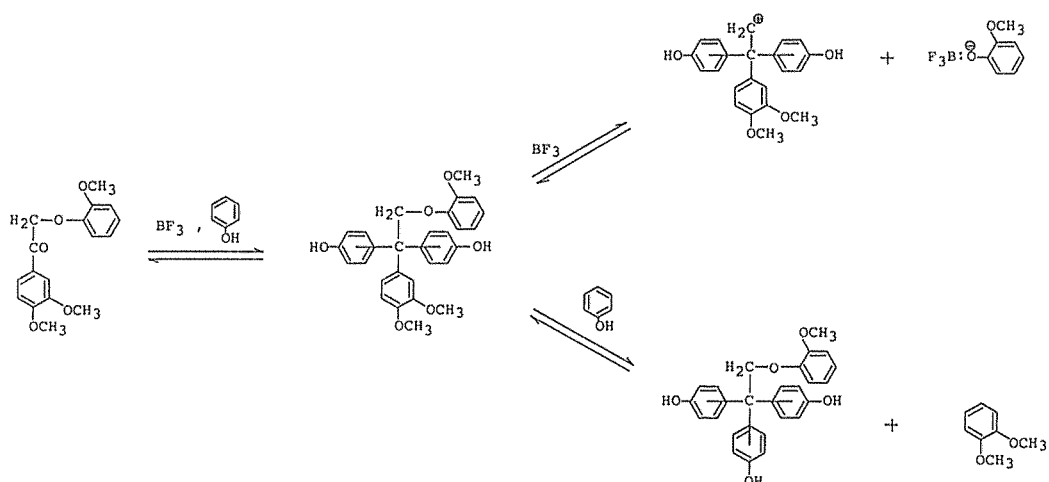


Fig. 2-63 Reaction mechanism of  $\omega$ -(2-methoxy phenoxy)acetoveratrone in the treatment with P-BF<sub>3</sub> reagent.

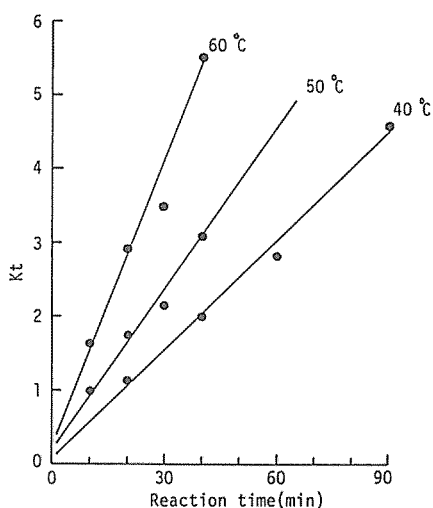


Fig. 2-64 Second-order plots for the formation of guaiacol from  $\omega$ -(2-methoxy phenoxy)acetoveratrone.

は、40°C、10分での  $\alpha$  位フェノール化量と類似している。これらはモデル I の  $\beta$ -O-4結合開裂の律速段階が  $\alpha$  位フェノール化であることを示すものである。すなわち、Fig. 2-63 の如く、まず側鎖  $\alpha$  位がフェノール化され、その後核交換および  $\beta$ -O-4結合開裂が平行して進行すると考えられ、両モデルにおけるエーテル結合の開裂速度差は、側鎖  $\alpha$  位フェノール化速度に基づく結論できる。

モデル I からのグアイアコール生成 ( $\beta$ -O-4結合の開裂) は、2次速度式に合致した (Fig. 2-64)。

絶対温度の逆数と速度定数の log 値とから、常法により  $\beta$ -O-4結合開裂の活性化エネルギーとして 11.71 kcal を得た (Table 2-32)。

Table 2-32 Rate constants and activation energy for the cleavage of  $\beta$ -aryl ether linkage.

Model compound	React. temp. (°C)	Rate constant (mole · mole <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	Activation energy (kcal)
$\omega$ -(2-Methoxy phenoxy) acetoveratrone	40	$4.16 \times 10^{-2}$	11.71
	50	$6.90 \times 10^{-2}$	
	60	$1.29 \times 10^{-1}$	

## 2 側鎖にフェノール化活性基を有しない単位の反応

プロトリグニンの側鎖の大部分には何らかのフェノール化活性基が存在するが、工業リグニンでは蒸解過程における変質により、側鎖特に  $\alpha$  位に活性基を有しない単位も混在する。このような単位では、ジフェニルメタン構造が形成されないため、その側鎖-芳香核間結合は安定であることが予想されるが、本研究における C-C 結合の特異的開裂が中間体カチオンの安定化による開裂エネルギーの低下に基づいていることを考慮すると、アルキル側鎖の I 効果も安定化に寄与し得るため、苛酷な温度条件下では開裂する可能性もある。事実、核交換反応はジフェニルメタン構造に限定されず、 $\beta$ - $\gamma$  位アリル (allyl) 基的作用によっても生じている (オイゲノールの結果参照, p.35)。

以上の理由から、側鎖に活性基を有しない単位のモデル化合物として *p*-*n*-プロピルフェノールおよび *p*-エチルフェノールを供試し、本反応系におけるその挙動を検討した。

### 2.1 結果および考察

Table 2-33 および Table 2-34 に標準試薬による反応結果を示す。処理温度150°C以下では、両モデル共、反応後未反応物がほぼ定量的に回収されたが、180°C、1時間処理後の反応液のガスクロマトグラム (Fig. 2-65) には、未反応物の他、*p*-エチルフェノールの場合、その *o*-異性体および痕跡の *m*-異性体のピークが認められ、また *p*-*n*-プロピルフェノールでは、*o*-異性体および  $\gamma$  位炭素の欠如した *p*-エチルフェノールの生成が観察された。

Table 2-33 Reaction of *p*-ethylphenol with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample	React. temp.	React. time	Unreacted <i>p</i> -ethylphenol		Product			
			(g)	(mole/mole)	<i>o</i> -Ethylphenol	<i>m</i> -Ethylphenol	(1)+(2)	
(g)	(°C)	(min)	(g)	(mole/mole)	(g)	(mole/mole)	(g)	(mole/mole)
0.4010	130	60	0.4035	1.0062	+	-	-	1.0062
0.4010	150	"	0.4015	1.0012	+	-	-	1.0012
0.4066	180	"	0.3823	0.9402	0.0268	0.0659	+	1.0061
0.3986	180	120	0.3389	0.8502	0.0587	0.1473	++	0.9975

Table 2-34 Reaction of *p*-*n*-propylphenol with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample	React. temp.	React. time	Unreacted <i>p</i> - <i>n</i> -propylphenol		Product			
			(g)	(mole/mole)	<i>o</i> - <i>n</i> -Propylphenol	<i>p</i> -Ethylphenol	(1)+(2)	
(g)	(°C)	(min)	(g)	(mole/mole)	(g)	(mole/mole)	(g)	(mole/mole)
0.3987	130	60	0.3963	0.9940	-	-	-	0.9940
0.4055	150	"	0.4024	0.9924	+	-	-	0.9924
0.4041	180	"	0.3930	0.9725	0.0109	0.0270	+	0.9995
0.4029	180	120	0.3803	0.9439	0.0195	0.0484	+	0.9923

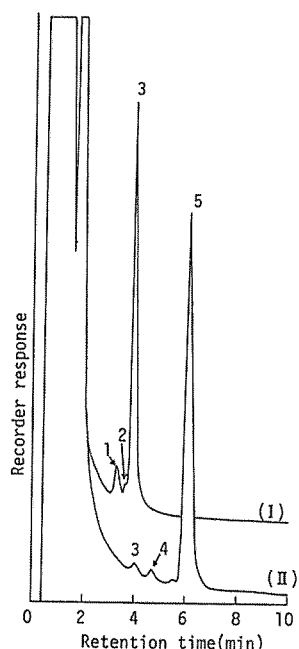


Fig. 2-65 Gas chromatograms of reaction solutions in the treatment of *p*-ethylphenol(I) and *p*-*n*-propylphenol(II) with standard P-BF<sub>3</sub> reagent at 180°C for 60 min.

- 1: *o*-ethylphenol,
- 2: *m*-ethylphenol,
- 3: *p*-ethylphenol,
- 4: *o*-*n*-propylphenol,
- 5: *p*-*n*-propylphenol.

ルイス酸の存在下におけるアルキルベンゼン誘導体の異性化については、Olah 等<sup>49)</sup>が詳細に検討しており、アルキル側鎖は1,2-Shift Mechanism (Fig. 2-66)により容易に隣接炭素に転移することを報告している。しかし、両モデルからの生成物はいずれもその *o*-異性体が主であり、この挙動は、1,2-Shift Mechanism では説明できない。従って、本反応系では、一旦側鎖-芳香核間の結合が開裂し、その後転移が生じたことになる。この場合、*o*-異性体の生成には次の2通りの経路が考えうる。

- 1 開裂側鎖が同一芳香核の *o*-位に再結合する (分子内異性化)。
- 2 開裂側鎖が反応系中のフェノールの *o*-位に結合する (分子間異性化)。

しかし、同一芳香核であるフェノールが大過剰に存在する系において分子内異性化が生ずるとは考え難く、事実、ジフェニルメタン構造を構成する芳香核はほぼ定量的にフェノールと核交換される。更に、*p*-*t*-ブチルトルエンの異性化を芳香核塩基性の高い *o*-キシレン中で行うと、分子内で異性化することなく *t*-ブチル基は *o*-キシレンへ転移すること<sup>50)</sup>を考慮すると、*o*-異性体の生成は主に分子間異性化す

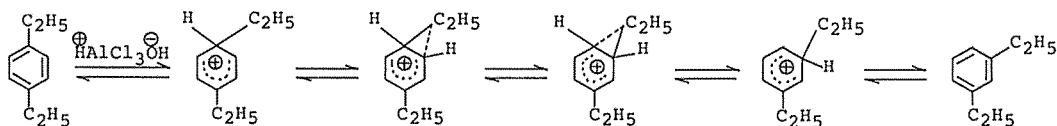


Fig. 2-66 1,2-Shift mechanism of isomerization of diethylbenzene.

なわち核交換によると結論できる。

ここで本反応の場合、アルキルベンゼン誘導体の如く1,2-Shift Mechanism による異性化が生ぜず、その *o*-異性体のみが生成したのは、フェノール性水酸基への BF<sub>3</sub> の配位により生成するアニオンの共鳴によって芳香核 *o*-および *p*-位の電子密度が高められた結果、これらの個所に優先的にカチオンが反応したためと考える。従って、実際には *o*-異性体のみならず当然 *p*-異性体も生成していることになるが、これは原料と同一構造のため、その量は検知できない。しかし、第4章で示す如く、本反応においてフェノールの *p*-位結合体は *o*-位結合体の約2倍生成するた

め、180°C、120分の条件における実際の異性化率は、*p*-エチルフェノールで約0.45モル/モル、*p*-*n*-プロピルフェノールで約0.15モル/モル程度と概算される。

なお、*p*-*n*-プロピルフェノールから *p*-エチルフェノールが生成した事実は、反応過程で側鎖  $\gamma$  位炭素の一部が脱離することを意味するが、Table 2-33 および Table 2-34 に示す未反応物および異性化生成物の合計値は反応に供した試料とほぼ等量であるため、このような側鎖の脱離反応は量的にみて無視し得るであろう。

以上の諸結果より、本反応系における核交換反応はジフェニルメタン構造に限定されず、条件によっては理論的に全てのリグニン芳香核で可能であることが示唆される。

### 3 縮合型単位の反応

リグニン分子中の芳香核には縮合型および非縮合型が存在する。一般に、非縮合型とは芳香核 C<sub>6</sub>位がフリーなもの、また縮合型とは、その個所に C-C 結合を有する構造を意味するが、最近ではフェノール性水酸基の *p*-位以外に C-C 結合を有する構造を全て縮合型としている。

リグニン分子中におけるこれら両核の存在比を明らかにする試みは以前より数多くなされており、古くには Adler 等<sup>51)</sup>が、フリーなフェノール性水酸基を有し、しかもその C<sub>6</sub>位が遊離している単位をフレイム塩処理すると、UV スペクトルにおいて366 nm に特性吸収を有する赤色の *o*-キノンが生成することを利用し、スプルースリグニンの約50%は縮合型単位であるとした。最近では、分析機器の発達に伴い NMR による研究が多く、Ludwig 等<sup>10)</sup>はスプルース MWL の場合、その40%~50%が縮合型であるとし、また Lenz<sup>52)</sup>も43%~45%という値を示している。これらはいずれもプロトリグニンに近い MWL が対象であるが、酸およびアルカリ処理されたリグニンに対しても研究されており、クラフトリグニンでは約48%、また酸処理抽出されたジオキサソリグニンでは約72%が縮合型である<sup>52)</sup>。

縮合型結合のうち酸およびアルカリ処理により形成されたものは、大部分隣接単位の側鎖  $\alpha$  位との結合であり、これは事実上核交換可能なジフェニルメタン構造であるため芳香核の遊離には影響をおよぼさない。従って、実際ここで問題となるのは、フェニルクマラン構造で代表される  $\beta$ -5 型結合およびビフェニル構造を構成する5-5型結合である。

この他、縮合型結合には  $\beta$ -6 あるいは  $\beta$ -2 型も認められているが、これらの存在量は非常に少なく(カバ材リグニンで0.015~0.025/C<sub>9</sub><sup>53)</sup>、スプルース材リグニンで0.025~0.03/C<sub>9</sub><sup>54)</sup>)、また本反応系における挙動は、 $\beta$ -5 型結合とほぼ同様とみなし得る。

#### 3.1 $\beta$ -5 型結合の反応

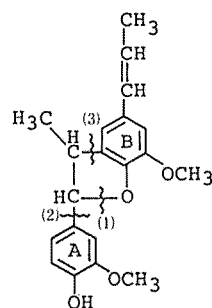
$\beta$ -5 型結合を有するフェニルクマラン構造は、MWL 中に約0.10/C<sub>9</sub><sup>14)</sup>存在するが、クラフトリグニンではその量は少なく0.03/C<sub>9</sub><sup>9)</sup>である。しかし、クラフトリグニンにはプロトリグニンに存在しないスチルベン型構造が0.07/C<sub>9</sub><sup>6)</sup>存在しており、これは主としてフェニルクマラン構造に由来すると考えられるため、結局  $\beta$ -5 型結合はほぼ同量存在することになる。

前項において、核交換反応はジフェニルメタン構造に限定されず、理論上種々のフェニルプロパン単位において生じ得ることを明らかにした。従って、ジフェニルメタン構造より当然高エネルギーを要するであろうが、2個の芳香核がジフェニルエタン構造を構成しているフェニルクマラン単位において、 $\beta$ -5型結合の核交換開裂が生ずることは十分に予想される。

そこで、フェニルクマランモデルとしてデヒドロイソオイゲノールを選定し、本反応系における $\beta$ -5型結合開裂の可能性を検討した。

### 3.1.1 結果および考察

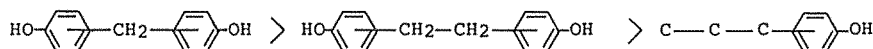
標準試薬を用いて40°Cで処理した場合、デヒドロイソオイゲノールから速やかに約45モル%のグアイアコールが生成することは第1章2.1.1で述べた。これは右に示す可能な開裂サイトのうち(1)および(2)の開裂によって、A核が遊離したものであるが、A核とジフェニルエタン構造の関係にあるB核のC<sub>5</sub>位C-C結合で核交換開裂が生じた場合には、B核を有する単位の反応は事実上イソオイゲノールと同一となり、B核もグアイアコールとして遊離すると考えられる。



Cleavage sites of dehydroisoeugenol

そこで、標準試薬、80~180°Cの条件下におけるデヒドロイソオイゲノールの反応を検討したところ(Table 2-35)、80°Cではほぼ用いた試料と等モル量の芳香核が生成すると共に、その量は処理温度を高めると更に増加し、180°Cでは反応初期から2倍モルの値を示した。この事実は、ジフェニルエタン構造においても100°C付近から核交換反応が生じたことを示すものである。

ここで、ジフェニルメタン、ジフェニルエタンおよび側鎖に活性基を有しない単位の核交換速度を比較すると、



であり、開裂中間体カチオンの安定性の序列と一致している。これは、カチオンの安定化によってC-C結合開裂エネルギーを低下させることを意図した本研究の理論をよく証明しているが、本理論の妥当性は、更に次の事実によっても支持される。

側鎖二重結合には理論的に2個所のフェノール化位置が可能であり、フェノール化によってイソオイゲノールではジフェニルメタンおよびジフェニルエタン構造が、またオイゲノールではジフェニルエタンおよびジフェニルプロパン構造が形成されると考えられる(Fig. 2-67)。いま、このフェノール化理論が正しく、しかも核交換速度がカチオンの安定性に支配されるのであるならば、ジフェニルプロパン構造を形成し得ないイソオイゲノールからの芳香核生成量は、オイゲノールよりも速く最大値に達することが期待される。

Table 2-36 に示す標準試薬による結果をみると、予想された如く、イソオイゲノールからより多くの芳香核が遊離しているが、180°Cでは核交換速度が極めて速く、いずれも反応初期に完結したため、試薬中のBF<sub>3</sub>濃度を低下させ再度処理を行ったところ(Table 2-37 および Fig. 2-68)、両試料間の芳香核生成速度には明瞭な差が認められ、イソオイゲノールの芳香核がより速やかに

Table 2-35 Reaction of dehydrodiisoeugenol with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample	React. temp. (°C)	React. time (min)	Product						
			Guaiacol			Catechol			
			(g)	(%)	(mole/mole)	(g)	(%)	(mole/mole)	
0.1980	80	60	0.0840	42.42	1.1154	trace			(1)+(2)
0.3966	130	60	0.1500	37.82	0.9944	0.0662	16.69	0.4948	1.4892
0.3999	150	60	0.0522	13.05	0.3432	0.1693	42.34	1.2549	1.5981
0.3991	180	10	0.1231	30.84	0.8109	0.1601	40.12	1.1891	2.0000
0.3978	"	30	0.0165	4.15	0.1091	0.2537	63.78	1.8904	1.9995
0.4054	"	60	trace	trace	trace	0.2706	66.75	1.9785	1.9785
0.4000	"	90	trace	trace	trace	0.2666	66.65	1.9756	1.9756

Table 2-36 Reaction of isoeugenol and eugenol with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Model compound	Sample (g)	React. temp. (°C)	React. time (min)	Formed phenyl nucleus						
				Guaiacol			Catechol			
				(g)	(%)	(mole/mole)	(g)	(%)	(mole/mole)	
Isoeugenol	0.3962	130	60	0.1442	36.40	0.4814	0.0828	20.90	0.3116	0.7930
	0.3995	180	10	0.1207	30.21	0.3996	0.1613	40.38	0.6021	1.0017
	0.3978	"	20	0.0350	8.80	0.1164	0.2374	59.68	0.8899	1.0063
	0.4003	"	30	0.0149	3.72	0.0492	0.2547	63.63	0.9488	0.9980
Eugenol	0.3957	130	60	0.0530	13.39	0.1772	0.0663	16.76	0.2499	0.4271
	0.4008	180	20	0.0150	3.74	0.0495	0.2576	64.27	0.9584	1.0079
	0.3930	"	40	0.0101	2.57	0.0340	0.2527	64.30	0.9589	0.9929
	0.3966	"	60	trace	trace	trace	0.2680	67.57	1.0077	1.0077

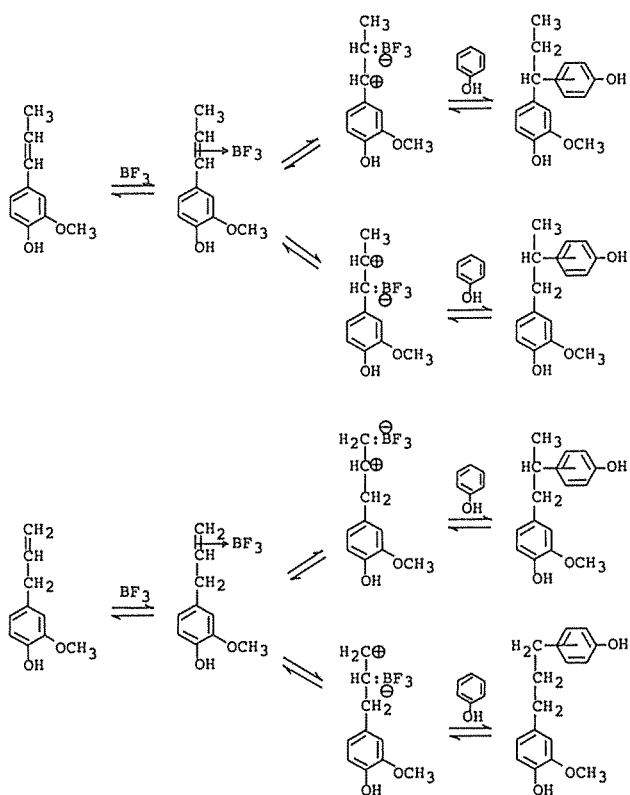


Fig. 2-67 Reactions of isoeugenol and eugenol with phenol.

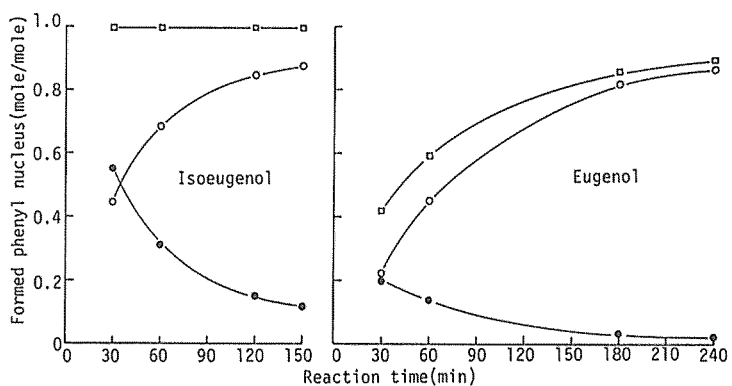


Fig. 2-68 Phenyl nuclei formed from isoeugenol and eugenol by the treatment with P-BF<sub>3</sub> reagent [BF<sub>3</sub>/sample (mole ratio) : 0.9] at 180°C.

●—● : guaiacol, ○—○ : catechol,  
□—□ : guaiacol + catechol.



遊離することは明らかである。

### 3.2 5-5型結合の反応

リグニン中に5-5型結合を有するビフェニル構造が存在することを初めて提案したのは Pew<sup>55)</sup>であり、彼はスプルース材をニトロベンゼン酸化分解することにより、約2.2%収量でデヒドロジバニリンを単離した。この構造の存在量を明らかにする試みは古く、Aulin-Erdtman<sup>56)</sup>は  $\Delta\epsilon$ 法によりスプルース BNL で約0.06/C<sub>9</sub>とし、また Pew<sup>57,58)</sup>は UV スペクトルを用いスプルース MWL 中には約0.25/C<sub>9</sub>存在すると推算している。酸化物収量を基にした定量値では、Miksche等<sup>53,54)</sup>によりカバ材リグニンで0.045/C<sub>9</sub>、スプルース材リグニンで0.095~0.11/C<sub>9</sub>という値が報告されている。すなわち、ビフェニル構造はリグニン中にごく普通に分布しているにもかかわらず、その定量値にはかなりの幅がみられるが、リグニン中に約0.1~0.2/C<sub>9</sub>存在することは明らかであり、リグニン構成単位中唯一の芳香核間結合を有するビフェニル構造の挙動は、芳香核遊離の観点のみならず、有機反応論的にも興味があるように思われる。

Table 2-37 Reaction of isoeugenol and eugenol with P-BF<sub>3</sub> reagent.

Model compound	Sample	BF <sub>3</sub> /Sample	React. temp.	React. time							
	(g)	(mole ratio)	(°C)	(min)	Formed phenyl nucleus						
					Guaiacol		Catechol				
					(g)	(%)	(1)	(g)	(%)	(2)	(1)+(2)
							(mole/mole)			(mole/mole)	
Isoeugenol	0.4001	0.9	180	30							
	0.4014	"	"	60							
	0.3998	"	"	120							
	0.4000	"	"	150							
Eugenol	0.3963	"	"	30							
	0.3985	"	"	60							
	0.3986	"	"	180							
	0.3957	"	"	240							
Isoeugenol	0.1669	41.71	0.5518	0.1189	29.72	0.4432	0.9950				
	0.0948	23.62	0.3124	0.1838	45.79	0.6828	0.9952				
	0.0452	11.31	0.1495	0.2263	56.60	0.8441	0.9936				
	0.0360	9.00	0.1190	0.2350	58.75	0.8761	0.9951				
Eugenol	0.0590	14.89	0.1969	0.0590	14.89	0.2220	0.4189				
	0.0420	10.54	0.1394	0.1208	30.31	0.4520	0.5914				
	0.0106	2.66	0.0352	0.2190	54.94	0.8193	0.8545				
	0.0078	1.97	0.0261	0.2303	58.20	0.8679	0.8940				

そこで、5-5型結合を有するモデル化合物として2,2'-ジヒドロキシフェニルを用い、本反応系におけるその挙動を検討した。

### 3.2.1 結果および考察

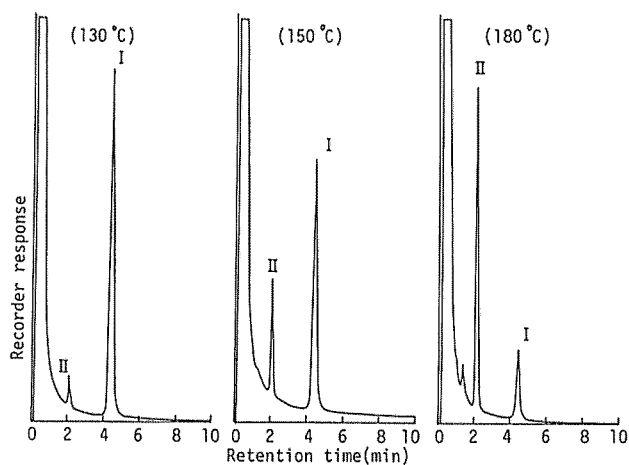


Fig. 2-69 Gas chromatograms of reaction solutions in the treatment of 2,2'-dihydroxydiphenyl with standard P-BF<sub>3</sub> reagent at various temperatures for 60 min.  
I : 2,2'-dihydroxydiphenyl, II : dibenzofuran.

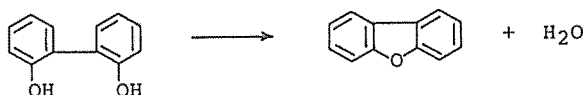


Fig. 2-70 Reaction of 2,2'-dihydroxydiphenyl with P-BF<sub>3</sub> reagent.

Table 2-38 Reaction of 2,2'-dihydroxydiphenyl with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Sample	React. temp.	React. time	Unreacted 2,2'-dihydroxydiphenyl		Formed dibenzofuran		(1)+(2)
			(g)	(1) (mole/mole)	(g)	(2) (mole/mole)	
0.3951	130	60	0.3600	0.9112	0.0231	0.0647	0.9759
0.4022	150	"	0.2795	0.6949	0.0973	0.2678	0.9627
0.4077	180	30	0.1589	0.3897	0.2050	0.5567	0.9464
0.4030	"	60	0.0767	0.1903	0.2749	0.7552	0.9455
0.3988	"	120	0.0155	0.0389	0.3169	0.8798	0.9187

Fig. 2-69 に標準試薬による処理温度130℃、150℃および180℃での反応液のガスクロマトグラムを示す。

未反応物のピーク(I)の他に保持時間2.1分に新たなピーク(II)が出現し、処理温度の上昇と共にピーク(I)の低下およびピーク(II)の増加が認められた。

ピーク(II)の保持時間はジベンゾフランのそれと同一であり、また標品との同時注入を行っても完全に単一ピークが得られた。更に、ピーク(II)の保持時間には TMS 処理前後で変化は認められないため、ピーク(II)をジベンゾフランと同定した。

この事実は、ビフェニル構造が本反応系で処理された場合、隣接水酸基間で脱水が生じ、フラン環が形成される (Fig. 2-70) ことを意味するが、Table 2-38 に示す各条件下における未反応物および生成ジベンゾフランの合計値は、処理条件が苛酷になる程若干低下し、また180℃、60分では GC において保持時間1.4分に新たなピークが出現するところから、その他5-5型結合の不均化開裂等も生ずることが示唆される。しかし、各条件下での上記合計値はいずれも約90モル%以上であるため、本反応系におけるビフェニル単位の反応は水酸基間の脱水が主であり、5-5型結合は他の結合型と比較して極めて安定であると結論できる。これは、5-5型結合開裂により生ずるカチオンは芳香核上に位置するため、その安定性が低いことに基づくものである。

ビフェニル単位の水酸基間の脱水によって生成する水は、フェノール化に伴う生成水と同様、BF<sub>3</sub>の活量を変化させるため、反応には留意が必要である。

#### 4 実 験

##### (1) リグニンモデル化合物

*p*-*n*-プロピルフェノール、*p*-エチルフェノール、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、イソオイゲノールおよびオイゲノールは、市販品（東京化成工業KK製）を用いた。

$\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトベラトロン、 $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテルおよびデヒドロイソオイゲノールは、第1章1.2.2 (1)と同様に合成した。

##### (2) P-BF<sub>3</sub>試薬によるモデル化合物の処理および生成物の定量

10ml容ガラスアンプルあるいは17ml容ステンレス製マイクロオートクレーブに、モデル化合物および P-BF<sub>3</sub>試薬(標準試薬あるいは BF<sub>3</sub>濃度を低下させた試薬)を封入し、所定条件で反応を行った後、反応液を第1章1.2.2 (4)と同様に処理し、GC により以下の条件で生成物の分析を行った。

装置：柳本 G180型

カラム：ステンレス製、径 3 mm、長さ 2 m

充填剤：5 % Silicone SE 30-Chromosorb WAW (ガスクロ工業製)

カラム温度：130℃、190℃

キャリアーガス：He

検出器：FID

なお、定量物質と用いた内部標準物質および GC のカラム温度は、以下の通りである。

定量物質	内部標準物質	カラム温度
グアイアコール	} <i>p</i> -ヒドロキシベンズアルデヒド	130°C
カテコール		
<i>p</i> - <i>n</i> -プロピルフェノール		
<i>o</i> - <i>n</i> -プロピルフェノール		
<i>p</i> -エチルフェノール		
<i>o</i> -エチルフェノール	} 2,5-ジヒドロキシフェニル	190°C
2,2'-ジヒドロキシフェニル		
ジベンゾフラン		

#### 第4章 側鎖の不均化開裂

一般にアルキルベンゼン類をルイス酸と共に処理すると、アルキル側鎖の不均化開裂が生ずることが知られている。例えば、塩化アルミニウムの存在下において、ジフェニルメタンからはベンゼン、トルエン、キシレンあるいはメチルジフェニルメタン等の生成が確認されている<sup>44)</sup>。しかし、本反応における核交換は定量的であり、一旦遊離した芳香核の再縮合あるいは2次的変質等の副反応は認められないため、もしC-C結合の不均化開裂が生ずるとしても、これは核交換反応よりも遅れて進行することになり、芳香核の遊離には影響をおよぼさないが、このようなアルキル側鎖の不均化開裂の可能性は、有機反応としてのみならず、反応過程におけるリグニン分子の低分子化という見地から興味あるように思われる。

本章では、種々のモデル化合物の反応における生成物のうち、主としてその芳香核（グアイアコール、カテコール）以外のモノマーについて検討を加えた。

##### 1 結果および考察

モデル化合物として、プロパン側鎖を有するイソオイゲノール、オイゲノールおよびデヒドロジイソオイゲノール、エタン側鎖を有するアボシノール、アセトグアイアコンおよび $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アボシノール-4-メチルエーテルを供試し、種々の条件下、標準試薬によるそれらの反応液をGC、TLC等によって検索した結果、イソオイゲノール、オイゲノールおよびデヒドロジイソオイゲノールの反応液から、その芳香核に由来するグアイアコールおよびカテコール以外に、新たに不均化生成物として*o*-、*p*-エチルフェノール、*o*-、*p*-*n*-プロピルフェノールおよびイソプロピルフェノールを検出した (Table 2-39, Table 2-40 および Table 2-41)。更に、この他クレゾールの生成も認められたが、これはメトキシル基の脱メチル化に付随しても生成し、また、GCにおけるその保持時間が反応系中のフェノールと近接しているため、分離定量できなかった。

アルキルフェノールの生成は、比較的緩和な温度条件下ではほとんど認められず、各モデル共



処理温度180°Cではじめて活発化しており、その量はいずれも類似している。例えば、180°C、30分の条件下では、イソオイゲノールで約0.44、オイゲノールで0.39であり、一方デヒドロジイソオイゲノールでは約0.72であるが、これは2量体であるため単量体当りに換算すると約0.36となる。

なお、フェノール核のかわりにグアイアシル核あるいはカテコール核を有するアルキルフェノール類は検出されなかった。

そこで、本反応系における不均化反応機構を明確化するため、前章までの実験結果を基にして、まず上記各モデルにおけるアルキルフェノール生成の起源構造を考察することにした。

イソオイゲノールの反応経路を Fig. 2-71 に示す。まず、側鎖二重結合のフェノール化によって、ジフェニルメタン (C-I) およびジフェニルエタン (C-III) 構造が形成される (STEP 1)。ここで、C-I および C-III の生成比は、ジフェニルメタン構造のみ核交換される100°C以下の芳香核生成量が約0.5モル/モルであるため、ほぼ等しいと概算できる。そして、C-I では100°C以下、また C-III では100°C以上の条件下でフェノールとの核交換が生じ、グアイアコールが遊離すると共にフェノール核のみから成る2核体 (C-II および C-IV) が形成される (STEP 2)。C-II および C-IV の生成比も同様に0.5モル/モルである。

オイゲノールでは、Fig. 2-72 に示す如く、フェノール化によりジフェニルエタン (C-III) およびジフェニルプロパン (C-V) 構造が形成され (STEP 1)、C-III では100°C、C-V では150°C以上の条件下でその芳香核がフェノールと交換される (C-IV および C-VI の生成, STEP 2)。しかし、約0.17モル/モルの単位ではフェノール化を伴わない核交換反応も生ずる (p.35 参照)。ここで、C-III および C-V の生成比は次の如く考察される。130°C、60分の条件におけるイソオイゲノールからの芳香核生成量は約0.79モル/モルであり、これはC-III の3/5で核交換が生じたことを意味する (C-I は全て核交換されるため)。同条件におけるオイゲノールからの芳香核生成量は約0.43モル/モルであるが、これから0.17を差し引いた0.26モル/モルはC-III から生成したことになる。ゆえに、C-III の生成比は、

$$0.26 \times 5/3 = 0.43 \text{ モル/モル}$$

また、C-V は、

$$1 - (0.17 + 0.43) = 0.40 \text{ モル/モル}$$

と概算され、C-III および C-V の生成比はほぼ等しいといえる。この事実は、イソオイゲノールの結果と共に側鎖二重結合における2個所の活性位置のフェノール化速度には差がないことを示す。なお、C-III および C-V から生成するC-IV および C-VI の生成比は、同様にそれぞれ0.43 および 0.40モル/モルである。

デヒドロジイソオイゲノールの反応経路を Fig. 2-73 に示す。100°C以下の条件下で、 $\alpha$ -エーテル結合の開裂およびそれに続く $\alpha$ 位フェノール化が生じると共に、B核の側鎖二重結合へもフェノールが導入され、その結合位置によりC-VII および C-X が形成される (STEP 1)。C-VII の A, B 両核は、いずれもジフェニルメタン構造を形成しているため、100°C以下で速やかに核交換

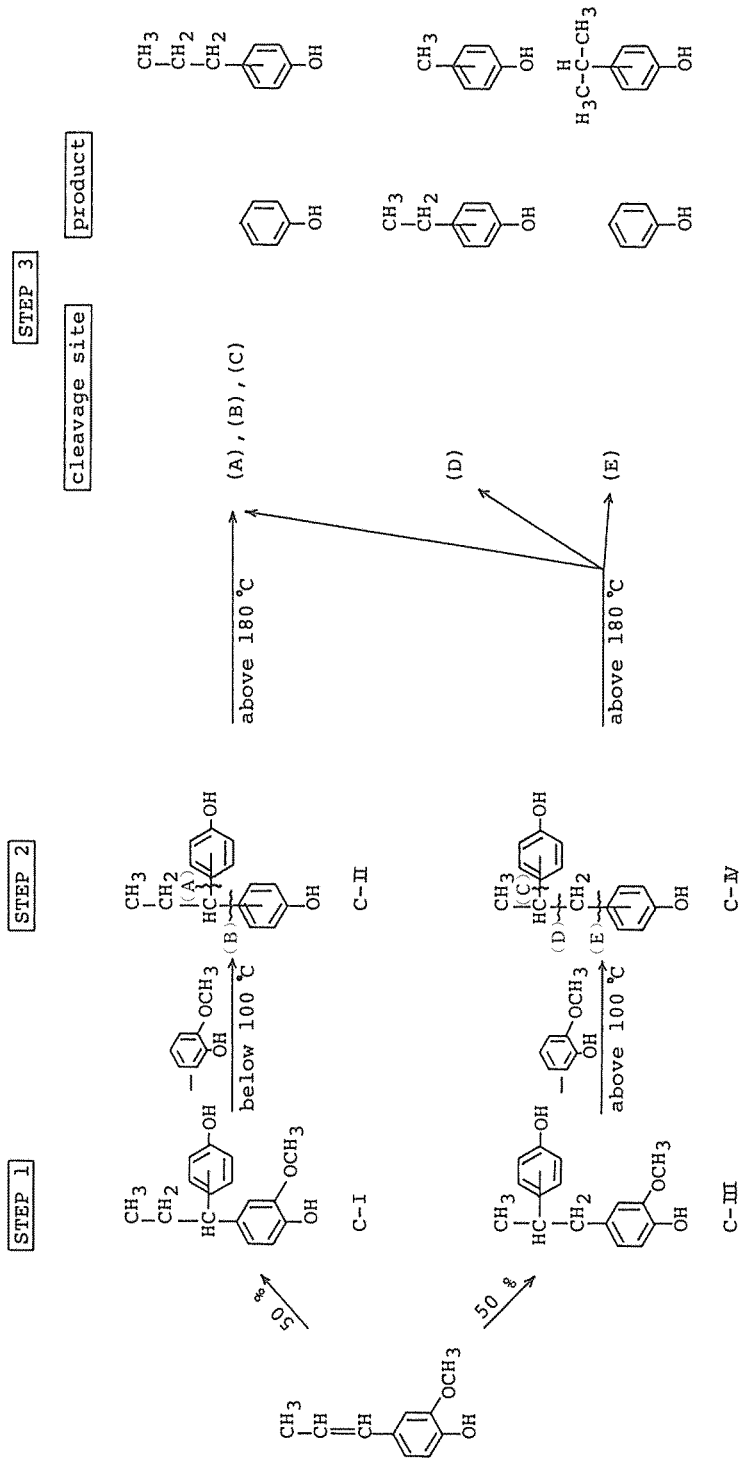
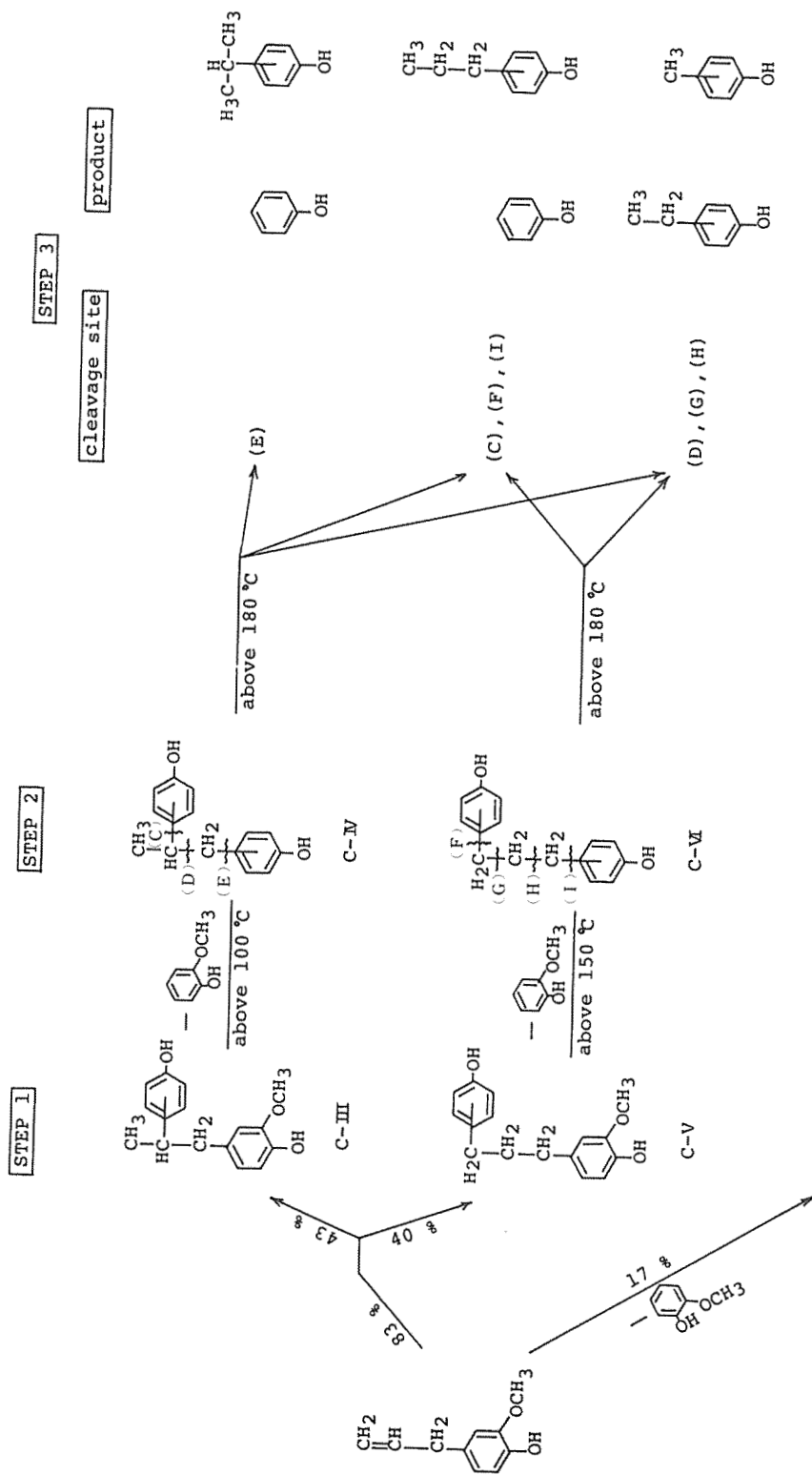


Fig. 2-71 Formation of alkylphenols from isoeugenol in the treatment with P-BF<sub>3</sub> reagent.



The exchange of guaiacyl nucleus for phenol without the phenolation of side chain.  
 Fig. 2-72 Formation of alkylphenols from eugenol in the treatment with P-BF<sub>3</sub> reagent.



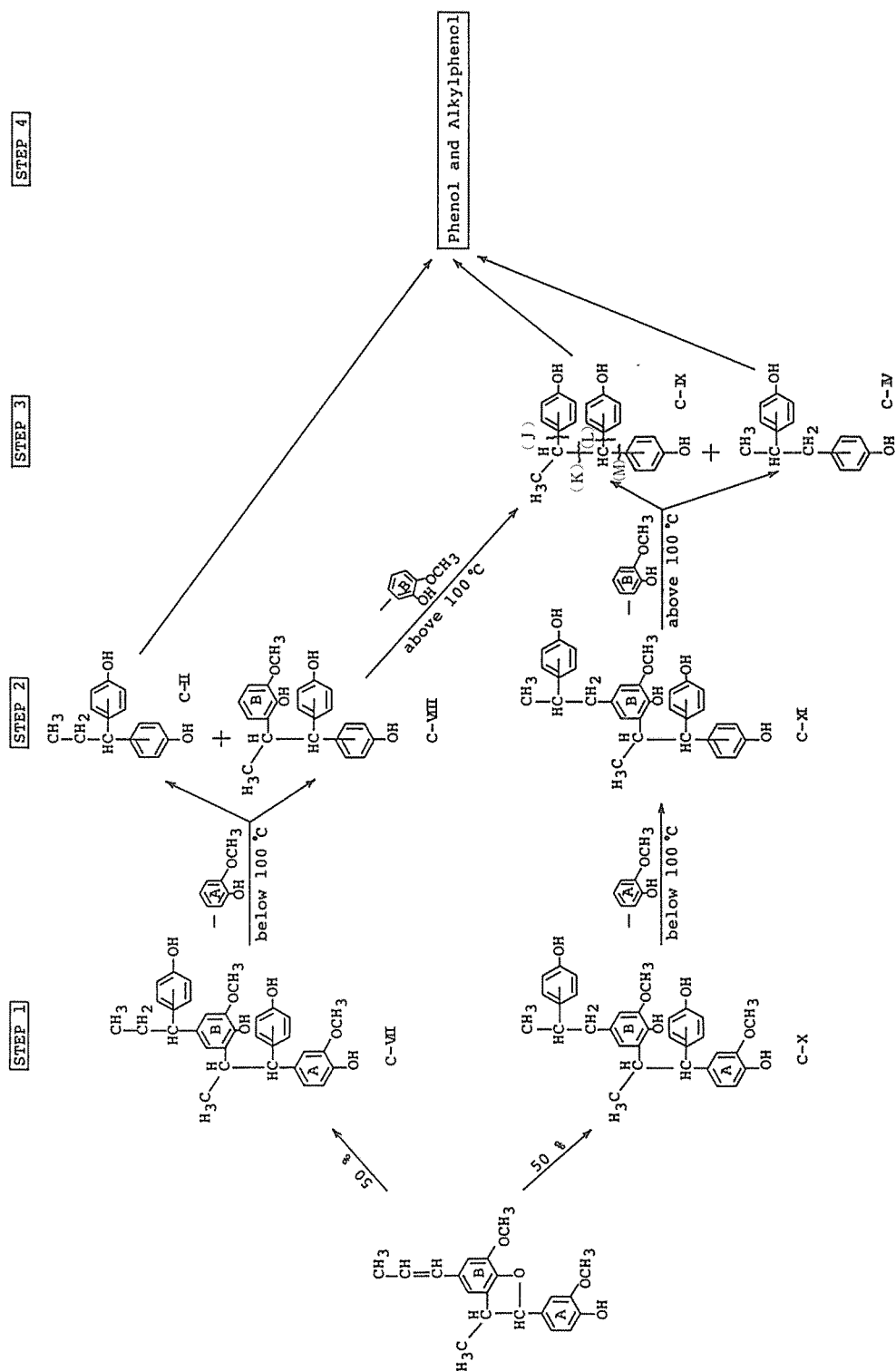


Fig. 2-73 Formation of alkyphenols from dehydrodiisoeugenol in the treatment with P-BF<sub>3</sub> reagent.

され、A核が遊離すると共にC-IIおよびC-VIIIが形成される(STEP 2)。そしてC-VIIIからは100°C以上でC-IXが形成され、同時にB核も遊離する(STEP 3)。一方、C-Xでは100°C以下でA核のみ遊離され、C-XIが形成される(STEP 2)。そして更に、100°C以上の条件下で、B核が遊離すると共にC-IXおよびC-IVが形成される。各構造の生成比は、次の如く考えられる。C-VIIおよびC-Xはイソオイゲノールの例より、それぞれ0.5モル/モルである。ゆえに、C-VIIより生成するC-IIおよびC-VIII、C-Xから生成するC-XIもそれぞれ0.5モル/モルとなる。また、C-XIより生成するC-IVも0.5モル/モルであるが、C-IXはC-VIIIとC-XIの両方から生成するため1.0モル/モルと概算される。

ここでイソオイゲノールの場合、C-IIのAあるいはB個所が開裂安定化すれば、結果としてフェノールとn-プロピルフェノールの生成が期待され、またこれは、C-IVのC個所の開裂においても同様である。一方、D個所ではエチルフェノールとクレゾール、E個所ではフェノールとイソプロピルフェノールが生成することになる。もちろん、エチルフェノールは、例えばC-IVのD個所のみならず、C-IIのAあるいはB個所の開裂と $\gamma$ 炭素の脱離が同時に生じた場合にも生成するが、前章における結果から、アルキル側鎖の一部のみが脱離する反応は無視し得る。

そこで、これらアルキルフェノール生成量とFig. 2-71 から Fig. 2-73 に示したその起源構造(C-II, C-IV, C-VIおよびC-IX)とを比較することによって、定性的ではあるが各結合における不均化反応率の推定を試みた。以下、各モデルにおける180°C, 30分でのアルキルフェノール生成量を基にして考察を進める。

C-IIにおけるAあるいはB個所の開裂については、同条件においてアピソノールから約0.270モル/モルのエチルフェノールが生成するため(Table 2-42)、同じ比率を適用すると、それぞれC-IIに対し0.135モル/モルとなる(結合AおよびBは等価とみなされるため)。従って、C-IVにおけるC個所の開裂は、n-プロピルフェノール生成量(0.206モル/モル)、C-II AおよびB個所の開裂による理論量およびC-II, C-IVの生成比を考慮して、C-IV当り、

$$(0.206 - 0.135) \times 2 = 0.142 \text{ モル/モル}$$

となる。C-IV D個所の開裂は、エチルフェノールがこの開裂によってのみ生ずるため、C-IVに対し0.464モル/モルである。また、C-IV E個所はイソプロピルフェノールが痕跡程度しか認められないため、ほとんど開裂しないといえる。

オイゲノールにおけるC-IV各位置の開裂比はイソオイゲノールのそれと同様であるが、C-VIの場合、FおよびI個所の開裂によってフェノールおよびn-プロピルフェノール、GおよびH個所ではクレゾールおよびエチルフェノールの生成が予想される。FおよびI個所の開裂は、上記同様、n-プロピルフェノール生成量、C-IVからの理論量およびC-IV, C-VIの生成比から、C-VIに対しそれぞれ、

$$\frac{0.210 - 0.142 \times 0.43}{0.40 \times 2} = 0.186 \text{ モル/モル}$$

と算出される。一方、エチルフェノール生成量はC-IVからの理論値、

$$0.464 \times 0.415 = 0.193 \text{ モル/モル}$$

(C-IVおよびC-VIの生成比は等しいとする)

とほぼ近似しており、これはC-VIのGおよびH個所の開裂がほとんど生じないことを意味する。

デヒドロジソオイゲノールにおける起源構造C-II、C-IXおよびC-IVのうち、C-II、C-IVについてはイソオイゲノールとその生成比も同一であるため、この両者からのエチルフェノールおよび *n*-プロピルフェノール理論生成量は、原試料に対しそれぞれ0.232および0.206モル/モルとなる。ここで、実際の *n*-プロピルフェノール生成量(0.153モル/モル)は上記理論値より若

Table 2-42 Ethylphenol formed from model compounds by the treatment with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Model compound	React. temp. (°C)	React. time (min)	Ethylphenol	
			(%)	(mole/mole)
Acetoguaiacone	180	30	+	
Apocynol	"	"	19.61	0.2697
$\omega$ -(2-Methoxy phenoxy) apocynol-4-methyl ether	"	"	+	

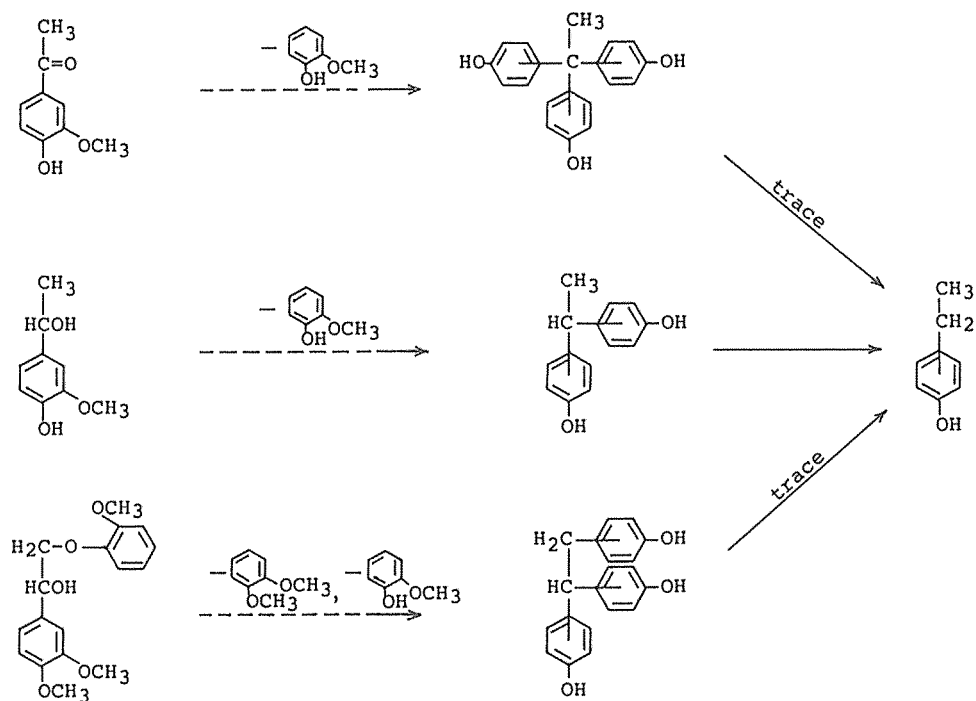
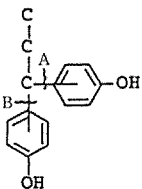
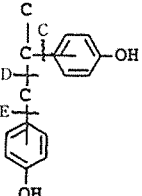
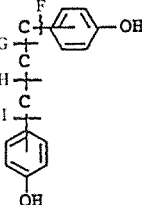
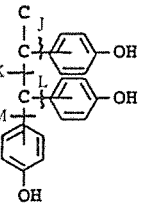
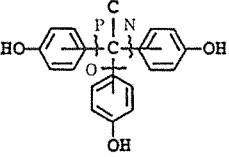


Fig. 2-74 Formation of ethylphenol from acetoguaiacone, apocynol and  $\omega$ -(2-methoxy phenoxy) apocynol-4-methyl ether.

Table 2-43 Cleavage ratios of various types of C-C linkages.

Structure	Cleavage site	Cleavage ratio (mole/mole)
	A	0.135
	B	0.135
	C	0.142
	D	0.464
	E	none
	F	0.186
	G	none
	H	none
	I	0.186
	K	0.337
	J and L or J and M	none
	P and N or P and O or N and O	none

干少ないが、これはイソオイゲノールと比較しC-IIおよびC-IV構造形成が遅延するためと考える。またこの事実は、C-IXからn-プロピルフェノールがほとんど生成していないことを意味し、2個所の結合の同時開裂（JおよびL個所あるいはJおよびM個所）はほとんど生じないといえる。上記エチルフェノール理論量と実際の生成量との差、

$$0.569 - 0.232 = 0.337 \text{ モル/モル}$$

は、C-IXに対するK個所の開裂比を示す。

Table 2-42 にアポシノール、アセトグアイアコンおよび $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテルからのエチルフェノール生成量を示す。アポシノールと比較し、アセトグアイアコンおよび $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテルからの生成量は微量であるが、これは2個所の結合の同時開裂が生じ難いことに基づいており、また $\beta$ -アリールエーテル結合の開裂後、 $\beta$ 位には速やかにフェノールが結合することを間接的に証明するものである (Fig. 2-74)。

以上考察した種々の結合形の開裂比を Table 2-43 に総括する。

A, B, C, F, I 個所の開裂比より、核間距離の増大、すなわち開裂中間体カチオンの安定性の減少と共に芳香核が不均化開裂しやすくなることが考察される。これはカチオンの安定性と比例関係にある核交換反応とは全く対照的である。また、ジフェニルエタン構造の中心炭素間の結合は、全ての結合形のうちで最も不均化開裂しやすいが、一方ジフェニルプロパン構造ではそのような開裂はほとんど生じない。

Table 2-44 に処理条件と生成物の para/ortho (*p/o*) 比との関係を示す。180°C, 30分の場合、両生成物共その *p*-異性体が *o*-異性体の約2倍量存在しており、フェノールの *o*-位が *p*-位の2倍存在することを考慮すると、*p*-位は *o*-位の約4倍の反応性を有することになる。なお、*p/o* 比は、ほぼ反応時間と共に減少傾向を示すが、これは、第1章2.1.2で述べた如く、反応過程におい

Table 2-44 Relation between para/ortho ratios of products and reaction conditions with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Model compound	React. temp. (°C)	React. time (min)	para/ortho ratio	
			ethylphenol	n-propylphenol
Isoeugenol	180	20	2.77	2.17
	"	30	2.20	2.52
Eugenol	"	20	2.63	2.00
	"	30	2.26	1.84
	"	40	2.01	1.75
	"	60	1.76	1.61
Dehydrodiisoeugenol	"	30	2.04	1.86
	"	60	1.67	2.00
	"	90	1.48	1.74

て *p*-異性体が *o*-異性体より優先的に再核交換されるためである。

生成するアルキルフェノール類の種類およびその量は、側鎖におけるフェノール結合量およびその結合形態によって影響され、これはとりもなおさず側鎖構造を反映していることになるため、リグニン化学構造を評価する1つの指標としても活用しうると考える。

## 2 実 験

### (1) リグニンモデル化合物

イソオイゲノール、オイゲノールおよびアセトグアイアコンは、市販品（東京化成工業KK製）を用いた。

アポシノール、 $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテルおよびデヒドロジイソオイゲノールは、第1章1.2.2 (1)と同様に合成した。

### (2) 標準試薬によるモデル化合物の処理および生成物の定量

第3章4(2)と同様に行った。

## 第5章 結 論

リグニンから工業原料となりうる付加価値が高く用途の広いケミカルスを取得する新しい方法として、 $\text{BF}_3$ およびフェノールの存在下におけるリグニンの分解反応を試みた。

本法の特徴は、C-C結合の開裂に従来行われてきた酸化・還元手法を用いず、核交換反応を適用した点にある。すなわち、リグニン側鎖 $\alpha$ 位へのフェノールの導入により側鎖-芳香核間結合の開裂エネルギーを低下させ、その結果芳香族置換の逆経路の反応を生じせしめることによって、リグニン芳香核を緩和な条件下でフェノールと交換、遊離させるものであり、更に脱メチル化によって最終的に多価フェノールへと誘導することを目指している。

本編では、数種の単純なリグニンモデル化合物により、多価フェノール生成に関与する3段反応の機作を明確化すると共に、種々のリグニン構成単位の挙動についても考察を加えた。

得られた結果を要約すると次の如くである。

### 1 多価フェノール生成に関与する3段反応

#### 1.1 側鎖のフェノール化

フェノール化反応に理論的考察を加えた結果、反応には、従来指摘されてきたベンジルアルコールおよびベンジルエーテルのみならず、カルボニル基、カルボキシル基および共役二重結合も関与することが推定された。そして、これらはいずれも本反応系においてほぼ定量的にフェノール化されることを確認した。

ベンジルアルコール、ベンジルエーテルおよび共役二重結合のフェノール化は極めて速やかであるが、カルボニル基およびカルボキシル基の反応はその分子構造に影響され、例えば40℃、10分の条件では、バニリンが100%反応するのに対し $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトペラトロン反応率は約1/2と低く、またアセトグアイアコンではほぼ定量的に未反応物が回収された。従っ

て、従来リグニン中のフェノール化活性基がベンジルアルコールおよびエーテルとされていたのは、カルボニル基のフェノール化が十分進行しない条件下で反応が行われていたためと考えられた。また、フェノール化に伴う生成水は  $\text{BF}_3$  の触媒活性を低下させるため、反応には留意が必要であること、更にフェノール性水酸基のエーテル化はフェノール化反応に影響をおよぼさないことも示された。

### 1.2 フェノールとの核交換

フェノール化によりジフェニルメタン構造を形成し得るモデル化合物を用いて、フェノールとの核交換挙動を追求した結果、フェノール化反応と同条件下で速やかにその芳香核が遊離することを認め、また、側鎖-芳香核間結合の開裂以外、複雑な分解反応はほとんど生じないことを明らかにした。

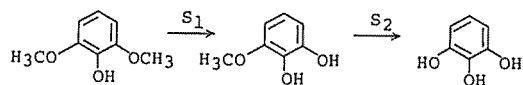
芳香核遊離の速度は、開裂中間体カチオンの安定化因子に支配されるのみならず、フェノール性水酸基の欠如あるいはそのエーテル化によっても大きく低下することを知った。

芳香核以外の生成物として、バニリンの反応液から *p*-ロゾール酸を単離、同定し、またバニリルアルコールからは、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンおよびそのキノンメチド誘導体の生成を確認した。これらはいずれもフェノール核のみから構成されており、また同条件における芳香核生成量がほぼ定量的であるところから、上記芳香核の遊離はフェノールとの核交換によると結論した。核交換過程におけるフェノール側の反応位置は、その *p*-位が *o*-位よりも優先すること、また *p*-位結合核は *o*-位のそれより速やかに再核交換されることも示唆された。

### 1.3 メトキシル基の脱メチル化

グアイアシルおよびシリンギル核メトキシル基の脱メチル化挙動を考究すると共に、単一反応系におけるリグニンからの多価フェノール生成の可能性に検討を加えた。

グアイアシル核は100℃付近から脱メチル化され始め、処理温度あるいは時間と共に定量的にカテコールへと変換されたが、一方、シリンギル核の脱メチル化はグアイアシル核より低温で開始するものの、ピロガロール生成は次の如く逐次反応であり、100℃以上の条件下では、ピロガロー



ルの一部が重縮合によって消費されることが明らかとなった。

メトキシル基の脱メチル化は2次速度式に合致した。グアイアシルおよびシリンギル  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_2$  における130℃での速度定数は、それぞれ  $8.52 \times 10^{-3}$ ,  $8.58 \times 10^{-2}$ ,  $2.33 \times 10^{-2}$  ( $\text{mole} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) であり、またその活性化エネルギーとして、それぞれ30.55, 24.09, 28.45 kcalを得た。グアイアシル核とシリンギル核の脱メチル化速度差は、フェノール性水酸基への  $\text{BF}_3$  の配位の難易に基づいて説明された。

なお反応は、メトキシル酸素原子への  $\text{BF}_3$  の配位によって O-Me 間の結合が弱められ、生

じたメチルカルボニウムイオンにフェノールの  $\pi$  電子が求核的攻撃をすることによって進行し、 $\text{BF}_3$  は触媒としてのみ反応に関与していることが明らかとなった。

フェノール化によってジフェニルメタン構造を形成し得るモデル化合物からの多価フェノール生成反応を検討した結果、グアイアシルモデルの場合、処理温度  $180^\circ\text{C}$  での芳香核の遊離は定量的であり、カテコール生成の律速段階はメトキシ基の脱メチル化にあることが示されたが、一方シリリングルモデルでは、 $80^\circ\text{C}$  以下で全ての芳香核が遊離するものの、処理温度の上昇によりピロガロール生成が活発化すると、芳香核収量は急激に減少した。従って、本研究の意図する3段反応は、本反応系での単一処理によって、針葉樹リグニンの場合、いずれも副反応を伴うことなく定量的に進行させ得るが、広葉樹リグニンでは最終生成物であるピロガロールの2次的変質が生ずるため、その芳香核取得を目的とする場合、処理温度等反応条件の設定には留意が必要である。

#### 1.4 反応におよぼす三フッ化ホウ素およびフェノールの影響

各反応における  $\text{BF}_3$  およびフェノールの役割りを明確化し、更に適正な分解条件設定に必要な基礎資料を得るため、それぞれの添加量を種々変化させた条件下での反応を検討した結果、 $\text{BF}_3$  は3段反応のいずれにも触媒として関与していること、またフェノールはカチオンの受容体として働くのみならず、反応溶媒として重要な役割りを演じていることが明らかとなった。

各反応は等モル量以下の  $\text{BF}_3$  の存在で効率よく進行するが、単一処理での多価フェノール生成には、フェノール化生成水および初めから反応系に含まれる水に留意し、 $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$  (モル比)  $< 1$  に設定することが必要である。また、フェノール添加量を減少させると、試薬の溶解能低下によって均一な反応進行が困難になるだけでなく、 $\text{BF}_3$  の活動度増大により、核交換速度は高められるものの生成物の酸化あるいは脱メチル化速度の低下をも引き起こすことになるため、反応の際にある程度過剰量のフェノールを添加することは必須である。

## 2 種々のリグニン構成単位の挙動

芳香核の遊離に大きな影響をおよぼす縮合型結合および  $\beta$ -アリールエーテル結合の挙動を検討し、更に側鎖にフェノール化活性基を有しない単位の反応についても考究した。

### 2.1 $\beta$ -アリールエーテル結合の反応

モデル化合物として  $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトベラトロンおよび  $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテルを供試し、本反応系におけるその挙動を検討した結果、両モデル共、処理温度  $40^\circ\text{C}$  ですでにベラトロール生成量を上回るグアイアコールの生成が認められ、 $\beta$ -アリールエーテル結合はフェノール化および核交換と同条件下で極めて速やかに開裂することが明らかとなった。両モデルにおけるフェノール化速度差およびグアイアコール生成量の比較により、その開裂は側鎖  $\alpha$  位の官能基に影響され、実際には  $\alpha$  位フェノール化後、核交換および  $\beta$ -アリールエーテル結合開裂が平行して進行することが示された。

$\beta$ -アリールエーテル結合の開裂は2次速度式に合致し、その活性化エネルギーとして  $11.71 \text{ kcal}$  を得た。



## 2.2 側鎖にフェノール化活性基を有しない単位の反応

モデル化合物として *p*-エチルフェノールおよび *p*-*n*-プロピルフェノールを選定し、本反応系におけるその挙動を検討した。両モデル共に処理温度180℃未満では、反応後未反応物が定量的に回収されたが、180℃、60分の条件で *p*-エチルフェノールからその *o*-異性体（6.6モル%）および痕跡の *m*-異性体が検出され、また *p*-*n*-プロピルフェノールからは *o*-異性体（2.7モル%）および微量ではあるが *p*-エチルフェノールの生成も観察された。これらの異性化は、一旦側鎖-芳香核間結合が開裂し、生じたカチオンに反応系中のフェノールが結合する分子間異性化すなわち核交換によると考えられた。

苛酷な条件においてジフェニルメタン構造以外でも核交換反応が生ずることは、本研究の理論から十分推定されることであり、上記結果より、理論上全てのリグニン構成単位において核交換反応が生じ得ることが示唆された。

## 2.3 縮合型単位の反応

縮合型結合のうち、最も広範に分布する  $\beta$ -5型および5-5型結合の挙動について、それぞれモデル化合物としてデヒドロイソオイゲノールおよび2,2'-ジヒドロキシジフェニルを用い、検討を加えた。

$\beta$ -5型結合の開裂は100℃以上の温度条件下で活発化し、180℃では処理直後に速やかに完了することが明らかとなった。 $\beta$ -5型構造は換言すればジフェニルエタン構造であり、この結合型で核交換反応が生ずることは *p*-エチルフェノール等の結果から十分予測されることである。

一方、5-5型結合は苛酷な条件下で一部不均化開裂する可能性も示唆されたが、全般的に他の結合と比較して極めて安定であり、ビフェニル単位では隣接水酸基間の脱水によるフラン環形成が、むしろ主反応であることを知った。

## 3 側鎖の不均化開裂

本反応系における C-C 結合の不均化開裂の可能性に検討を加えた。150℃未満の温度条件下では、反応液に核交換および脱メチル化による生成物以外のモノマーはほとんど認められなかったが、処理温度180℃では、イソオイゲノール、オイゲノールおよびデヒドロイソオイゲノールの反応液から、新たに不均化生成物として *o*-、*p*-エチルフェノール、*o*-、*p*-*n*-プロピルフェノールおよびイソプロピルフェノールが検出された。

アルキルフェノール生成量とその起源構造との比較により、側鎖-芳香核間結合の不均化開裂は、核間距離の増大すなわち開裂中間体カチオンの安定性の低下と共に生じやすくなることを知った。更に、ジフェニルエタン構造の中心炭素間の結合は、全ての結合形のうちで最も不均化開裂しやすいこと、また、1つの単位に結合する2個以上の芳香核の同時開裂は、ほとんど生じないことが明らかとなった。

アルキルフェノールにおける *o*-および *p*-異性体の生成比から、フェノールの *p*-位は *o*-位の4倍の反応性を有することが示唆された。

以上の諸結果より、リグニンからの多価フェノール生成に関し本研究の意図する3段反応は、 $\text{BF}_3$ およびフェノールを用いた本反応系において、いずれも効率よく進行することが明らかとなった。また、核交換反応はジフェニルメタン構造に限定されず、開裂中間体カチオンの安定性によりその速度は異なるが、理論的に全ての側鎖-芳香核間結合で可能であるため、事実上ビフェニル単位以外の芳香核は全てモノマーとして遊離し得ることが予想された。しかし、苛酷な温度条件下ではシリングル核に基づくピロガロールの2次的変質が生じ、また核交換反応と平行してC-C結合の不均化開裂も起こるため、反応条件の設定には注意しなければならない。

### 引 用 文 献

- 1) Wacek, A. and Däubner-Rettenbacher, H. : Monatsch Chem., **81**, 266 (1950)
- 2) Wacek, A. and Limontschew, W. : Monatsch Chem., **84**, 453 (1953)
- 3) 石川久雄 : 愛媛大学紀要第6部農学, **4**, (1), 1 (1958)
- 4) 小林晃夫, 葉賀忠昭, 佐藤孝一郎 : 木材誌, **13**, 60 (1967)
- 5) Kratzl, K., Buchtela, K., Gratzl, J., Zauner, J. and Ettingshausen, O. : Tappi, **45**, 113 (1962)
- 6) Marton, J. : Tappi, **47**, 713 (1964)
- 7) 小林晃夫, 葉賀忠昭, 佐藤孝一郎 : 木材誌, **12**, 305 (1966)
- 8) 戴 清華, 中野準三, 右田伸彦 : 木材誌, **14**, 40 (1968)
- 9) 船岡正光, 阿部 勲, 吉村 貢 : 木材誌, **23**, 571 (1977)
- 10) Ludwig, C. H., Nist, B. J. and McCarthy, J. L. : J. Am. Chem. Soc., **86**, 1196 (1964)
- 11) Stenmark, G. A. and Weiss, F. T. : Anal. Chem., **28**, 260 (1956)
- 12) Mckenna, J. F. and Sowa, F. J. : J. Am. Chem. Soc., **59**, 470 (1937)
- 13) Price, C. C. and Ciskowski, J. M. : J. Am. Chem. Soc., **60**, 2499 (1938)
- 14) Lai, Y. Z. and Sarkanen, K. V. : "Lignins" (Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H., Ed.) p.226 (1971) Wiley-Interscience, N. Y.
- 15) Monacelli, W. J. and Hennion, G. F. : J. Am. Chem. Soc., **63**, 1722 (1941)
- 16) 榊原 彰, 越島哲夫 : "リグニンの化学" (中野準三編) p.136 (1979) ユニ広報株式会社
- 17) Adler, E. and Marton, J. : Acta Chem. Scand., **13**, 75 (1959)
- 18) Adler, E. and Marton, J. : Acta Chem. Scand., **15**, 357, 370 (1961)
- 19) Marton, J., Adler, E. and Persson, K. I. : Acta Chem. Scand., **15**, 384 (1961)
- 20) 石川久雄, 井出隣之 : 日林誌, **37**, 288 (1955)
- 21) Marton, J. and Adler, E. : Tappi, **46**, 92 (1963)
- 22) 三川 礼, 佐藤孝一郎, 高崎千鶴子, 海老沢きよ : "木材蒸解反応より見たリグニンの化学" (1957)
- 23) 阿部 勲 : 林産試験場研究報告, 第55号 (1970)
- 24) 大坂太郎 : 化学工業, **15**, 842 (1964)
- 25) Leopold, B. : Acta Chem. Scand., **4**, 1523 (1950)
- 26) Erdtman, H. and Leopold, B. : Acta Chem. Scand., **3**, 1358 (1949)
- 27) Adler, E., Lindgren, B. O. and Saedén, U. : Svensk Papperstidn., **55**, 245 (1952)
- 28) Harkin, J. M. : Advan. Chem. Ser., **59**, 65 (1966)
- 29) Jones, M. M. (小林 宏, 鳥居泰男訳) : "配位子の反応性と触媒作用" p.165 (1973) 東京化学同人
- 30) 瀬戸正二 : 大阪市立工業研究所報告, 第24回 (1960)
- 31) Freudenberg, K., Belz, W. and Niemann, C. : Chem. Ber., **62**, 1561 (1929)
- 32) Bogomolov, B. D., Prokshin, G. F. and Gelfand, E. : U. S. S. R. Patent 182, 128 April 1 (1965)
- 33) Ball, F. J. : U.S.P. 2, 976, 273 (1961)

- 34) Hearon, W. M., Macgregor, W. S. and Goheen, D. W. : Tappi, **45**, 28A (1962)
- 35) Dence, C. and Sarkanen, K. : Tappi, **43**, 87 (1960)
- 36) Freudenberg, K and Dürr, W. : Chem. Ber., **63**, 2713 (1930)
- 37) Tiemann, F. and Haarmann, W. : Ber., **7**, 608 (1874)
- 38) Stoermer, R. : Ber., **41**, 321 (1908)
- 39) Freudenberg, K. and Heel, W. : Chem. Ber., **86**, 190 (1953)
- 40) McOmie, J. F. W., Watts, M. L. and West, D. E. : Tetrahedron., **24**, 2289 (1968)
- 41) Lange, R. G. : J. Org. Chem., **27**, 2037 (1962)
- 42) 堀内 光 : 大阪市立工業研究所報告, 第38回 (1964)
- 43) Grangaard, D. H. : Tappi, **44**, 433 (1961)
- 44) 柘植乙彦, 田代昌士 : コールタール, **14**, 513 (1962)
- 45) Aalbersberg, W. Ij, Hoihtink, G. J., Mackor, E. L. and Weijland, W. P. : J. Chem. Soc., 3055 (1959)
- 46) Mikawa, H. and Sato, K. : Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 628 (1958)
- 47) Aulin-Erdtman, G. : Svensk Papperstidn., **56**, 91 (1953)
- 48) Brady, O. L. and Elsmie, G. V. : Analyst, **51**, 77 (1926)
- 49) Olah, G. A., Meyer, M. W. and Overchuk, N. A. : J. Org. Chem., **29**, 2310, 2313 (1964)
- 50) Allen, R. H. : J. Am. Chem. Soc., **82**, 4856 (1960)
- 51) Adler, E. and Lundquist, K. : Acta Chem. Scand., **15**, 223 (1961)
- 52) Lenz, B. L. : Tappi, **51**, 511 (1968)
- 53) Larsson, S. and Miksche, G. E. : Acta Chem. Scand., **25**, 647 (1971)
- 54) Erickson, M., Larsson, S. and Miksche, G. E. : Acta Chem. Scand., **27**, 903 (1973)
- 55) Pew, J. C. : J. Am. Chem. Soc., **77**, 2831 (1955)
- 56) Aulin-Erdtman, G. : Svensk Papperstidn., **61**, 187 (1958)
- 57) Pew, J. C. : Nature, **193**, 250 (1962)
- 58) Pew, J. C. : J. Org. Chem., **28**, 1048 (1963)

### 第3編 三フッ化ホウ素・フェノール系におけるリグニンの反応

第2編での検討により、多価フェノールの生成に関して意図した3段反応は、本反応系での単一処理によって効率よく進行することが明らかとなった。しかし、これは単純なリグニンモデル化合物を用いた試験から導き出されたものであり、リグニンについては、 $\text{BF}_3$ およびバルキーな分子容を有するフェノールの3次元網状構造内部への浸透性の問題等、不明な点も存在するため、モデル実験の結果をそのままリグニンに適用することは危険である。すなわち、リグニン分解挙動の明確化には、モデル実験と同時に各種リグニンの化学構造とその分解生成物との関係を追求することが必須であり、これは適正な処理条件の設定に寄与するのみならず、本法をリグニン化学構造の追跡手段とするためにも必要な基礎資料となる。

本編では、針葉樹および広葉樹リグニン試料の性状と分解生成物について、モデル実験の結果を基に検討し、更に分解残渣リグニンの性状を追求することによって、本反応系におけるリグニンの分解機構を考究した。また、実際に工業規模で分解を行う場合の原料となる工業リグニン試料の適正分解条件にも検討を加えた。

## 第1章 リグニンの分解挙動

### 1 針葉樹リグニンの反応

モデル実験より、針葉樹リグニンからの生成物は100℃以下の条件でグアイアコール、それ以上ではカテコールが主になると推定され、これら芳香核生成量はリグニン中における核交換反応の重要な指標である。従って、リグニン分解機構の考究には、これら生成物の起源構造を明確化することが最も近道であり、そのためには性状の異なるリグニン試料間の分解生成物を比較することが得策であると考えられる。

そこで、Pepper 等の方法<sup>9)</sup>を参考にして逐次抽出法により、エゾマツ脱脂木粉より2種のジオキサソリグニン（NDL-I および NDL-II）を調製し、その性状と生成物との関係を比較検討した。

#### 1.1 結果および考察

##### 1.1.1. ジオキサソリグニン試料の性状

逐次抽出法によると、同一木粉から分子量区分の異なるリグニン試料を調製することが可能であり、また Table 3-1 の如く、その収量はクラソンリグニンに対し約80%を示し、両試料によってほぼ全リグニンが代表されるといえる。

Fig. 3-1 にそれらの GPC 曲線、Table 3-2 にクロマトグラムより計算した分子量および分散比を示す。両試料はそのままの状態では THF に不溶であるため、TMS 処理により可溶化し

Table 3-1 Yields of NDL- I and NDL-II.  
(% of klason lignin)

	NDL- I	NDL-II	Total
Crude	47.2	34.7	81.9
Purified	44.7	32.5	77.2

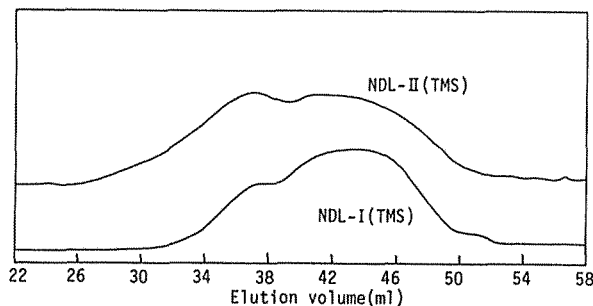


Fig. 3-1 Gel permeation chromatograms of NDL- I and NDL-II after TMS treatment.

Table 3-2 Molecular weight and molecular weight distribution of NDL-I and NDL-II after TMS treatment.

Lignin	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
NDL-I	4390	1580	2.78
NDL-II	10400	1626	6.40

Table 3-3 Compositions of NDL-I and NDL-II.

Lignin	OCH <sub>3</sub> (%)	Elemental composition(%)			Empirical formula
		C	H	O*	
NDL-I	16.26	60.93	5.73	33.34	C <sub>9</sub> H <sub>8.21</sub> O <sub>3.09</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.03</sub>
NDL-II	15.11	61.46	5.58	32.96	C <sub>9</sub> H <sub>7.99</sub> O <sub>3.05</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.95</sub>

\* By difference.

た後 GPC 曲線を測定した。もちろん、導入された TMS 基のために見かけの分子量が大きく見積られる危険性はあるが、TMS 化による分子量増加は極めて小さく(第1章, 3参照), 概略的な分子量および分子量分布の比較にはほとんど支障ない。

クロマトグラムより明らかなように、NDL-IIは NDL-Iよりリグニンのより高分子量区分を代表しており、また高分子域から低分子域にかけて広い分子量分布を有する非常に多分散な試料といえる。

Table 3-3 に示す両試料の組成には顕著な差は認められないが、UV スペクトル (Fig. 3-2)

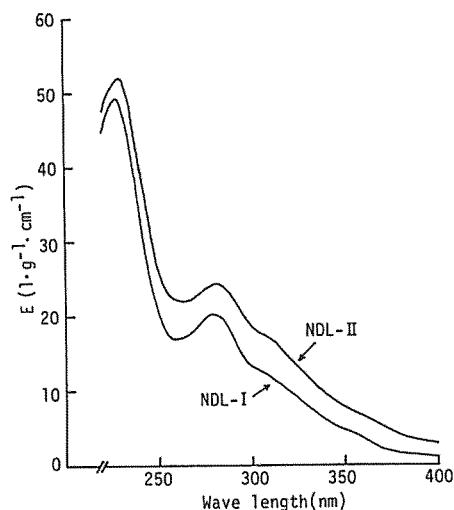


Fig. 3-2 Ultraviolet spectra of NDL-I and NDL-II in methyl cellosolve.

における NDL-IIの吸光度は NDL-Iより全体に高く、また  $\Delta E_i$  曲線 (Fig. 3-3) では、両試料共、フェノール性水酸基に基づく300 nmの吸収の他に、長波長側に更に極大を示し、これは還元後もなお残存すると共に、その吸光度は NDL-IIでより高かった。これらの結果は、両試料共単離過程においてアンドリシス反応による構造変化を受けており、その程度は還流時間が長い NDL-IIがより顕著であることを示している。アンドリシス反応による側鎖変化としては、主にフェニルマロン型共役<sup>2)</sup>およびヒバートケトン型構造<sup>3)</sup>の生成が考へうるが、カルボニル基の存在形態はジフェニルメタン構造形成の観点からも重要であるため、更に IR,  $\Delta E_r$  曲線により検討を加えた。

両試料の IR スペクトルは多くの点で類似してい

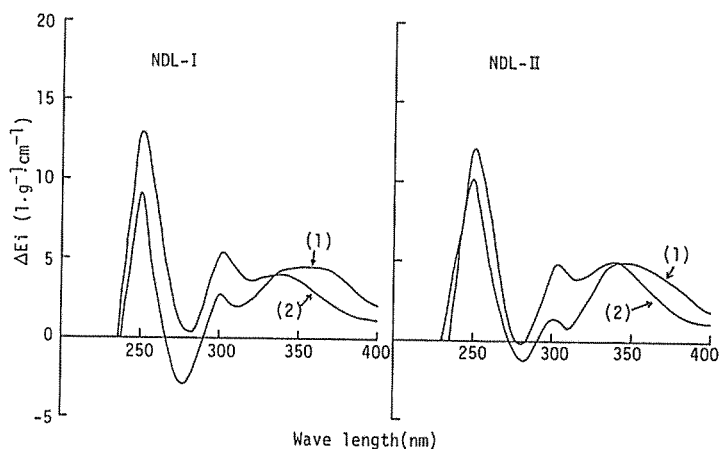


Fig. 3-3  $\Delta E_i$  curves (pH14-pH6) of NDL-I and NDL-II.  
(1) : original, (2) : reduced with sodium borohydride.

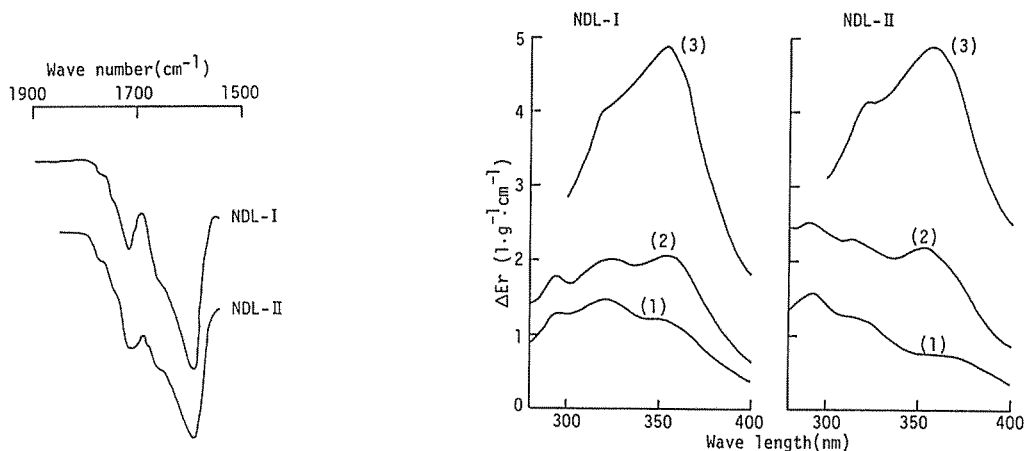


Fig. 3-4 IR spectra of NDL-I and NDL-II.

Fig. 3-5  $\Delta E_r$  curves of NDL-I and NDL-II after reduction with sodium borohydride for 100 min (1), 22 hr (2) and 300 hr (3).

るが、カルボニル領域には明確な相違が認められ、NDL-IIはNDL-Iより非共役カルボニル基およびカルボキシル基に基づく $1720\text{ cm}^{-1}$ 近辺に強い吸収を示す (Fig. 3-4)。

経時測定した $\Delta E_r$ 曲線 (Fig. 3-5) をみると、還元時間100分において、NDL-IIがNDL-Iより290 nm付近により大きい極大を有している。これはAdler等<sup>4)</sup>によるモデル実験からベラトリルアセトン型カルボニル基に基づくと考えられるため、IRの結果を併せ、NDL-IIにはより多くの非共役カルボニル基が存在すると結論できる。一方、共役カルボニル基の還元が完了する300時間後<sup>5)</sup>では、両試料で特に350 nmの吸収に大きな差は認められず、共役カルボニル基量には大差ないといえよう。

NMRスペクトル (Fig. 3-6) はLudwig等<sup>6)</sup>およびKlemola等<sup>7)</sup>の研究を参考に、8領域 (Table

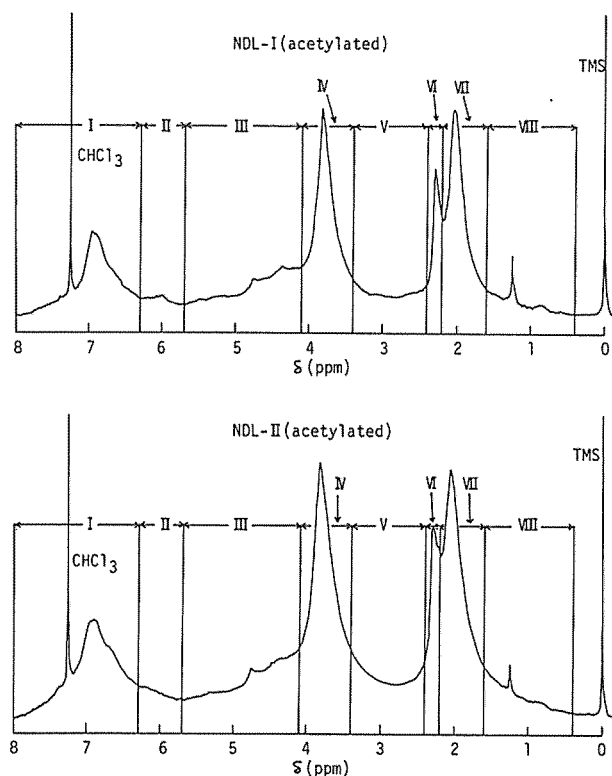


Fig. 3-6 NMR spectra of acetylated NDL-I and NDL-II in  $\text{CDCl}_3$ .

3-4) に分割して考察した。

両試料の各領域におけるプロトン数 (Table 3-5) を比較すると、領域 I では NDL-II が NDL-I より少なく、これは平均的にみて、NDL-II にはより多くの縮合型芳香核が存在することを意味する。もちろん、この領域には  $\alpha$ -ビニルプロトンのシグナルも現われるが、コニフェリル単位の存在量は少なく、また抽出過程で生成するフェニルクマロン型共役には  $\alpha$ -プロトンは存在しない。更に、開環型フェニルクマロンであるスチルベン構造の生成も報告されているが<sup>9)</sup>、量的には微量であるため、これらはいずれも無視し得る。領域 II の値は両試料で等しく、ベンジルアルコール基量は類似しているといえる。なお、この領域には  $\beta$ -ビニルプロトンも出現するが、これは  $\alpha$ -ビニ

Table 3-4 Proton types in various ranges.

Range	$\delta$ -Value (ppm)	Assignment
I	8.00-6.30	Aromatic proton. Deshielded olefinic proton such as $\alpha$ -vinylic and furan ring proton.
II	6.30-5.70	Benzylic proton in the type $\text{Ar-CH(OAc)-R}$ . Olefinic proton ( $\beta$ -vinylic proton).
III	5.70-4.10	Proton attached to carbon atom that carries an ester or ether linkage.
IV	4.10-3.40	Methoxyl proton. $\beta$ -Proton in phenyl coumaran element, benzylic proton in the type $\text{Ar-CH}_2\text{-CO-R}$ and methylene proton in diphenylmethane element.
V	3.40-2.40	Side chain proton in the type $\text{Ar-CH}_2\text{-CH-R}$ .
VI	2.40-2.20	Aromatic acetoxy proton.
VII	2.20-1.60	Aliphatic acetoxy proton.
VIII	1.60-0.40	Positively shielded proton such as the $\beta$ - and $\gamma$ -proton.

Table 3-5 Protons in acetylated NDL-I and NDL-II determined by NMR.

Range	$\delta$ -Value (ppm)	Proton			
		NDL-I (acetylated)* <sup>1</sup>		NDL-II (acetylated)* <sup>1</sup>	
		(%)	(number/C <sub>9</sub> )	(%)	(number/C <sub>9</sub> )
I	8.00-6.30	16.93	2.34	17.04	2.24
II	6.30-5.70	3.32	0.46	3.52	0.46
III	5.70-4.10	15.44	2.14	14.51	1.91
IV	4.10-3.40	22.58	3.13(3.09)* <sup>2</sup>	23.14	3.05(2.85)* <sup>2</sup>
V	3.40-2.40	8.01	1.11	9.55	1.26
VI	2.40-2.20	7.15	0.99	6.71	0.88
VII	2.20-1.60	20.38	2.82	19.94	2.62
VIII	1.60-0.40	6.18	0.86	5.60	0.74

\* 1 Empirical formula : acetylated NDL-I C<sub>9</sub>H<sub>6.94</sub>O<sub>3.09</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>1.03</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>1.27</sub>  
 acetylated NDL-II C<sub>9</sub>H<sub>6.83</sub>O<sub>3.05</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>1.16</sub>

\* 2 ( ) : Theoretical value of methoxyl proton calculated from empirical formula.

Table 3-6 Molecular weight, condensed unit and functional groups of NDL-I and NDL-II.

Item		Lignin		Determination method
		NDL-I	NDL-II	
Molecular weight	( $\bar{M}_w$ )	4390	10400	GPC
	( $\bar{M}_n$ )	1580	1626	
	( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )	2.78	6.40	
OCH <sub>3</sub>	(%)	16.26	15.11	
Total OH (1)	(%)	10.50	9.30	Acetylation and NMR
	(mole/C <sub>9</sub> )	1.221(1.27)	1.063(1.17)	
Total phenolic OH (2)	(%)	2.24	2.01	$\Delta$ Ei and NMR
	(mole/C <sub>9</sub> )	0.260(0.33)	0.230(0.29)	
Total aliphatic OH	(%)	8.26	7.29	By difference (1)-(2)
	(mole/C <sub>9</sub> )	0.961(0.94)	0.833(0.88)	
Benzylic OH	(%)	3.96	4.02	NMR
	(mole/C <sub>9</sub> )	0.46	0.46	
Phenolic $\alpha$ -CO	(%)	0.42	0.47	$\Delta$ Er
	(mole/C <sub>9</sub> )	0.030	0.033	
Phenolic Phenylcoumarone	(%)	4.98	6.29	$\Delta$ Ei
	(mole/C <sub>9</sub> )	0.029	0.036	
Condensed unit	(%)	66	76	NMR

( ) : Determined by NMR.



ルプロトン同様無視し得る。領域IIIではNDL-IIがNDL-Iよりはるかに少なく、UVスペクトルの結果からも示された如く、抽出時におけるアシドリシス反応により、側鎖の脱水素あるいは非共役カルボニル基生成のような再配列がより促進されたことを示す。領域IVにおける値は、両試料共示性式より計算したメトキシル基プロトンの理論値より大きく、その差はNDL-IIでより顕著であるが、これは主としてAr-CH<sub>2</sub>-CO-R型構造存在量の相違に基づくといえる。領域IVにはこの他ジフェニルメタン構造のメチレンプロトンもシグナルを現わすが<sup>9)</sup>、このような構造の形成に関与する主要な官能基であるベンジルアルコール基量は両試料でほとんど等しいため、リグニン抽出時における芳香核-側鎖 $\alpha$ 位間の縮合の程度は試料間で大差ないとみなせる。また、領域VIおよび領域VIIの値から、NDL-IIにはNDL-Iより遊離した水酸基が少ないことが示唆される。

以上の検討結果から、両試料における主な側鎖構造の相違は、非共役カルボニル基量およびフェニルクマロン量にあることが明らかとなった。また、NDL-IIはNDL-Iより分子量が大きく、更により多くの縮合型芳香核を有しており、プロトリグニン中の分解抵抗性が大きい高分子区分を代表しているといえる。しかし、両試料における側鎖官能基 (Table 3-6) を、フェノール化によるジフェニルメタン構造形成の観点から比較すると、ベンジルアルコールおよび $\alpha$ -カルボニル基量は等しく、またベンジルーテルであるフェニルクマラン構造は、一部抽出時にフェニルクマロン型に変換されているが、これはジフェニルメタン構造形成に関与しうる。更に、コニフェリル単位の存在量は少なく、共役二重結合は大部分フェニルクマランから誘導されるフェニルク

Table 3-7 Phenyl nuclei formed from NDL-I and NDL-II by the treatment\* with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

React. temp. (°C)	NDL-I					
	Guaiacol (1)		Catechol (2)		(1)+(2)	
	(%)	(mole/C <sub>9</sub> )	(%)	(mole/C <sub>9</sub> )	(%)	(mole/C <sub>9</sub> )
40	2.70	0.043	—	—	2.70	0.043
80	8.04	0.128	trace	trace	8.04	0.128
130	13.06	0.208	1.38	0.025	14.44	0.233
150	2.48	0.040	11.45	0.206	13.93	0.246
180	trace	trace	15.44	0.277	15.44	0.277
React. temp. (°C)	NDL-II					
	Guaiacol (3)		Catechol (4)		(3)+(4)	
	(%)	(mole/C <sub>9</sub> )	(%)	(mole/C <sub>9</sub> )	(%)	(mole/C <sub>9</sub> )
40	1.76	0.028	—	—	1.76	0.028
80	5.36	0.084	trace	trace	5.36	0.084
130	10.33	0.162	0.58	0.010	10.91	0.172
150	1.78	0.028	8.72	0.154	10.50	0.182
180	trace	trace	11.44	0.202	11.44	0.202

\* React. time : 4 hr.

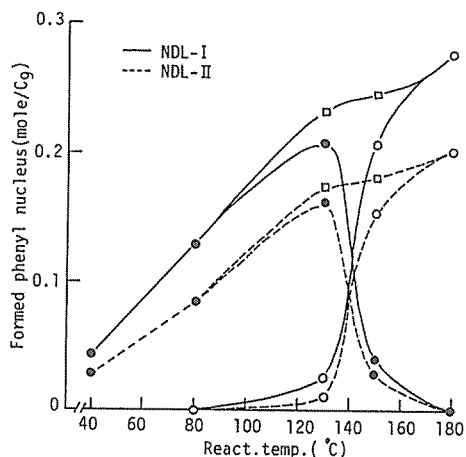


Fig. 3-7 Relation between reaction temperatures and yields of phenyl nuclei (React. time, 4 hr).  
 ● : guaiacol, ○ : catechol,  
 □ : guaiacol + catechol.

マロンであるため、ジフェニルメタン構造形成に  
 関与する活性基量に関しては両試料間で大差ないと  
 結論できる。

### 1.1.2 分解生成物

Table 3-7 および Fig. 3-7 に標準試薬による  
 NDL-I および NDL-II の反応結果を示す。100°C  
 以下ではグアイアコールが主生成物であり、130°C  
 までは温度と共に大きく増加するが、それ以上の  
 温度領域では脱メチル化反応が活発化するため急  
 激に減少し、対照的にカテコールが増加している。  
 しかし、両生成物の合計値で示される遊離した芳  
 香核総量には、130°C 以上の温度領域で大きな変化  
 は認められない。この現象は100°C 以上ではジフェ  
 ニルメタン構造のみならずジフェニルエタンある  
 いはジフェニルプロパン構造等ほぼ全ての単位で

核交換が生じ、むしろ100°C 以下よりその芳香核遊離が活発化することを示唆したモデル実験の結果と相反している。

モデル実験によると、100°C 以下ではジフェニルメタン構造においてのみ核交換が生じ、主としてベンジルアルコール、ベンジルエーテルおよび共役二重結合を側鎖に有する非縮合型単位の芳香核が遊離すると予想される。なお、 $\alpha$ -カルボニル基のフェノール化は、その分子構造に左右されるため、リグニン中では100°C 以下ではほとんど進行しないと考えられる。両試料におけるこれら構造単位を概算すると、NDL-I の場合、ベンジルアルコールは Table 3-6 から  $0.46/C_9$ 、またベンジルエーテルはフェニルクマランおよびピノレジノール構造の合計値で示され、MWL における値<sup>10)</sup>を適用すると、それぞれ  $0.10/C_9$  および  $0.13/C_9$  である。しかし、ジオキサニリグニンではフェニルクマラン構造の一部がフェニルクマロン型に変換されているため、その量を差し引くと、

$$0.10 - 0.029/0.33 = 0.012/C_9$$

となる。共役二重結合については、コニフェリル型は微量と考えられ、大部分フェニルクマロン型とみなされるため、

$$0.029/0.33 = 0.088/C_9$$

であるが、このうちジフェニルメタン構造が形成されるのは、 $\alpha$ 位フェノール化が生じた場合のみであるから、その比率0.5を乗じると、

$$0.088 \times 0.5 = 0.044/C_9$$

となる。従って、ジフェニルメタン構造を形成し得る単位の総数は、

$$0.46 + 0.13 + 0.012 + 0.044 \approx 0.65/C_9$$

このうち非縮合型芳香核を有する単位は、

$$0.65 \times 0.34 = 0.22/C_9$$

と概算される。一方、NDL-IIも同様に計算し得るが、フェニルクマロン構造の計算量は、

$$0.036/0.29 = 0.124/C_9$$

となり、フェニルクマロン構造の仮定値(0.10/C<sub>9</sub>)を越えた。これは用いる仮定がNDL-IIでは適切でないことを意味するが、いずれにしてもフェニルクマロン構造の大部分がフェニルクマロン型に変換されていることは明らかであるため、ここでは一応フェニルクマロン構造を無視して計算すると、

$$(0.46 + 0.13 + 0.124 \times 0.5) \times 0.24 \approx 0.16/C_9$$

と算出される。すなわち、100℃以下の条件下では、理論的にNDL-IおよびNDL-IIから少なくともそれぞれ0.22/C<sub>9</sub>および0.16/C<sub>9</sub>の芳香核遊離が予測されるが、実際の生成量は、80℃においてNDL-Iで約0.13/C<sub>9</sub>、NDL-IIで約0.08/C<sub>9</sub>と理論値よりも極めて低く、むしろ130℃での値が近似している。また、生成物および非縮合型芳香核の存在量より、逆に80℃において核交換し得た単位を概算すると、

$$\text{NDL-I} \cdots \cdots 0.13/0.34 \approx 0.38/C_9$$

$$\text{NDL-II} \cdots \cdots 0.08/0.24 \approx 0.33/C_9$$

と、いずれも最も反応性の高いベンジルアルコール基量よりも少なく、これらの諸結果はモデル実験より示唆された100℃以下での易フェノール化構造においても、リグニンの場合反応が完結するためには100~130℃の処理温度を必要とすることを示している。この反応速度の低下は、フェノールがバルキーな分子容を有するため高分子内部への攻撃が遅延したことに基づいていると考

Table 3-8 Products besides guaiacyl nucleus (guaiacol, catechol) in the treatment\* of NDL-I and NDL-II with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Lignin	React. temp. (°C)	Ethylphenol						n-Propylphenol	iso-Propylphenol
		ortho		para		total			
		(%)	(mole/C <sub>9</sub> )	(%)	(mole/C <sub>9</sub> )	(%)	(mole/C <sub>9</sub> )		
NDL-I	40	-	-	-	-	-	-	-	
	80	-	-	-	-	-	-	-	
	130	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+-	
	150	+		1.97	0.032	1.97	0.032	+-	+-
	180	5.25	0.085	9.42	0.153	14.67	0.238	+-	+-
NDL-II	40	-	-	-	-	-	-	-	
	80	-	-	-	-	-	-	-	
	130	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+-	
	150	+		2.05	0.033	2.05	0.033	+-	+-
	180	4.35	0.069	8.01	0.128	12.36	0.197	+-	+-

\*React. time : 4 hr.

えられるが、モデル実験からはほぼ全ての単位で核交換が生じることが示唆された処理温度180℃においても、両試料からの芳香核生成量はNDL-Iで約0.28/C<sub>9</sub>、NDL-IIで約0.20/C<sub>9</sub>と極めて少なく、130℃での値と比較してNDL-I、NDL-IIでそれぞれ0.05/C<sub>9</sub>および0.03/C<sub>9</sub>の増加にすぎない。むしろ150℃以上における生成量は、100℃以下での理論値に非縮合型α-カルボニル単位の量を加えた値、

$$\text{NDL-I} \cdots \cdots 0.22 + 0.03/0.33 \times 0.34 = 0.25/C_9$$

$$\text{NDL-II} \cdots \cdots 0.15 + 0.033/0.29 \times 0.24 = 0.18/C_9$$

と近似している。

Table 3-8 にアルキルフェノール類の生成量を示す。両試料共、エチルフェノールおよび微量ではあるがプロピルフェノールの生成が認められた。モデル実験から、不均化反応は核交換反応より遅延して生ずることが示唆されたが、これはリグニンの場合においてもグアイアシル核あるいはカテコール核を有するアルキルフェノール類の生成が認められないところから同様である。

以上の諸結果から、本反応系での処理によってリグニンから遊離する芳香核は、フェノール化によりジフェニルメタン構造を形成し得る非縮合型単位に由来すると結論する。リグニンは3次元網状構造を有するため、反応試薬であるBF<sub>3</sub>あるいはフェノールの高分子内部への攻撃が遅延するとはいえ、ジフェニルメタン構造以外での反応が生じないという事実は興味深く、初期のフェノール化および核交換後、リグニン分子は反応試薬の攻撃を阻害する方向へ構造変化するように思われた。これについては第1章3で検討を加える。

なお、本法により遊離する芳香核の起源構造、すなわち側鎖にベンジルアルコール、ベンジルーエテル、共役二重結合およびα-カルボニル基を有する非縮合型単位は、種々の反応に対する活性構造であるため、本法はリグニンの反応性あるいはその変質度に対する指標として上記単位の量を知る簡便法ともなると考えられる。

## 1.2 実 験

### (1) リグニン試料の調製

エゾマツ脱脂木粉50gとジオキサン・水・濃塩酸（容量比90：8：1.8）混合液400mlを1 l 容三ツロフラスコに入れ、窒素気流中で還流下に2.5時間加熱する（NDL-I）。室温まで冷却後、混合液を濾過し、濾液と残渣木粉に分ける。残渣木粉は再度上記同様5.5時間処理し（NDL-II）、濾過、洗浄により濾液を分離する。還流時間の異なる2種の濾液は、過剰の炭酸水素ナトリウムで中和、減圧濃縮後、1%硫酸ナトリウム溶液中へ攪拌下に滴下する。析出したリグニンを遠心分離によって集め、水洗、乾燥後、更にジオキサン・エーテルによる精製を行う。

### (2) リグニン試料の分析

#### i) 赤外線吸収スペクトル

KBr 錠剤法により測定した。

#### ii) 紫外線吸収スペクトル

メチルセロソルブを溶媒として用い、紫外部におけるスペクトルを測定した。

$\Delta E_i$  は中性 (pH 6) および 1N 水酸化ナトリウム溶液中、また  $\Delta E_r$  は 0.1N 水酸化ナトリウム溶液中水素化ホウ素ナトリウム還元を行うことによって測定した。

### iii) 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、100 MHz, TMS 内部標準で測定した。

### iv) ゲル浸透クロマトグラフィー

試料を TMS 化処理することによって THF 可溶とした後、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)

### (3) 標準試薬によるリグニン試料の処理および生成物の定量

20ml 容ガラスアンプルあるいは 17ml 容ステンレス製マイクロオートクレーブに、リグニンおよび標準試薬を封入し、所定温度条件下で 4 時間処理する。冷却して反応停止後、内容物にエーテルおよび *p*-ヒドロキシベンズアルデヒド (内部標準物質) を添加する。残渣リグニンを汙別、エーテル洗浄後、汙液に食塩飽和水を加え、激しく振り混ぜる。エーテル層を分離、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、TMS 化処理し、GC により以下の条件で生成物の検索・定量を行った。

装置：柳本 GC 550型

カラム：ステンレス製、径 3 mm, 長さ 2 m

充填剤：30% Silicone DC 430-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 広葉樹リグニンの反応

モデル実験より、シリングルおよびグアイアシル両単位では、フェノール化および核交換挙動に差はなく、メトキシル基の脱メチル化速度のみ異なることが示された。従って、広葉樹リグニンを本反応系で処理した場合、緩和な条件下でグアイアシル単位からグアイアコールが生成すると同時にシリングル単位からはピロガロール-1,3-ジメチルエーテルが遊離し、更にグアイアコールよりも優先的に脱メチル化されることが予想される。しかし、シリングル核からの最終生成物であるピロガロールは 100°C 以上の温度条件下で不安定であるため、反応の検討には留意が必要であろう。

ここでは、ブナジオキサンリグニン (LDL) を前項における針葉樹リグニン同様標準試薬により処理し、その芳香核生成挙動に検討を加えた。

## 2.1 結果および考察

LDL の組成およびそのアセチル化物の NMR スペクトルを、それぞれ Table 3-9 および Fig. 3-8 に示す。

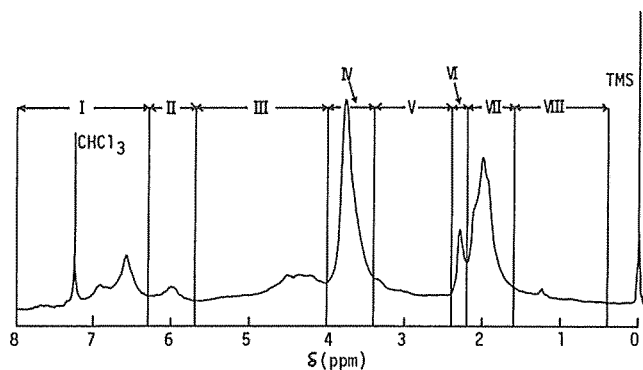
NMR スペクトルは前項同様 8 領域に分割し、各領域のプロトン数を計算した (Table 3-10)。

芳香核プロトンがシグナルを示す領域 I には、 $C_9$  当り 2.05 個のプロトンが存在し、常法により計算すると、縮合型グアイアシル単位とシリングル単位の合計値は 95% となる。ここで、グアイ

Table 3-9 Composition of LDL.

OCH <sub>3</sub> (%)	Elemental composition(%)			Empirical formula
	C	H	O*	
19.23	54.95	5.79	39.26	C <sub>9</sub> H <sub>8.91</sub> O <sub>4.16</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.41</sub>

\*By difference.

Fig. 3-8 NMR spectrum of acetylated LDL in  $CDCl_3$ .Table 3-10 Protons in acetylated LDL\*<sup>1</sup> determined by NMR.

Range	$\delta$ -Value (ppm)	Proton	
		(%)	(number/ $C_9$ )
I	8.00-6.30	12.74	2.05
II	6.30-5.70	4.45	0.72
III	5.70-4.00	16.33	2.63
IV	4.00-3.40	26.57	4.27(4.23)* <sup>2</sup>
V	3.40-2.40	7.59	1.22
VI	2.40-2.20	4.68	0.75
VII	2.20-1.60	22.77	3.66
VIII	1.60-0.40	4.88	0.78



\* 1 Empirical formula : C<sub>9</sub>H<sub>7.44</sub>O<sub>4.16</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>1.41</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>1.47</sub>

\* 2 ( ) : Theoretical value of methoxyl proton calculated from empirical formula.

Table 3-11 Functional groups of LDL.

OCH <sub>3</sub>	Total OH	Total phenolic OH	Total aliphatic OH	Benzylic OH	Phenolic α-CO
(%)	11.00	1.87	9.13	5.39	0.32
(mole/C <sub>9</sub> )	1.47	0.25	1.22	0.72	0.026

Table 3-12 Phenyl nuclei formed from LDL by the treatment\* with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

React. temp. (°C)	Products from guaiacyl nucleus			Products from syringyl nucleus			S/G (2)/(1)
		total (1)	total (2)		total (2)	(1)+(2)	
40	2.49 (mole/C <sub>9</sub> )	2.49 0.046	5.35 0.079	trace	trace	7.84 0.125	1.717
80	3.45 (mole/C <sub>9</sub> )	3.45 0.063	14.90 0.220	trace	1.40 0.023	19.75 0.306	3.857
130	3.90 (mole/C <sub>9</sub> )	4.95 0.093	4.71 0.069	10.37 0.168	1.65 0.030	21.68 0.360	2.871
150	2.42 (mole/C <sub>9</sub> )	4.70 0.091	1.98 0.029	5.53 0.090	1.25 0.023	13.46 0.233	1.560
180	trace (mole/C <sub>9</sub> )	4.69 0.097	trace	trace	2.16 0.039	6.85 0.136	0.402

\*React. time : 4 hr.

アシル核とシリングル核の比率は、示性式よりそれぞれ59%および41%であるから、グアイアシル核のうち54%が縮合型、残り5%が非縮合型と概算される。領域IIの値から、ベンジルアルコール基量は $0.72/C_9$ と推算されるが、これは前項における針葉樹リグニンと比較してかなり大きく、領域IIに一部ベンジルエーテル構造の $\alpha$ -プロトンが重複している可能性もある。領域IVのプロトン数は、示性式より計算したメトキシ基プロトンの理論値と大差なく、この領域にシグナルを示すジフェニルメタン構造等はほとんど存在しないといえる。

NMR スペクトルより計算した各種水酸基および $\Delta E_r$ 法による $\alpha$ -カルボニル基量を Table 3-11 に示す。 $\alpha$ -カルボニル基は針葉樹リグニンと大差ないが、LDL は特に多くの脂肪族水酸基を有しているのが特徴である。

Table 3-12 および Fig. 3-9 に標準試薬による LDL の反応結果を示す。

グアイアコールおよびカテコールの生成挙動は、針葉樹リグニンと全く同様である。一方、シリングル単位に由来する生成物をみると、 $80^\circ\text{C}$ でピロガロール-1,3-ジメチルエーテルが極大を示し、処理温度を高めるにつれてその脱メチル化生成物(ピロガロール-1-メチルエーテル)が増加してくるが、 $130\sim 180^\circ\text{C}$ におけるピロガロール生成量の変化は、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテルおよびピロガロール-1-メチルエーテルの減少量と比較して極めて小さく、従って生成物総量は、 $130^\circ\text{C}$ を最大値としてそれ以上の温度領域では大きく減少した。これは明らかに反応中におけ

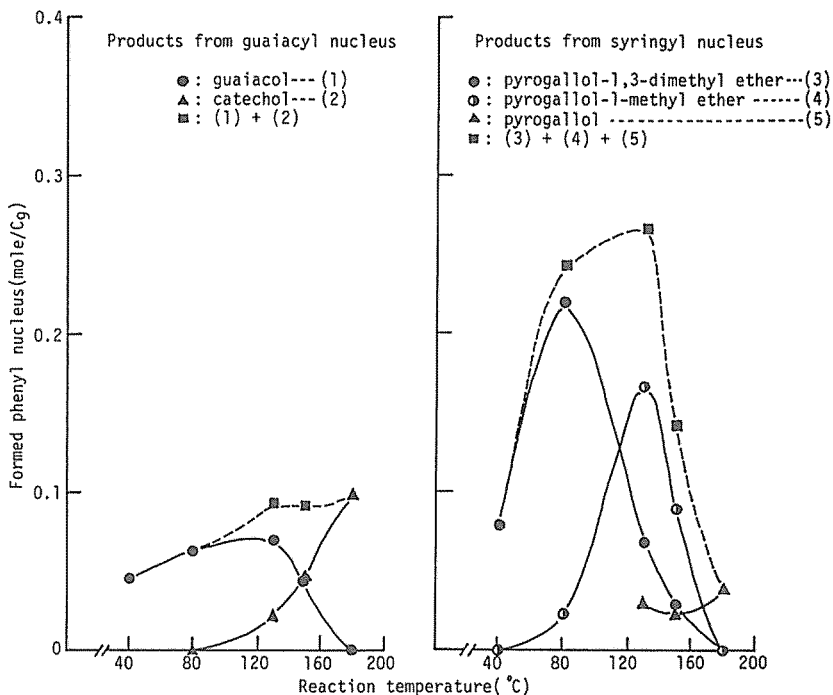


Fig. 3-9 Relation between reaction temperatures and yields of phenyl nuclei in LDL (React. time, 4 hr).



る生成ピロガロールの2次的変質に起因するものであるが、モデル実験と比較してピロガロール生成量にほとんど増加が認められないのは、LDLの場合、処理時間が長いことためピロガロール損失量がより増大したためである。

針葉樹リグニンの試験結果から、芳香核の遊離はフェノール化によりジフェニルメタン構造を形成し得る非縮合型単位に限定され、しかも、その反応には100℃以上の処理温度を必要とすることが示された。これは、グアイアシル単位とフェノール化および核交換挙動が同一であるシリリングル単位においても同様であろう。また、LDLの抽出段階でのジフェニルメタン構造形成はほとんど無視できることを考慮すると、少なくとも100℃以下におけるLDLからの芳香核生成量がその非縮合型芳香核の量を上回ることはないといえる。しかし、実際には示性式とNMRから常法によって計算した非縮合型グアイアシル核の存在量が5%であるのに対し、80℃におけるグアイアシル生成量は0.063/C<sub>9</sub>である。この矛盾の原因は、NMRスペクトルにおける芳香核プロトンから広葉樹リグニンの芳香核存在形態を計算する方法にあると考える。すなわち常法では、示性式からグアイアシル単位とシリリングル単位の存在率を計算しておき、[3.0-芳香核プロトン数]から縮合型グアイアシル単位とシリリングル単位の合計を求めて、縮合型グアイアシル単位の量を推定するが、この計算には次の2つの前提が存在する。

- (1) *p*-ヒドロキシフェニル核は無視する。
- (2) シリリングル単位に縮合型は存在しない。

このうち、(1)に関しては問題なかろうが、(2)は明らかに不相当と考える。なぜならば、針葉樹リグニンの分解物からC<sub>6</sub>位縮合型構造を有する化合物が単離されているため<sup>11,12)</sup>、当然同様の脱水素重合によって生成する広葉樹リグニン中にもC<sub>2</sub>あるいはC<sub>6</sub>位縮合型が存在すると思われるからである。

そこで、芳香核生成量から逆に芳香核存在形態の推定を試みた。

まず示性式より、縮合型芳香核が全く存在しないと仮定した場合の芳香核プロトン数は、

$$2 \times 0.41 + 3 \times 0.59 = 2.59/C_9$$

となる。NMRにおける実測値は2.05/C<sub>9</sub>であるから、

$$2.59 - 2.05 = 0.54/C_9$$

すなわち、全体的にみて平均的な意味では、LDLには54%の縮合型芳香核が存在することになる。ジフェニルメタン構造形成に寄与しうる官能基量は、前項同様に計算すると、

$$0.72 \text{ (ベンジルアルコール)} + 0.13 \text{ (ピノレジノール)} + 0.10 \text{ (フェニルマロン)} + 0.026/0.25 \text{ (}\alpha\text{-カルボニル)} \approx 1.05/C_9$$

である。なお、 $\Delta E_i$ 曲線の検討から、LDL中のフェニルマロン型共役構造はごく微量であることが示唆され、またコニフェリル単位は前項同様無視し得るため、共役二重結合は一応計算から除外した。ここで合計値が1を越えるのは、フェニルマロン、ピノレジノール等用いた仮定による誤差、あるいはNMRによるベンジルアルコール基定量値に一部ベンジルーテルも含まれ

ている可能性があることなどの理由によると考える。いま便宜的に合計値を1とすると、180℃におけるグアイアシル核に由来する生成物は0.097/C<sub>9</sub>であるから、9.7%すなわち約10%が非縮合型グアイアシル核とみなされ、従って、

縮合型グアイアシル核	59-10=49 %
縮合型シリングル核	54-49= 5 %
非縮合型シリングル核	41- 5 =36 %

と計算される (Table 3-13)。

Table 3-13 Types of phenyl nuclei in LDL.

Syringyl nucleus (%)		Guaiacyl nucleus (%)		Determination method
Condensed	Not condensed	Condensed	Not condensed	
—	41	54	5	Normal procedure by NMR
5	36	49	10	Corrected using yields of products by P-BF <sub>3</sub> reagent

シリングル単位から遊離した芳香核最大量は、ピロガロールの2次的変質が生ずるため生成物定量値からは明らかにし得ないが、上記計算により0.36/C<sub>9</sub>と推定される。

グアイアシル単位における処理温度130℃および180℃での生成量の差は0.004/C<sub>9</sub>にすぎず、芳香核遊離は130℃でほぼ完了しているといえるが、同条件におけるシリングル単位からの生成物収量(約0.27/C<sub>9</sub>)は上記計算値より少なく、既に生成ピロガロールの一部は2次的に消費されていることが示唆される。しかし、計算値と実測値との差はそれ程大きくなく、処理時間の短縮あるいは処理温度を100~130℃の範囲で操作することにより、更に生成量を増加させることは可能と考えられ、芳香核取得という観点において、広葉樹リグニンは針葉樹リグニンより不利とはいえないであろう。

Table 3-14 にニトロベンゼン酸化による LDL からの生成物を示す。シリングアルデヒドおよ

Table 3-14 Products from LDL by nitrobenzene oxidation.

	Syringaldehyde (1)	Vanillin (2)	Vanillic acid	Total (1)+(2)	S/V (1)/(2)
(%)	19.03	4.09	trace	23.12	3.902
(mole/C <sub>9</sub> )	0.238	0.061		0.299	

びバニリンの収量は、本反応における処理温度80℃でのシリングル核およびグアイアシル核に由来する生成物収量とよく一致しており興味深い。

酸化分解によりアルデヒド類を生成するリグニン構造については、多くの研究者によって検討されており、芳香核は非縮合型に限定されること、また、側鎖ベンジルアルコール、ベンジルエーテル、共役二重結合あるいはα-カルボニル基が主として反応に関与するが、ベンジルアルコール

および共役二重結合が存在する場合、最も効率よく分解が進行することが明らかにされている<sup>19)</sup>。これらの各構造は、本反応によって遊離する芳香核の起源構造と全く同一であり、両反応による生成物は同一のリグニン構成単位から生成したとみなし得るが、その収量に差があるのは、本法の場合、上記各構造において反応が定量的に進行することに基づくものである。従って、分解生成物をリグニン構造推定の指標とする場合、本反応は従来の酸化分解と比較し、より正確な情報を提供するといえる。

## 2.2 実 験

### (1) リグニン試料の調製

ブナ脱脂木粉50gと、ジオキサン・水・濃塩酸（容量比90：8：1.8）混合液400mlを1/容三ツロフラスコに入れ、窒素気流中で還流下に30分加熱する。残渣木粉を濾別、濾液を過剰の炭酸水素ナトリウムで中和、減圧濃縮後、1%硫酸ナトリウム溶液中へ攪拌下に滴下する。析出したリグニンを遠心分離によって集め、水洗、乾燥後、更にジオキサン・エーテル精製を行う。

### (2) リグニン試料の分析

NMR スペクトルは、試料をアセチル化後、重クロロホルム溶液として、100 MHz, TMS 内部標準で測定した。

共役カルボニル基は  $\Delta E_r$  法によった。

### (3) 標準試薬によるリグニン試料の処理および生成物の定量

1.2 (3)と同様に行った。なお、定量用内部標準物質にはアセトグアイアコンを用いた。

### (4) ニトロベンゼン酸化分解

リグニン100mg, 2 N水酸化ナトリウム溶液7.5mlおよびニトロベンゼン0.5mlを17ml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時間反応させる。内容物を濾過、濾液をエーテル洗浄後、塩酸により pH 2~3 まで酸性化し、エーテルと共に激しく振り混ぜる。エーテル層を分離、食塩飽和水洗浄を経て、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、TMS 化処理し、GC により以下の条件で生成物の定量を行った。内部標準物質にはアセトグアイアコンを用いた。

装置：柳本 GC 550型

カラム：ステンレス製、径 3 mm, 長さ 2 m

充填剤：30% Silicone DC 430-Chromosorb AW（ガスクロ工業製）

カラム温度：210°C

キャリアーガス：He

検出器：FID

## 3 残渣リグニンの性状

前項までの検討により、本反応系におけるリグニンからの芳香核遊離は、フェノール化によりジフェニルメタン構造を形成し得る非縮合型単位に限定されることが明らかとなったが、これは、

ビフェニル単位以外理論上全ての芳香核がモノマーとして遊離し得ることを示したモデル実験の結果と相反しており、反応初期における核交換後、リグニン分子は速やかに試薬の攻撃を阻害する構造に変化することが推定された。

ここで、反応初期における構造変化を考察すると、まずフェノール化および核交換によって、リグニン分子中には新たに反応前に存在しなかったジフェニルメタン構造が多く形成される。ジフェニルメタン構造が種々の酸化剤あるいは単に空気と接触することによって容易に酸化されることは、古くから知られており<sup>14)</sup>、本反応においてもバニリンから *p*-ロゾール酸が生成した事実は、形成されたジフェニルメタン構造が速やかに酸化され、安定なキノンメチド構造となることを示している。一方、このようなキノン類はヒドロキノンあるいはフェノール類と強固な水素結合を形成し、例えば分子内水素結合したフェノール樹脂（ジフェニルメタン構造の集合体とみなし得る）の場合、その水酸基はジアゾメタンに対して不活性であり<sup>15)</sup>、またキノン型およびケトン型カルボニル基も通常のカルボニル試薬とはほとんど反応しないことが指摘されている<sup>16)</sup>。従って、リグニン中に形成されたジフェニルメタン構造から速やかにキノンメチド構造が誘導され、これが更に隣接単位と強固な水素結合を形成することは十分予想されることであり、その結果リグニンは非常にリジッドな構造となるため、以後の試薬の攻撃が阻害されたと考えると、前項までの実験事実をうまく説明できる。

そこで本項では、種々の処理温度条件下で生成する分解残渣リグニンの性状に検討を加えることにした。反応後残存するオリゴマーおよびポリマー区分は、とりもなおさず本試薬に対する分解抵抗性の大きい構造を有するものであり、異なる処理条件下で生成するこれら各区分の構造を比較することは、リグニンの分解機構を解明する最も近道であると考えられる。

### 3.1 結果および考察

NDL-I, NDL-II および LDL の反応における残渣リグニン収率 (Table 3-15) をみると、各試料共 80°C での値が極めて低く、リグニンの大部分がエーテル可溶性オリゴマー（エーテルに溶解する限界は 3 核体前後と思われる）にまで分解したことが示唆される。また、80°C 以下での

Table 3-15 Yields of residual lignins in the treatment\* of NDL-I, NDL-II and LDL with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

React. temp. (°C)	Yield of residual lignin (% of lignin)					
	NDL-I		NDL-II		LDL	
	Crude	Purified	Crude	Purified	Crude	Purified
40	35.66	25.53	66.13	53.89	8.89	5.97
80	13.96	6.63	32.30	20.49	4.61	2.22
130	34.28	18.19	50.28	31.83	38.27	35.62
150	42.29	28.39	53.21	35.71	60.57	58.73
180	65.96	51.05	66.45	54.88	52.48	47.36

\*React. time : 4 hr.

収率 (NDL-II > NDL-I > LDL) は、難分解構造の1つである縮合型単位の序列 [NDL-II (76%) > NDL-I (66%) > LDL (54%)] とよく相関している。しかし、80°Cを越える温度領域では、処理温度と共に収量は増加傾向を示すと共に、試料間の差も小さくなり、180°Cではいずれもほぼ近似した値となった。

各試料における残渣リグニンは、以下 Table 3-16 の如く略号で示す。

Fig. 3-10 に原試料および残渣リグニンの TMS 化処理後の GPC 曲線を、また Table 3-17 にクロマトグラムより計算した分子量を示す。ここで、TMS 誘導体としたのは、原試料および処理温度130°C以上での残渣リグニンがそのままの状態では THF に溶解しないからであるが、導入された TMS 基により各試料の分子量が過大評価される恐れがあるため、THF 可溶性処理温度40°Cおよび80°Cにおける残渣リグニンをを用い、TMS 化前後の分子量変化を調べたところ (Fig. 3-11 および Table 3-18),  $\bar{M}_w$  で約200,  $\bar{M}_n$  で約100の増加にすぎず、また分散比にもほとんど影響ないため、概略的な分子量分布の比較には支障ないと考える。

処理温度が高くなるにつれて、残渣リグニンは低分子化すると共に、試料間の分子量差も小さ

Table 3-16 Abbreviations of purified residual lignins.

React. temp. (°C)	React. time (hr)	NDL-I	NDL-II	LDL
40	4	N(I)-RL40	N(II)-RL40	L-RL40
80	"	N(I)-RL80	N(II)-RL80	L-RL80
130	"	N(I)-RL130	N(II)-RL130	L-RL130
150	"	N(I)-RL150	N(II)-RL150	L-RL150
180	"	N(I)-RL180	N(II)-RL180	L-RL180

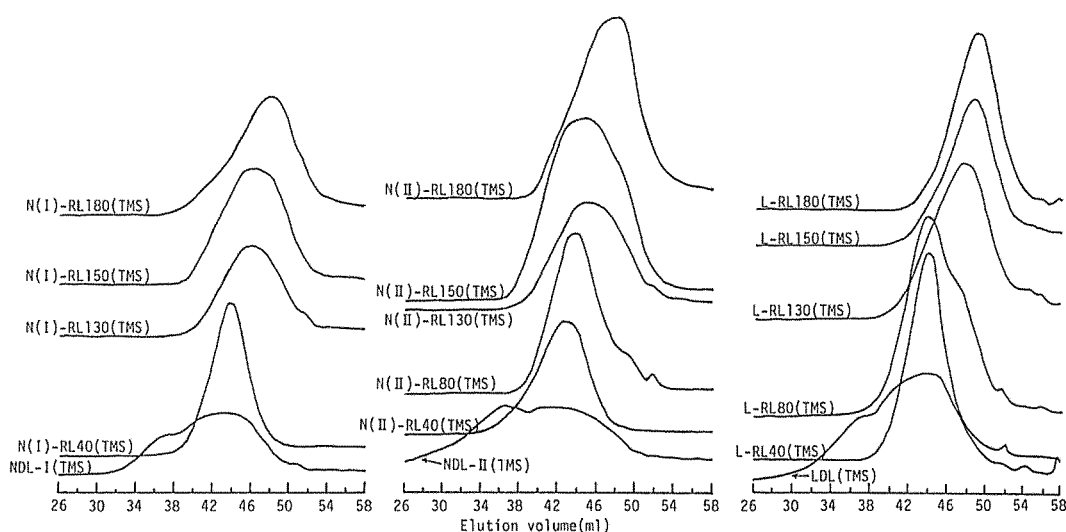


Fig. 3-10 Gel permeation chromatograms of lignin preparations after TMS treatment.

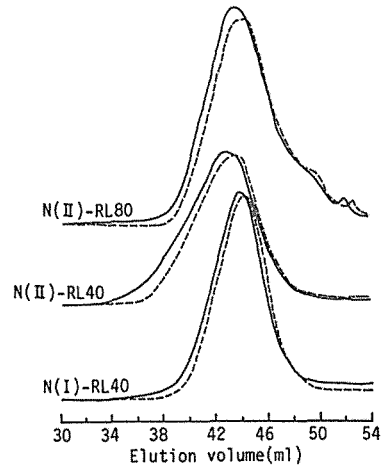
Table 3-17 Molecular weight and molecular weight distribution of lignin preparations after TMS treatment.

Lignin	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
NDL-I (TMS)	4390	1580	2.78
N(I)-RL40 (TMS)	1715	1386	1.24
N(I)-RL130(TMS)	1101	740	1.49
N(I)-RL150(TMS)	1178	764	1.54
N(I)-RL180(TMS)	994	598	1.66
NDL-II (TMS)	10400	1626	6.40
N(II)-RL40(TMS)	2698	1806	1.49
N(II)-RL80(TMS)	1618	1086	1.49
N(II)-RL130(TMS)	1380	804	1.72
N(II)-RL150(TMS)	1553	833	1.86
N(II)-RL180(TMS)	964	583	1.65
LDL(TMS)	5276	1324	3.98
L-RL40(TMS)	1573	1159	1.36
L-RL80(TMS)	1044	673	1.55
L-RL130(TMS)	846	519	1.63
L-RL150(TMS)	691	466	1.48
L-RL180(TMS)	619	437	1.42

Table 3-18 Molecular weight and molecular weight distribution of residual lignins before and after TMS treatment.

Lignin	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
N(I)-RL40	1580	1261	1.25
N(I)-RL40(TMS)	1715	1386	1.24
N(II)-RL40	2490	1727	1.44
N(II)-RL40(TMS)	2698	1806	1.49
N(II)-RL80	1419	891	1.59
N(II)-RL80(TMS)	1618	1086	1.49

を形成すると、その色は濃色化(黒色)し<sup>17)</sup>、またその水素結合力は強く、種々の溶媒に対する溶解性も低下するとされている<sup>18)</sup>。従って、もし反応初期におけるリジッドな方向へのリグニン構造変化が、ジフェニルメタン構造に由来するキノンメチドの水素結合に基づいているのならば、当然残渣リグニンの色は原試料よりも濃色であることが予想されるが、事実その可視部吸光度は処理温度と共に増大し (Fig. 3-12)、特に130℃以上では光沢を有する黒色を示した。更に、溶媒に対する溶解性もその濃色化と共に低下し、例えば比較的分子量の大きい処理温度40℃および80℃における残渣リグニンが THF に易溶であるのに対し、130℃以上でのそれは、分子量が極端に低いにもかかわらず全く溶解しなかった。

Fig. 3-11 Gel permeation chromatograms of residual lignins before and after TMS treatment.  
..... : original,  
—— : after TMS treatment.

くなり、180℃ではいずれも  $\bar{M}_w$  1,000以下である。また、原試料と比較して残渣リグニンの分散比はいずれも小さく、本反応系での処理によって、リグニンは比較的均一な分子の集合体へと変化することがわかる。

一般に、キノン類がヒドロキノンあるいはフェノール類と水素結合

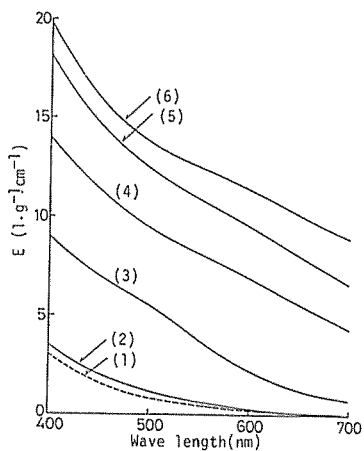


Fig. 3-12 Visible light spectra of lignin preparations in methyl cellosolve.

(1) : NDL-II, (2) : N(II)-RL40, (3) : N(II)-RL80, (4) : N(II)-RL130, (5) : N(II)-RL150, (6) : N(II)-RL180.

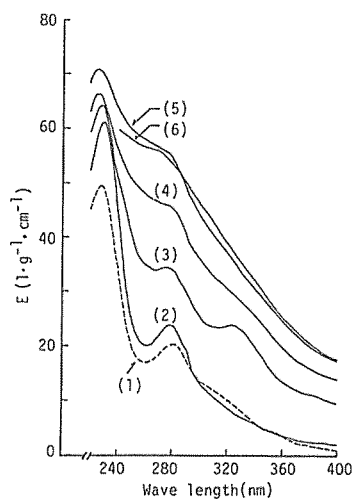


Fig. 3-13 Ultraviolet spectra of lignin preparations in methyl cellosolve.

(1) : NDL-I, (2) : N(I)-RL40, (3) : N(I)-RL80, (4) : N(I)-RL130, (5) : N(I)-RL150, (6) : N(I)-RL180.

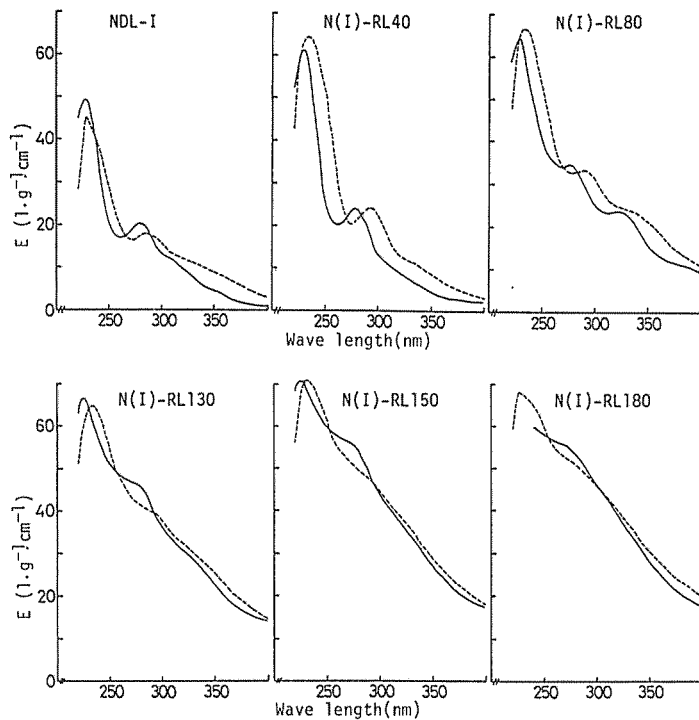


Fig. 3-14 Ultraviolet spectra of lignin preparations in neutral and alkaline solutions.

— : in methyl cellosolve, - - - : in 1N sodium hydroxide.

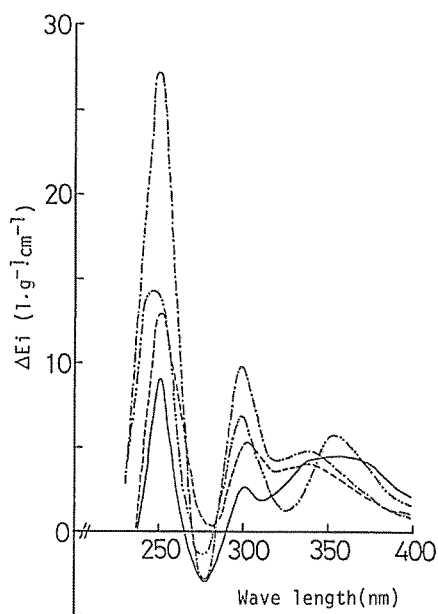


Fig. 3-15  $\Delta E_i$  curves (pH14-pH6) of lignin preparations.

- : NDL-I,
- : NDL-I reduced with sodium borohydride,
- · - : N(I)-RL40,
- · · - : N(I)-RL80.

nmの吸収以外に、原試料では320~400 nmに、またN(I)-RL80では350 nmに新たな強い吸収が認められた。原試料の吸収は主として抽出段階で生成したヒバートケトン型構造およびフェニルクマロン構造に基づくといえるが、N(I)-RL80の350 nmにおける吸収はフェノール性アリール $\alpha$ -カルボニルあるいは他の共役構造いずれに基づく可能性もあるため、更に $\Delta E_r$ 曲線によって検討を加えた。

経時測定した $\Delta E_r$ 曲線 (Fig. 3-16) をみると、N(I)-RL40では、還元時間100分の吸収は

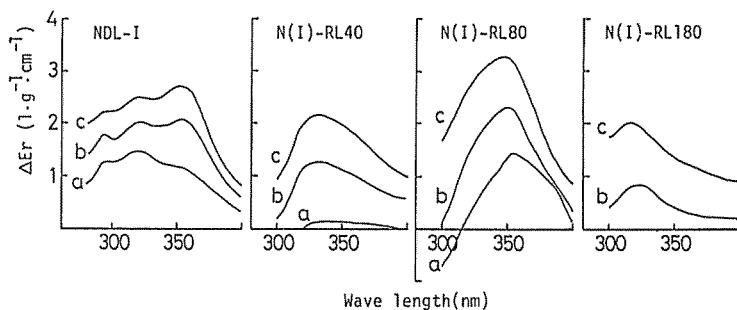


Fig. 3-16  $\Delta E_r$  curves of lignin preparations after reduction with sodium borohydride for 100 min (a), 22 hr (b) and 70 hr (c).

Fig. 3-13 にメチルセロソルブ溶液における UV スペクトルを示す。原試料と比較して、N(I)-RL40ではフェノール化による共役系の減少および芳香核濃度の増大が示唆されるが、N(I)-RL80 は320 nm 付近に明確な極大を示し、また黒色を呈する130℃以上の残渣リグニンでは、更に全体の吸光度が高いのみならず、260 nm 付近の極小と280 nm 付近の極大との差が極めて小さく、処理温度の高い残渣リグニン程より多くの共役系を含有することが暗示される。

Fig. 3-14 に中性およびアルカリ溶液中における UV スペクトル、Fig. 3-15 に $\Delta E_i$  曲線を示す。アルカリ溶液において、原試料およびN(I)-RL40, N(I)-RL80 にはフェノール性化合物に特徴的な赤色移動が認められたが、130℃以上の残渣リグニンでは明瞭な差違はなく、むしろ280 nm 付近のショルダーが減少している。原試料およびN(I)-RL80のアルカリ溶液における290 nm 付近の吸収は、中性溶液中での280 nm のそれより小さく、芳香核との強い共役系の存在が示唆される。これは $\Delta E_i$  曲線にもよく示されており、300



小さく、22時間および70時間後に330~360 nm にかけて極大が認められたが、一方 N(I)-RL80 は、100分後から350 nm にのみ単一の極大を示した。この吸収位置はフェノール性アリール  $\alpha$ -カルボニル基に相当するが、通常このタイプの還元速度は遅く、100分ではほとんど還元されないため<sup>4)</sup>、上記吸収はむしろ他の共役カルボニル基に基づくと考えられる。N(I)-RL 180では100分後に吸収は認められず、22時間後にはじめて非共役カルボニル基の存在を示唆する320 nm に小さい極大が認められた。これは N(I)-RL130および N(I)-RL150においても同様である。しかし、この種のカルボニル基は易還元性であり、一般に数分間で反応は完了するため<sup>4)</sup>、320 nm の吸収が他の共役系に基づく可能性もあるが、次に示す IR スペクトルによっても非共役カルボニル基の存在は認められるところから、上記還元速度の遅れは、130℃以上の残渣リグニンが還元試薬の攻撃を受け難いリジッドな構造として存在することを暗示している。

各試料の IR スペクトルを Fig. 3-17 に示す。処理温度と共に全体に吸収が非常にブロードと

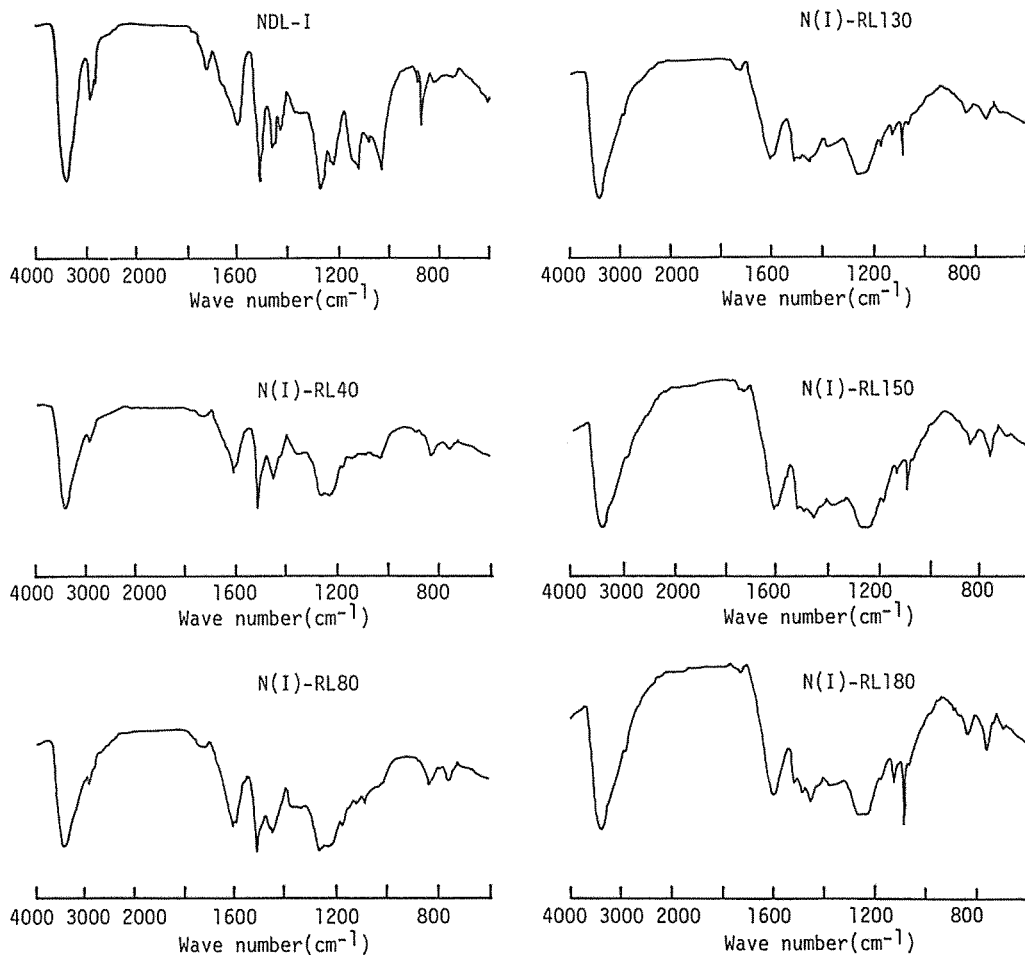


Fig. 3-17 IR spectra of lignin preparations.

なることが特徴的である。このような現象は、一般には3次元高分子物質に認められ、例えばサリゲニンの熱硬化物において同様のブロード化が指摘されている<sup>19)</sup>。しかし、既述した如く、残渣リグニンの分子量は処理温度と共に減少しており、この事実は分子量低下と同時にその構造が非常にリジッドな方向へ変化したことを意味する。個々の吸収について考察すると、残渣リグニンでは、まずOH伸縮振動に基づく $3400\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収がブロード化しており、水素結合を伴った水酸基の増加が示唆される。また、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 等のCH伸縮振動に基づく $2940\text{cm}^{-1}$ および $2860\text{cm}^{-1}$ 、CH変角振動に基づく $1460\text{cm}^{-1}$ 、 $1425\text{cm}^{-1}$ および $1365\text{cm}^{-1}$ の吸収が減少し、特に $2940\text{cm}^{-1}$ および $2860\text{cm}^{-1}$ の吸収は、 $130^\circ\text{C}$ 以上でほとんど消失した。この領域に吸収を示すリグニン構造としては、メトキシル基およびアルキル側鎖の両者が考えうるが、脱メチル化反応が活発でない $40^\circ\text{C}$ および $80^\circ\text{C}$ においても吸収は大きく減少しているため、これは主としてフェノール化による側鎖構造の変化に起因するといえる。一方、エーテル構造のC-O変角振動に基づくと考えられる $1080\sim 1120\text{cm}^{-1}$ の吸収は、処理温度と共に増大しており、導入されたフェノールの一部はその水酸基を介してリグニンと結合していることが示唆される。このような結合型の存在は戴等<sup>20)</sup>によっても指摘されている。 $1600\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 近辺には、原試料の場合、全領域にかけて吸収が認められ、共役および比較的多量の非共役カルボニル基の存在が示唆されるが、残渣リグニンでは特に処理温度 $80^\circ\text{C}$ 以上で共役カルボニル基の吸収はほとんど認められず、非共役カルボニル基に基づく領域にのみ吸収を示した。しかし、 $\Delta E_i$  および  $\Delta E_r$  曲線による検討から、N(I)-RL 80に多量の共役カルボニル基が存在することは明白であるため、この事実は、共役カルボニル基は大部分キノイド型で、それは更に隣接単位の水酸基と水素結合していることを証明するものである。なぜならば、キノイドカルボニル基が水酸基と水素結合すると、通常 $1600\sim 1700\text{cm}^{-1}$ に吸収を示すカルボニル吸収バンドは大きくシフトし、 $1600\text{cm}^{-1}$ 付近に移行するとされているからである<sup>21)</sup>。原試料における

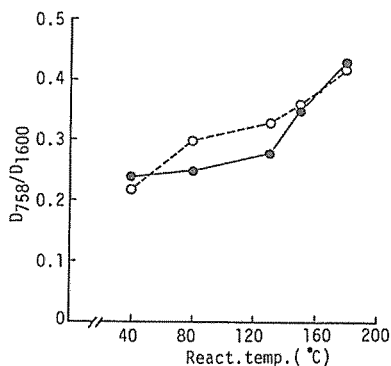


Fig. 3-18 Relation between absorbance ratios ( $D_{758}/D_{1600}$ ) and reaction temperatures.

- : NDL-I,
- : NDL-II.

$820\text{cm}^{-1}$ および $870\text{cm}^{-1}$ の吸収は芳香核面外変角振動によるとされているが、一方残渣リグニンにはいずれも原試料に存在しない2つの吸収( $758\text{cm}^{-1}$ および $835\text{cm}^{-1}$ )が認められ、その強度は処理温度の上昇と共に増大した。 $758\text{cm}^{-1}$ および $835\text{cm}^{-1}$ の吸収は、それぞれフェノール性水酸基のo位およびp位でリグニンと核結合したフェノールに基づくものであるが<sup>22)</sup>、ここで $835\text{cm}^{-1}$ の吸収はリグニンに存在する $820\text{cm}^{-1}$ および $870\text{cm}^{-1}$ 近傍の吸収と重なるため、 $758\text{cm}^{-1}$ および芳香核のCH骨格振動である $1600\text{cm}^{-1}$ の吸収にベースラインを引き、頂点強度法によってみかけの吸光度比 $[\log_{10}(\text{To}/\text{T})_{1600}]$ を規準とした $\log_{10}(\text{To}/\text{T})_{758}$ の比を計算した。もちろん、結合フェノールの含有率が異なる場

合、芳香核の CH 骨格振動である  $1600\text{cm}^{-1}$  の吸光度を規準とすることに問題はあがあるが、後に示す NMR の結果より、処理温度  $80^\circ\text{C}$  以上の残渣リグニンでは芳香核濃度にほとんど差がないことが認められたため、上記吸光度比は残渣リグニン中におけるフェノール核存在比の指標となる。

Fig. 3-18 に示す如く、処理温度を高めると吸光度比は明らかに増大している。これは芳香核生成と残渣リグニン中のフェノール核濃度とが比例関係にあることを意味し、本反応系における芳香核遊離がフェノールとの核交換によることを間接的に証明するものである。

以上の諸結果から、残渣リグニン中にはキノイドカルボニル基すなわちキノンメチド構造が存在し、それは更に隣接単位の水酸基と水素結合を形成していることが明らかとなったが、共役系の存在形態を更に明確化するため、種々の溶液中における可視部スペクトルを測定した。

存在するキノンメチドがジフェニルメタン構造に由来するフェノール核と共役したものであるならば、強アルカリ処理を行った場合、水酸基の解離により一旦可視部の吸収が中性溶液中のそれより増大するが、更に処理を継続すると、メチドサイトへの  $^-\text{OH}$  の攻撃によりキノイド構造が消失するため、今度は逆に低下する<sup>19)</sup>ことが期待される (Fig. 3-19)。

Fig. 3-20 にメチルセロソルブ溶液中および 1N 水酸化ナトリウム溶液処理直後および 6 日後の可視部スペクトルを示す。N(II)-RL 40 のスペクトルは原試料とほぼ類似しており、また化学構造に大きな変化が生じていないことを示しているが、N(II)-RL 80 ではアルカリ処理直後に一旦中性溶液中のスペクトルより吸光度が増大し、6 日後では逆に減少している。一方、N(II)-RL 130、N(II)-RL150 の場合、アルカリ処理 6 日後、液は肉眼でも明らかに淡色化 (黒褐色→赤茶色) し、また可視部の吸光度も中性溶液中より大きく低下するため、キノンメチド構造の存在は確実であるが、アルカリ処理直後においても N(II)-RL 80 の如く吸光度増加は観察されず、逆に中性溶液中より低下した。この原因には、次の 3 通りが考えられる。

- (1) キノンメチド構造が芳香核と共役していない。
- (2) 芳香核と共役しているが、その核にフェノール性水酸基が存在しない。
- (3) フェノール核と共役しているが、そのフェノール性水酸基が何らかの形でブロックされている。

しかし、(1) のようなキノンメチドは非常に不安定であり、残渣リグニン中に安定な状態で存在するとは考えられず、また本反応系には大過剰のフェノールが存在するため、フェノール核以外と

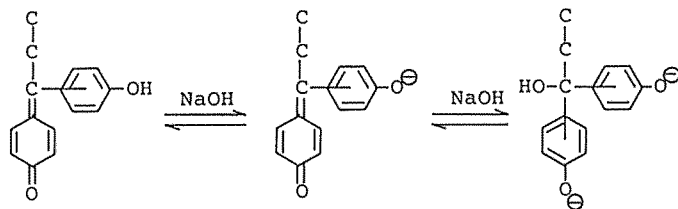


Fig. 3-19 Behavior of mesomeric quinonemethide in alkaline solution.

の共役も除外できる。従ってこの場合、残渣リグニンのフェノール性水酸基が解離し難いことになるが、これはフェノール性水酸基の大部分が隣接するキノンメチドと水素結合することにより、分子全体が $^+Na$ の攻撃を阻害するリジッドな構造となっていることに基づいて説明でき、アルカリ溶液処理直後における吸光度減少は、一部の水酸基の解離によって、その水素結合による濃色化が消失したためと考える。もちろん、強アルカリ処理を行うと、メチドサイトへの $^-OH$ の攻撃による共役系の消失も考えうるが、処理直後においてそのような $^-OH$ の付加がほとんど生じない0.1 N 水酸化ナトリウム溶液中でも同様の吸光度低下は生ずる。残渣リグニンの色に水素結合が寄与していることは、フェノール性水酸基をTMS基でブロックすると、その可視部吸光度が大きく低下することから明白である (Fig. 3-21)。

以上の諸結果から、残渣リグニンの不活性化は、形成されたジフェニルメタン構造に由来するキノンメチドが隣接単位との間で水素結合を形成することに基づく結論とする。

なお、フェノール樹脂を高温で処理するとメチレン結合が酸化的開裂する<sup>23)</sup>ことが知られてお

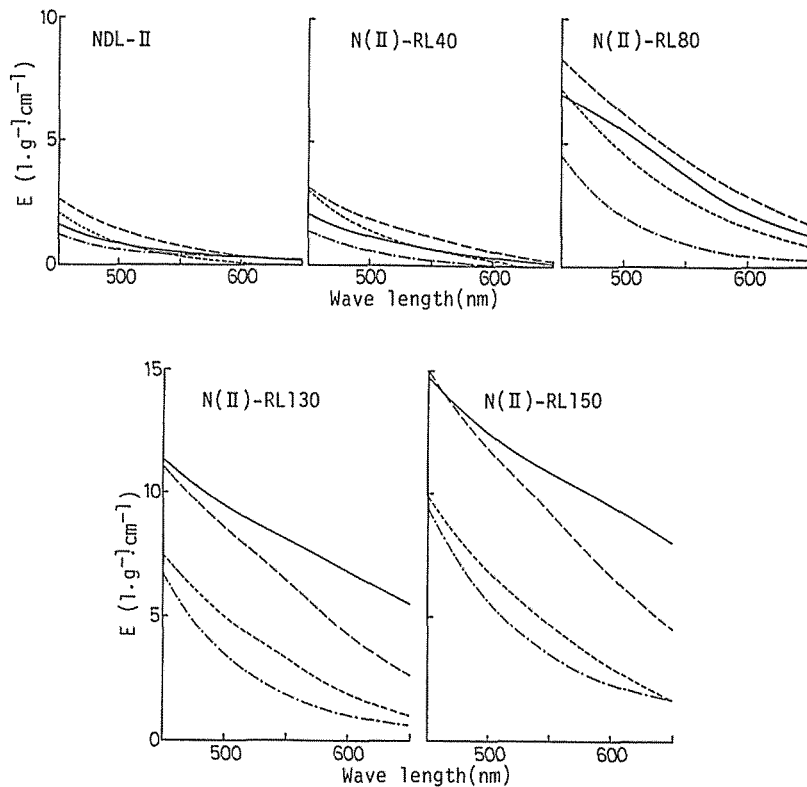


Fig. 3-20 Visible light spectra of lignin preparations.  
 — : in methyl cellosolve, --- and ..... : after 10 min and 6 days in 1N sodium hydroxide, respectively,  
 — · — : after 24 hr in 1N sodium hydroxide containing 10 % sodium hydrosulfite.

り、本反応においても苛酷な温度条件下では、形成されたジフェニルメタン構造の一部が Fig. 3-22 の如く分解する可能性もある。

Fig. 3-23 にアセチル化誘導体の NMR スペクトルを示す。

処理温度と共にスペクトルは次第に単純化し、特に N(I)-RL 150 および N(I)RL 180 では芳香核プロトンおよび芳香族アセチルプロトンの領域でのみ明瞭なシグナルが認められるに

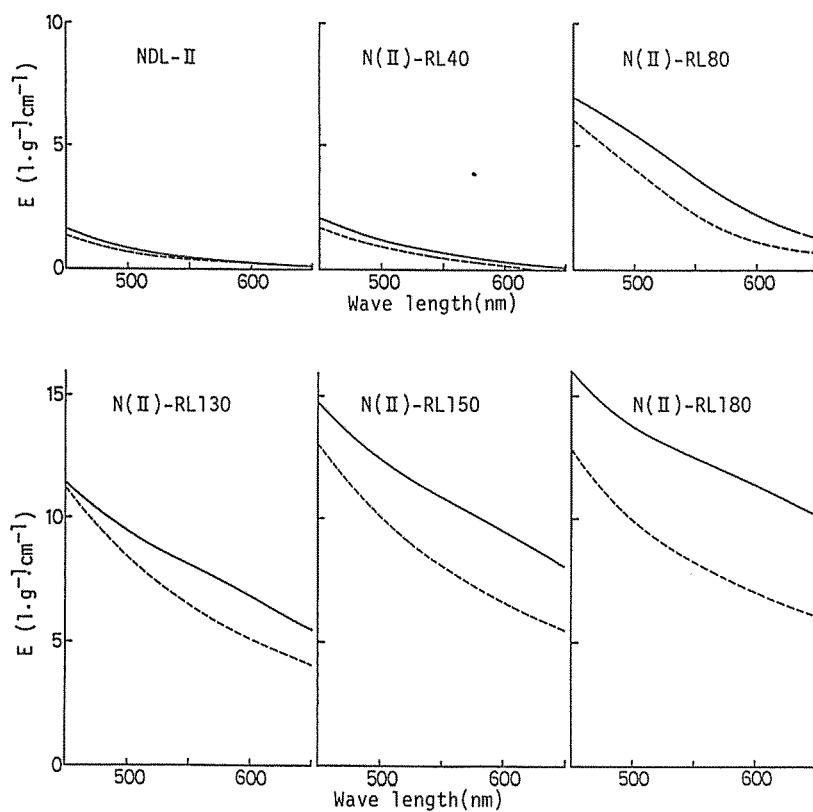


Fig. 3-21 Visible light spectra of lignin preparations before and after TMS treatment.

— : original, - - - : after TMS treatment.

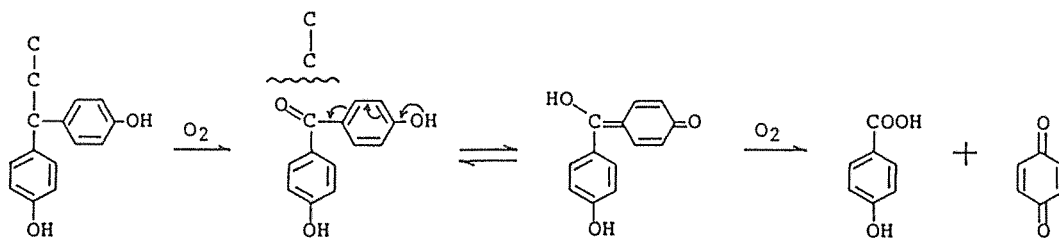


Fig. 3-22 Oxidation of diphenylmethane structure.

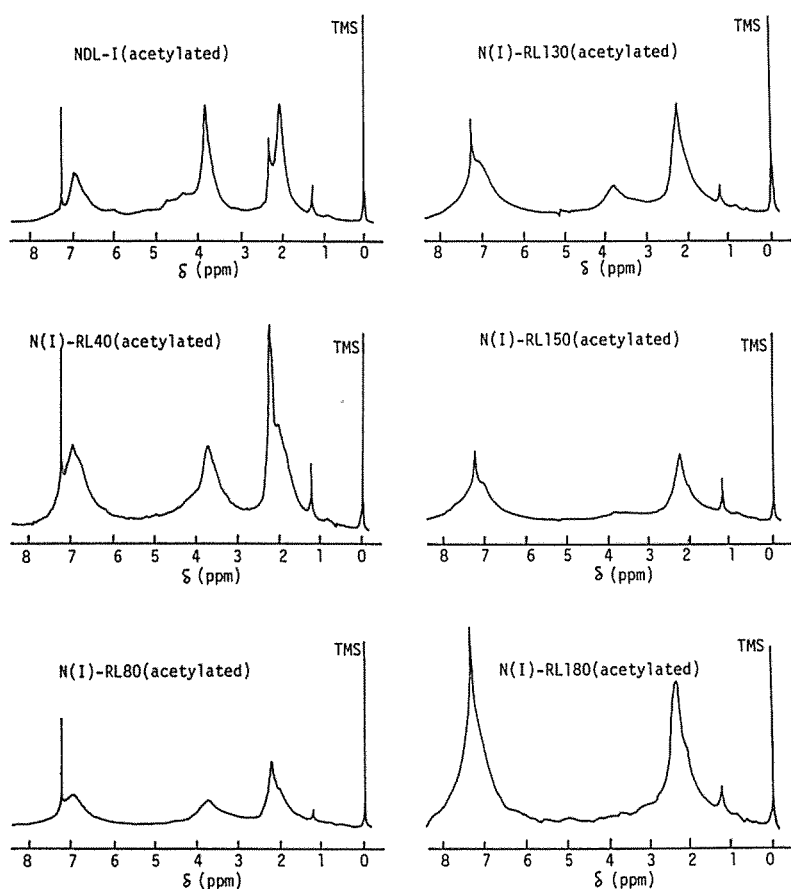


Fig. 3-23 NMR spectra of acetylated lignin preparations in  $\text{CDCl}_3$ .

すぎなかったが、ここでは、一応各スペクトルを前項同様 8 領域に分割し考察を進めることにする (Table 3-19 および Table 3-20)。

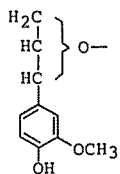


Fig. 3-24 に示す処理温度と各領域のプロトン数比との関係を見ると、芳香核に由来する領域 I のプロトンは処理温度と共に増加しており、IR スペクトルの結果 (Fig. 3-18) 同様、存在するフェノール核の比率の増大が示唆される。左記構造に由来する領域 II および III のプロトンは、処理温度  $80^\circ\text{C}$  までは低下するが、それ以上の温度領域における変化は小さく、また脂肪族アセトキシルプロトンに由来する領域 VII においても、特に  $130^\circ\text{C}$  以上でほとんど減少は認められなかった。この事実はフェノール化活性構造である側鎖含酸素基が、特に  $100^\circ\text{C}$  以上で処理されても、なおリグニン中に一部残存していることを意味する。これは明らかにキノンメチドの水素結合によるリグニン分子の不活性化に起因するものであり、芳香核の遊離が側鎖  $\alpha$  位に活性基を有する非縮合型単位に限定された事実がよく説明される。主としてメトキシル基に由来する領域 IV のプロトンは、処理温度  $40^\circ\text{C}$  で

Table 3-19 Chemical shift of each range in acetylated lignin preparations.

Range	Chemical shift $\delta$ (ppm)					
	NDL-I (Ac.)	N(I)-RL40(Ac.)	N(I)-RL80(Ac.)	N(I)-RL130(Ac.)	N(I)-RL150(Ac.)	N(I)-RL180(Ac.)
I	8.00-6.30	8.00-6.30	8.00-6.30	8.00-6.30	8.60-6.30	8.60-6.30
II and III	6.30-4.10	6.30-4.10	6.30-4.10	6.30-4.10	6.30-4.10	6.30-4.10
IV	4.10-3.40	4.10-3.40	4.10-3.40	4.10-3.50	4.10-3.50	4.10-3.50
V	3.40-2.40	3.40-2.50	3.40-2.60	3.50-2.60	3.50-2.70	3.50-2.70
VI	2.40-2.20	2.50-2.10	2.60-2.10	2.60-2.10	2.70-2.10	2.70-2.10
VII	2.20-1.60	2.10-1.60	2.10-1.60	2.10-1.80	2.10-1.60	2.10-1.60
VIII	1.60-0.40	1.60-0.40	1.60-0.40	1.80-0.40	1.60-0.40	1.60-0.40

Table 3-20 Distribution of protons in acetylated lignin preparations.

Range	Ratio to total protons					
	NDL-I (Ac.)	N(I)-RL40(Ac.)	N(I)-RL80(Ac.)	N(I)-RL130(Ac.)	N(I)-RL150(Ac.)	N(I)-RL180(Ac.)
I	0.1693	0.2342	0.2584	0.3207	0.3827	0.4161
II and III	0.1876	0.1253	0.1006	0.1065	0.0785	0.1109
IV	0.2258	0.1628	0.1506	0.0874	0.0495	0.0356
V	0.0801	0.0846	0.0951	0.0902	0.0710	0.0726
VI	0.0715	0.1704	0.1858	0.2025	0.2023	0.1909
VII	0.2038	0.1448	0.1248	0.0748	0.1065	0.0891
VIII	0.0618	0.0780	0.0847	0.1179	0.1093	0.0849

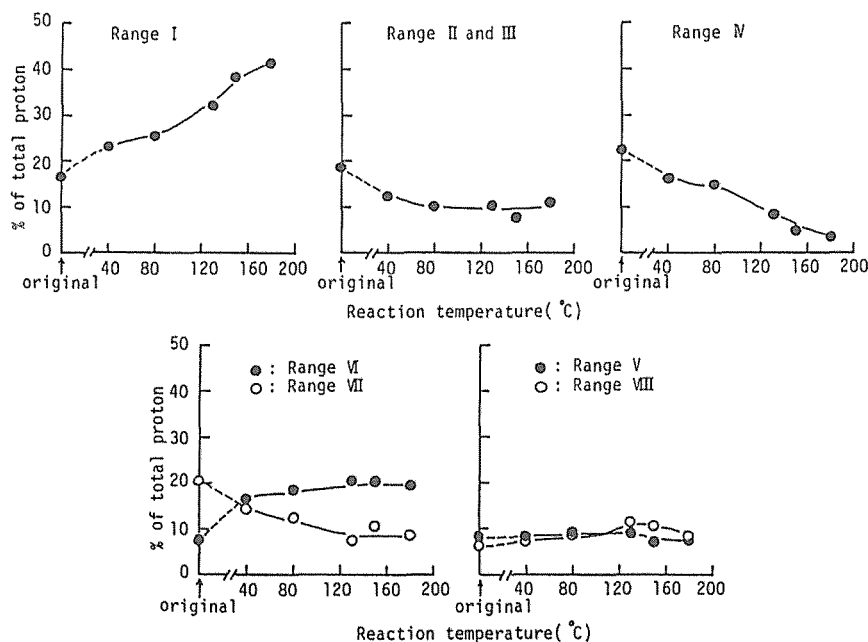


Fig. 3-24 Relation between number of protons in each range and reaction temperature.

一旦低下し、80℃まではほとんど変化せず、それ以上の温度条件下で再び大きく低下している。40℃および80℃における低下は側鎖のフェノール化によるメトキシル基存在比の減少および核交換反応が主要因であるが、100℃以上での急激な減少はそれに加えて脱メチル化反応が活発化するためである。なお、メトキシル基がほぼ完全に脱メチル化される処理温度180℃でも、残渣リグニン中には若干のメトキシル基が残存しているが、これはキノンメチド構造の水素結合が試薬の攻撃を阻害したことで理解できる。芳香族アセトキシルプロトンに基づく領域VIでは、処理温度40℃で急激な増加が認められたが、それ以上の温度領域における変化は小さく、むしろ130℃以上ではわずかではあるが減少傾向を示した。これは処理温度を上昇させても結合フェノール量に大差はないことを意味し、また若干の減少はフェノール性水酸基の酸化によるものである。領域Vにシグナルを与える右記ベンジル位プロトンおよび領域VIIIにおける高度にしゃへいされたプロトンには、処理温度による変化はほとんど認められなかった。

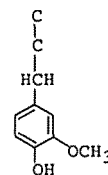


Table 3-21 に原試料および残渣リグニンの元素分析値および示性式を示す。原試料は $C_9$ に対する表示、また残渣リグニンは側鎖に1モルのフェノールが結合した $C_{15}$ 当りの表示で示性式を表した。Table 3-22 には各領域における $C_{15}$ 当りのプロトン数を示す。

ここで各残渣リグニンにおける芳香核濃度を考察すると、次の如くなる。

N(I)-RL 40のメトキシル基数は $C_{15}$ 当り1.13であるが、原試料では $C_9$ 当り1.03で



Table 3-21 Compositions of lignin preparations.

Lignin	Elemental composition (%)			Empirical formula		
	OCH <sub>3</sub> (%)	C	H	O*1	Original	Acetate*2
NDL-I	16.26	60.93	5.73	33.34	C <sub>9</sub> H <sub>8.21</sub> O <sub>3.09</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.03</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>6.94</sub> O <sub>2.09</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.03</sub> (COCH <sub>3</sub> ) <sub>1.27</sub>
N(I)-RL40	11.75	64.71	5.66	29.63	C <sub>15</sub> H <sub>13.25</sub> O <sub>4.42</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.13</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>11.15</sub> O <sub>4.42</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.13</sub> (COCH <sub>3</sub> ) <sub>2.08</sub>
N(I)-RL80	9.32	67.28	4.87	27.85	C <sub>15</sub> H <sub>11.13</sub> O <sub>4.08</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.85</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>9.35</sub> O <sub>4.08</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.85</sub> (COCH <sub>3</sub> ) <sub>1.78</sub>
N(I)-RL130	4.37	62.08	4.08	33.84	C <sub>15</sub> H <sub>10.82</sub> O <sub>5.89</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.42</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>9.45</sub> O <sub>5.89</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.42</sub> (COCH <sub>3</sub> ) <sub>1.37</sub>
N(I)-RL150	2.23	66.04	4.17	29.79	C <sub>15</sub> H <sub>10.74</sub> O <sub>4.91</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.24</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>9.26</sub> O <sub>4.91</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.24</sub> (COCH <sub>3</sub> ) <sub>1.48</sub>
N(I)-RL180	2.12	62.30	5.00	32.70	C <sub>15</sub> H <sub>13.92</sub> O <sub>5.79</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.20</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>12.25</sub> O <sub>5.79</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.20</sub> (COCH <sub>3</sub> ) <sub>1.67</sub>

\* 1 By difference.

\* 2 The amount of acetyl group was determined by NMR.

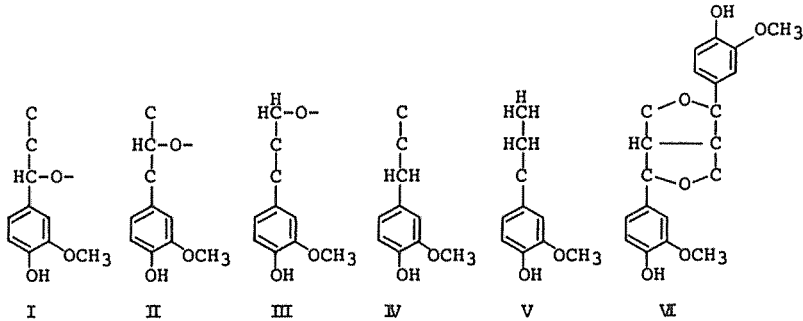
Table 3-22 Number of protons per C<sub>15</sub> in acetylated residual lignins.

Range	N(I)-RL40(Ac.)	N(I)-RL80(Ac.)	N(I)-RL130(Ac.)	N(I)-RL150(Ac.)	N(I)-RL180(Ac.)
I	4.87	4.45	4.75	5.52	7.43
II and III	2.61	1.73	1.58	1.13	1.98
IV	3.39	2.60	1.30	0.71	0.64
V	1.76	1.64	1.34	1.02	1.30
VI	3.55	3.20	3.00	2.92	3.41
VII	3.01	2.15	1.11	1.54	1.59
VIII	1.62	1.46	1.75	1.58	1.52

あるため、ここで核交換反応によるメトキシル基減少を一応無視してメトキシル基1.03個当りの炭素数を計算すると、13.67となる。これは平均的にみて、C<sub>9</sub>単位の78%が側鎖に1個の芳香核を有することを意味する。一方、処理温度80℃以上では核交換量が多く、また脱メチル化反応も活発化するため、メトキシル基に基づく結合フェノールの概算は不可能であるが、NMRスペクトルを利用して次の如く推算される。N(I)-RL 40の側鎖に由来するプロトン数は、C<sub>15</sub>当り領域IIおよびIIIで2.61個、領域Vで1.76個、領域VIIIで1.62個である。領域IIおよびIIIのプロトンと隣接炭素の関係は、下記I, II, III型を平均して、ほぼ1.3:1であり、領域Vのプロトンは隣接炭素に対して2:1、更に領域VIIIのプロトンはVおよびVI型を平均して2:1の関係にあると仮定すると、側鎖の炭素数は、

$$2.61/1.3 + 1.76/2 + 1.62/2 = 3.70 \text{ 個}$$

となる。よって、芳香核炭素数は、



$$15 - 3.70 = 11.30 \text{ 個}$$

芳香核の個数は、

$$11.30 / 6 = 1.88 \text{ 個}$$

と概算される。もちろん、この計算には側鎖におけるカルボニル炭素およびジフェニルメタン構造の中心炭素等を考慮していないため、実際の芳香核濃度はこれより若干低いと考えられるが、メトキシル基に基づく値(1.78個)と比較しても大差はなく、概略的な比較には支障ないであろう。そこで同様にC<sub>15</sub>当りの芳香核の個数を試算すると、

$$N(I)\text{-RL } 80 : \frac{15 - (1.73/1.3 + 1.64/2 + 1.46/2)}{6} = 2.02 \text{ 個}$$

$$N(I)\text{-RL } 130 : \frac{15 - (1.58/1.3 + 1.34/2 + 1.75/2)}{6} = 2.04 \text{ 個}$$

$$N(I)\text{-RL } 150 : \frac{15 - (1.13/1.3 + 1.02/2 + 1.58/2)}{6} = 2.14 \text{ 個}$$

$$N(I)\text{-RL } 180 : \frac{15 - (1.98/1.3 + 1.30/2 + 1.52/2)}{6} = 2.01 \text{ 個}$$

となり、処理温度80℃以上における残渣リグニンの芳香核濃度はほぼ近似していることが示唆される。

### 3.2 実 験

#### (1) 残渣リグニンの調製

20ml容ガラスアンプルあるいは17ml容ステンレス製マイクロオートクレーブに、リグニン(NDL-I, NDL-II, LDL)および標準試薬を封入し、40, 80, 130, 150および180℃で4時間処理後、反応液を10倍量のエーテルに投入、激しく攪拌する。析出する沈殿を汙別、エーテルおよび水洗浄後、減圧下で乾燥し、更にメチルセロソルブ・エーテルで精製する。

#### (2) 残渣リグニンの分析

##### i) 赤外線吸収スペクトル

KBr 錠剤法により測定した。

##### ii) 紫外および可視部スペクトル

メチルセロソルブおよび1N水酸化ナトリウム溶液中における紫外および可視部スペクトルを測定した。

$\Delta E_i$  は中性(pH 6)および1N水酸化ナトリウム溶液中、また  $\Delta E_r$  は0.1N水酸化ナトリウム溶液中水素化ホウ素ナトリウム還元を行うことによって測定した。

##### iii) 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、100 MHz, TMS 内部標準で測定した。

##### iv) ゲル浸透クロマトグラフィー

試料をTMS化処理後、THFを溶媒として測定した。

装置および測定条件は1.2(2)と同様である。

## 4 リグニンの分解機構

第2編におけるモデル実験、リグニン試料からの芳香核生成挙動および残渣リグニンの性状に関する検討結果を総合し、本反応系におけるリグニンの分解機構を次のように提案する。

〔処理温度40℃〕

フェノールはバルキーな分子容を有するため、リグニン高分子内部へ浸透し難く、従って反応初期、リグニンは試薬に溶解せず不均一反応となるが、分子容が小さく活性の強い、 $BF_3$ は同条件においても3次元ネットワーク内に入り込み、主としてエーテル結合の一部を開裂させるため、リグニン高分子区分は比較的均一な分子量を有するフラグメントに分解される。そして、各フラグメントの表面付近に存在するフェノール化活性基、特に反応性の高い側鎖  $\alpha$  位の一部でフェノール化が生じ、ジフェニルメタン構造が形成された非縮合型芳香核は、フェノールと交換されモノマーとして遊離する。しかし、フラグメント内部におけるフェノール化および核交換はほとんど生じないため、芳香核生成量は非常に少ない。

〔処理温度80℃〕

上記フラグメンテーションは更に進み、リグニン分子はより小さい区分にまで分割されるため、フェノール化および核交換量も増大し、また核交換によって事実上縮合型単位間も一部開裂するため、リグニン分子は大部分オリゴマーにまで分解される。

形成されたジフェニルメタン構造の一部は更に酸化され、キノンメチド構造が形成される。

〔処理温度100℃以上〕

40℃および80℃での反応は、反応開始後速やかに生じ、更に100℃以下では反応し難い構成単位、例えば $\alpha$ -カルボニル構造においても同様の分解が生ずるため、遊離する芳香核量は130℃まで更に増加する。しかし、ジフェニルメタン構造に由来するキノンメチド構造は速やかに隣接単位と強固な水素結合を形成するため、反応初期において各フラグメントは低分子であるにもかかわらず、非常にリジッドな構造へと変化する。これはフラグメント内部への試薬の攻撃を阻害することになり、またキノンメチド型共役は芳香核の電子密度を低下させるため、 $\text{BF}_3$ と芳香核との $\pi$ 錯体形成も遅延し、このような構造変化を生じたフラグメントでは、もはや新たなフェノール化および核交換はほとんど生じなくなる。

## 第2章 工業リグニンの分解

リグニンが木材の一成分であり単独に存在するものでない以上、それを利用する場合には、何らかの形の単離リグニンあるいは誘導体を原料とする必要がある。従って、ケミカルス取得を意図して工業的に分解を行う場合、木材化学工業の現況から主にパルプ製造廃液中のリグニンが対象となることは言をまたず、なかでも亜硫酸法および硫酸塩法蒸解によって副生するSPおよびKPリグニンが重要となろう。しかし、これら工業リグニンは、蒸解過程における化学反応によりプロトリグニンとは相当異なった分子形態を有しているだけでなく、糖あるいは塩等の非リグニン物質をも含有している。もちろん、種々の処理によって非リグニン物質を除去することは可能であるが、そのような工程は当然原料リグニンのコストを引上げることになり、工業規模での分解において不利となることは明白である。すなわち、リグニンを原料とするケミカルス製造は、上記夾雑物の混在する系での反応でなければならず、そのような系においていかにうまく反応をコントロールするかがリグニン利用の成否を決定するといっても過言ではなからう。

以上のような観点から、本章ではパルプメーカーより市販されているSPおよびKPリグニン製品を試料として用い、その化学構造および混在する非リグニン物質が反応におよぼす影響を明らかにすると共に、工業規模で分解を行う場合の適正な処理条件に検討を加えた。

### 1 結果および考察

#### 1.1 リグニン試料の性状

工業リグニン試料としては、山陽国策パルプKK製サンエキス P 201およびパニレックス N、東

海パルプKK製東海リグニン F, 同 BL および同 BMN の 5 種を用いた。サンエクス P 201は SP 廃液より単離したリグニンスルホン酸塩を主成分とし, またバニレックス N は SP 廃液をアルカリ性高温高圧下で処理 (バニリンの製造) した変性リグニンスルホン酸である。東海リグニン F は酸型精製クラフトリグニン, 同 BL, 同 BMN はそのスルホン化物 (スルホン化度は BL < BMN) である。本章では, これらのうちスルホン基を有する試料については透析およびイオン交換処理, また東海リグニン F では透析およびジオキサン・エーテル精製処理を行い, それぞれ pH あるいは純度の異なる 3 種の試料を実験に供した。

Table 3-23 に原試料の性状を示す。各試料共, 外観は褐色から黒褐色を呈し, スルホン基を有する試料はサンエクス P 201以外若干の塩基性を示すと共に, 比較的多くの灰分を含有している。東海リグニンのリグニン純度は F が最も高く, スルホン基の増加と共に F > BL > BMN の順で若干低下しているが, 一方サンエクス P 201では, 約半量が糖, カルシウム等の非リグニン物質である。

サンエクスとそのアルカリ変性物であるバニレックスの官能基を比較すると (Table 3-24), バニレックスではフェノール性水酸基およびカルボキシル基が多いのに対し, アルコール性水酸基およびスルホン基は少なく, アルカリ処理時にエーテル結合の開裂, 側鎖の酸化, 芳香核の縮合あるいは脱スルホン化等, 広範な化学反応が生じたことを示している。

Table 3-25 および Table 3-26 に透析およびイオン交換処理後における各試料の pH 値およびメトキシル基量を示す。原試料がサンエクス P 201以外若干の塩基性を示したのに対し, 透析処

Table 3-23 Properties of lignin preparations.

Item	TOKAI Lignin			SANX P201	VANILLEX N
	F	BL	BMN		
Appearance	brown powder	blackish-brown powder	blackish-brown powder	brown powder	blackish-brown powder
pH	above 3.0* <sup>1</sup>	8.4* <sup>2</sup>	7.5* <sup>2</sup>	5.5* <sup>2</sup>	8.0* <sup>2</sup>
Purity of lignin(%)	above 95	above 90	above 84	49	89
Methoxyl group(%)	13.33	9.59	8.30	8.75	9.10
Ash (%)	below 1.0	21	27	10	22
Sugar (%)	—	—	—	19	—
Calcium (%)	—	—	—	4.6	—
Sodium (%)	—	—	—	—	9.6

\* 1 10 % Suspension.

\* 2 5 % Solution.

Table 3-24 Functional groups in SANX and VANILLEX.

Lignin	Functional groups (mole/C <sub>9</sub> )			
	SO <sub>3</sub> H	COOH	Alcoholic OH	Phenolic OH
VANILLEX	0.13	0.26	0.28	0.42
SANX	0.45	0.08	0.39	0.39

Table 3-25 pH Values\*1 of lignin preparations.

	TOKAI Lignin		SANX P201 VANILLEX N	
	BL	BMN	BL	BMN
Original	8.4	7.5	5.5	8.0
(D)*2	5.7	5.7	5.1	6.0
(IE)*3	2.5	2.6	2.7	2.7

\* 1 5 % Solution.

\* 2 (D) : Dialyzed.

\* 3 (IE) : Treated with cation exchange resin after dialysis.

Table 3-26 Amounts of methoxyl group in lignin preparations.

	TOKAI Lignin				SANX P201 VANILLEX N	
	F	BL	BMN	BL	BMN	BMN
Original	13.33	9.59	8.30	8.30	8.75	9.10
(D)*1	13.44	11.43	11.43	11.43	12.46	12.19
(IE)*1		11.66	11.76	11.76	14.72	13.01
(P)*2	16.29					

\* 1 (D) and (IE) : The same as in Table 3-25.

\* 2 (P) : Purified using dioxane-ether after dialysis.

Table 3-27 Compositions of lignin preparations.

Lignin	OCH <sub>3</sub> (%)	Elemental composition (%)				Empirical formula
		C	H	O*1	S	
TOKAI Lignin	F(P)*2	61.66	5.53	31.49	1.32	C <sub>9</sub> H <sub>7.69</sub> O <sub>2.81</sub> S <sub>0.08</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.02</sub>
	BL(IE)*2	54.23	5.10	36.21	4.46	C <sub>9</sub> H <sub>8.81</sub> O <sub>3.21</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>0.30</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.88</sub>
	BMN(IE)*2	53.98	5.05	36.28	4.69	C <sub>9</sub> H <sub>8.19</sub> O <sub>3.14</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>0.33</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.83</sub>
SANX P201(IE)*2	14.72	49.80	4.98	40.81	4.41	—
VANILLEX N(IE)*2	13.01	58.01	5.10	34.44	2.45	C <sub>9</sub> H <sub>7.66</sub> O <sub>3.05</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>0.16</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0.86</sub>

\* 1 By difference.

\* 2 (IE) and (P) : The same as in Table 3-25 and Table 3-26, respectively.

理後の pH 値はいずれも 5～6 の範囲にあり、原試料には遊離の塩基も若干混在していると思われる。透析後、更に陽イオン交換樹脂処理を行うと、スルホン酸基の生成によりその pH 値は酸性側に大きく移行し、ほぼ 2.5～2.7 の近似した値となった。一方、メトキシル基量は透析後、純度の最も高い東海リグニン F では大きな変化が認められなかったが、スルホン化リグニン試料、特にサンエクス P 201 で大きく増加し、非リグニン物質の除去によるリグニン純度の増加が示唆される。

Fig. 3-25 に各精製試料の UV スペクトルを示す。280 nm の吸光度はバニレックス N > 東海リグニン F > 同 BL > 同 BMN > サンエクス P 201 であり、東海リグニン 3 種の序列はスルホン基量の違いによる芳香核濃度の差をよく反映している。バニレックス N の吸光度が最も高いのは、アルカリ処理時の構造変化、特に共役系の生成に基づくと考えられる。サンエクス P 201 の吸収は他の試料よりも極端に低く、透析およびイオン交換後も、なお非リグニン物質の存在が示唆される。

Table 3-27 に各精製試料の組成および示性式を示す。東海リグニン BL および同 BMN はクラフトリグニンのスルホン化物であるため、イオウはスルホン基のみならず他の形態で存在することも考えうるが、ここでは一応全てスルホン基とみなして計算し、またサンエクス P 201 については、精製後もなお非リグニン物質の存在が認められたため、示性式は求めなかった。

## 1.2 分解生成物

標準試薬による上記各種試料の反応結果を Table 3-28 および Fig. 3-26 に示す。

原試料からの芳香核生成量を比較すると、それぞれ化学構造が相当異なっているにもかかわらず、その多寡（東海リグニン F > 東海リグニン BL > バニレックス N > 東海リグニン BMN > サンエクス P 201）はリグニン純度の序列とよく一致している。このことは各試料中のリグニン物質の反応性が類似していることを意味し、特に側鎖  $\alpha$  位におけるフェノール化活性基がスルホン基でブロックされている SP リグニンが KP リグニンと同様の反応性を示した事実は、本反応系での処理によってまずスルホン基が脱離し、その後同一個所にフェノールが結合したことを示唆するものである。このようなスルホン基の脱離は、石川<sup>24)</sup>によっても認められている。

透析処理を行ってリグニン純度を高める

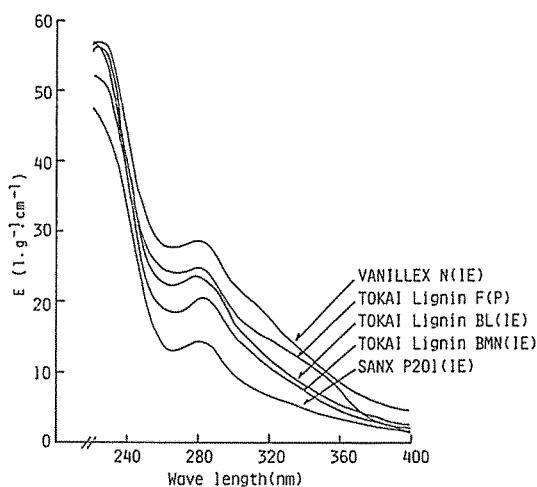


Fig. 3-25 Ultraviolet spectra of lignin preparations in methyl cellosolve.

(IE) and (P): The same as in Table 3-25 and Table 3-26.

Table 3-28 Phenyl nuclei formed from lignin preparations by the treatment\*<sup>1</sup> with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Lignin	React. temp.		Guaiacol (1)		Catechol (2)		(1)+(2)	
	(°C)	(%)	(mole/C <sub>g</sub> )	(%)	(mole/C <sub>g</sub> )	(%)	(mole/C <sub>g</sub> )	(%)
TOKAI Lignin F	Original	180	trace	13.21			13.21	
	(D)* <sup>2</sup>	180	trace	13.92			13.92	
	(P)* <sup>2</sup>	130	9.40	0.148	3.53	0.063	12.93	0.211
		150	1.72	0.027	11.80	0.209	13.52	0.236
	Original	180	trace	13.31	0.236		13.31	0.236
		180	2.39		9.00		11.39	
TOKAI Lignin BL	(D)* <sup>2</sup>	180	1.60	9.22		10.82		
	(IE)* <sup>2</sup>	130	5.01	0.088	3.91	0.077	8.92	0.165
		150	2.29	0.040	8.93	0.177	11.22	0.217
		180	trace	10.80	0.214		10.80	0.214
	Original	180	1.39		7.72		9.11	
	(D)* <sup>2</sup>	180	1.81		9.11		10.92	
TOKAI Lignin BMN	(IE)* <sup>2</sup>	130	5.30	0.094	3.69	0.073	8.99	0.167
		150	2.42	0.043	9.00	0.179	11.42	0.222
		180	trace	11.11	0.221		11.11	0.221
	Original	180	2.10		2.01		4.11	
	(D)* <sup>2</sup>	180	2.83		6.38		9.21	
	(IE)* <sup>2</sup>	130	6.60		2.93		9.53	
150		4.33		4.69		9.02		
180		0.90		7.20		8.10		
VANILLEX N	Original	180	2.78	6.72		9.50		
	(D)* <sup>2</sup>	180	trace	10.22		10.22		
	(IE)* <sup>2</sup>	130	5.88	0.097	4.00	0.074	9.88	0.171
		150	1.21	0.020	10.30	0.191	11.51	0.211
		180	trace	10.63	0.197		10.63	0.197

\* 1 React. time : 4 hr.

\* 2 (D), (IE) and (P) : The same as in Table 3-25 and Table 3-26.



と、各試料共その芳香核生成量は大体増加傾向を示し、特にサンエクス P 201での増加量が極めて大きい、イオン交換によりスルホン基を酸型に変換しても生成量にほとんど変化は認められない。しかし、各精製段階における180℃処理でのグアイアコールに着目すると、最も純度の高い東海リグニン F ではほとんど生成が認められないのに対し、スルホン基を有する他の4種では原試料で数%量生成しており、透析およびイオン交換処理、すなわち非リグニン物質の除去と共にその量は減少傾向を示す。これはBF<sub>3</sub>の触媒活性が混在する糖あるいは塩類によって低下することを意味するが、芳香核生成量はリグニン純度と比例関係にあるため、非リグニン物質が数10%量存在しても、核交換反応はほとんど影響されないと結論できる。

なお、各試料における生成量は、処理温度150℃までは増加したが、それ以上の温度条件下ではほとんど変化せず、核交換反応は130~150℃の条件下ですでに停止するといえる。

Table 3-29 に芳香核以外の生成物を示す。

各精製段階における180℃処理でのエチルフェノール生成量は、いずれも透析およびイオン交換>透析>未処理であり、これはリグニン純度の序列と一致するが、純度増加が極めて小さいイオン交換後においてもその量は大きく増加しており、BF<sub>3</sub>の触媒活性がアルキルフェノール類の生成に関与していることは明らかである。一方、各精製試料間(180℃)では東海リグニン F が最も多く約17%であるのに対し、スルホン基を有する試料ではいずれも少なく、東海リグニン BL, 同 BMN およびサンエクス P 201で約3%, パニレックス N で約5%である。この現象

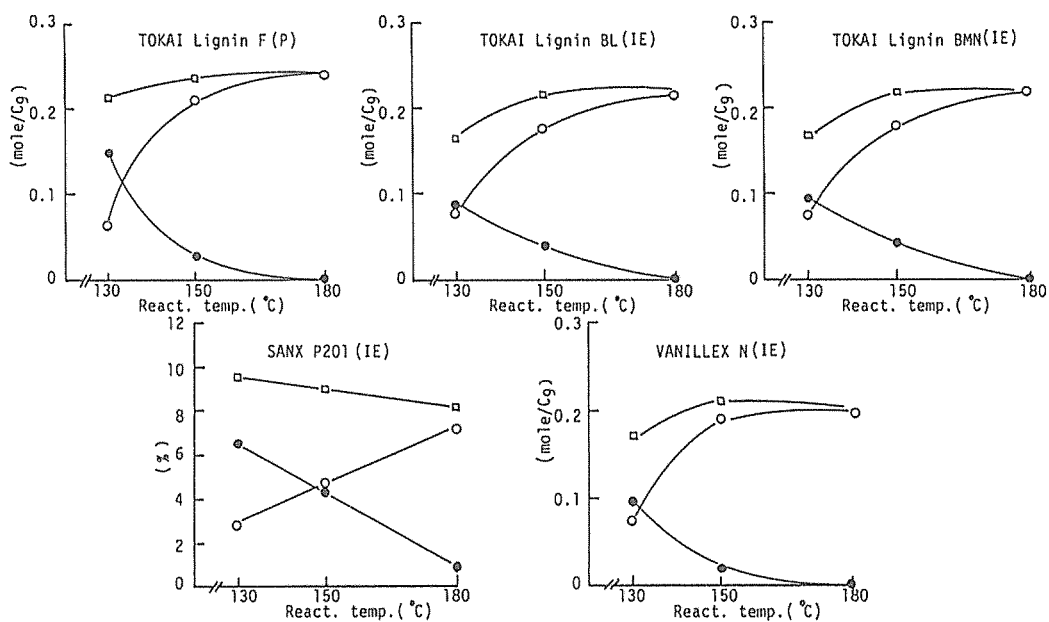


Fig. 3-26 Relation between reaction temperatures and yields of phenyl nuclei (React. time, 4 hr). (IE) and (P) : The same as in Table 3-25 and Table 3-26.

●—● : guaiacol, ○—○ : catechol, □—□ : guaiacol+catechol.

Table 3-29 Products besides guaiacyl nucleus (guaiacol, catechol) in the treatment\*1 of lignin preparations with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

Lignin	React. temp. (°C)	Ethylphenol				total (mole/C <sub>9</sub> )	n-Propylphenol	iso-Propylphenol
		ortho		para				
		(%)	(mole/C <sub>9</sub> )	(%)	(mole/C <sub>9</sub> )			
Original	180	2.14	4.03	6.17	+	+	+	
(D)*2	180	2.26	4.05	6.31	+	+	+	
TOKAI Lignin F	130	+ -	+ -		-	-	+ -	
(P)*2	150	0.53	0.009	2.76	0.044	3.29	0.053	
	180	6.92	0.110	10.40	0.166	17.32	0.276	
Original	180	+	1.61	1.61	+ -	+	+	
(D)*2	180	0.46	1.65	2.11	+ -	+	+	
TOKAI Lignin BL	130	+ -	+ -		-	-	+ -	
(IE)*2	150	+	1.33	0.024	1.33	0.024	+ -	
	180	1.10	0.020	2.63	0.047	3.73	0.067	
Original	180	+	1.39	1.39	+ -	+	+ -	
(D)*2	180	0.46	1.79	2.25	+ -	+	+ -	
TOKAI Lignin BMN	130	+ -	+ -		-	-	+ -	
(IE)*2	150	+	1.28	0.023	1.28	0.023	+ -	
	180	0.93	0.017	2.61	0.047	3.54	0.064	
Original	180	+	1.31	1.31	-	-	+ -	
(D)*2	180	0.32	1.55	1.87	-	-	+ -	
SANX P201	130	+ -	+		-	-	-	
(IE)*2	150	+ -	1.11	1.11	-	-	+ -	
	180	0.79	2.12	2.91	+ -	+	+ -	
Original	180	+	1.77	1.77	+ -	+	+	
(D)*2	180	0.86	2.24	3.10	+	+	+	
VANILLEX N	130	+ -	+ -		-	-	+ -	
(IE)*2	150	+	1.50	0.025	1.50	0.025	+ -	
	180	1.94	0.032	3.40	0.057	5.34	0.089	

\* 1 React. time : 4 hr.

\* 2 (D), (IE) and (P) : The same as in Table 3-25 and Table 3-26.

は、両試料の精製法が異なるため、残存する非リグニン物質に差を生じた結果とも考えうるが、未処理状態での純度が比較的近似している東海リグニン F と同 BL においてもその差は極めて大きく、KP リグニンと SP リグニンは芳香核の遊離に関して類似した反応性を示すけれども、両者の側鎖構造はかなり異なっていることを示唆するように思われる。

以上の諸結果より、本反応系での処理によって、SP および KP いずれのリグニンからもその芳香核をモノマーとして約10%量以上の収量で取得し得ることが明らかとなった。なかでも、バニリン製造後の残渣リグニンであるバニレックス N が同様の反応性を示したことは注目すべきであり、酸化分解処理を行ってもリグニンは本反応に対して不活性化しないといえる。従って、工業化にあたっては、工業リグニンを直接本反応系で処理する方向とは別に、一旦酸化分解によりバニリンを製造し、その残渣リグニンから更にグアイアコール、カテコールを取得するという経路も考えうる。また、混在する非リグニン物質は  $\text{BF}_3$  の触媒活性を低下させるが、核交換反応にはほとんど影響なく、むしろ不均化反応の抑制による生成物単純化の観点から、実際の分解に試料の精製処理は不必要であると考えられる。

### 1.3 反応条件の検討

工業規模での分解においては、効率よく芳香核を遊離させると同時に複雑な副反応を抑制し、生成物の単純化を計らなければならない、更にリグニン完全利用の観点から残渣リグニンの応用をも考慮することが必要である。そこで、リグニン試料として東海リグニン F を用い、分解におよぼす反応温度、時間および液比の影響を考究すると共に、副生する残渣リグニンの性状にも検討を加えた。

Table 3-30 に種々の処理温度および時間における生成物を示す。同一処理時間での芳香核生成量を比較すると (Fig. 3-27), グアイアコールが  $80^\circ\text{C}$  で最大となり、それ以上の温度領域では脱メチル化反応が活発化するため、カテコールの生成が促進されている。この傾向は針葉樹ジオキサンリグニン (NDL-I, NDL-II) とほぼ類似しているが、クラフトリグニンは蒸解過程での分子の解重合によって分子量が小さいため、反応初期における試薬との接触面積が大きく、 $100^\circ\text{C}$  以下の芳香核生成量は NDL-I より多い。一方、芳香核の遊離は  $130\sim 150^\circ\text{C}$  の条件下で完了するため、特に  $150^\circ\text{C}$  以上では処理時間を変えても、その生成量に大きな変化は認められず、また不均化反応は  $180^\circ\text{C}$ , 4 時間の条件でほぼ停止することがわかる。

Table 3-31 に反応に対する液比の影響を示す。液比の

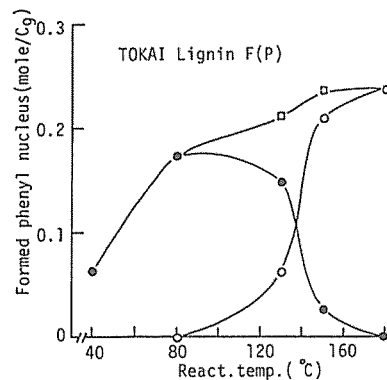


Fig. 3-27 Relation between reaction temperatures and yields of phenyl nuclei (React. time, 4 hr).

(P) : The same as in Table 3-26.

- : guaiacol,
- : catechol,
- : guaiacol + catechol.

Table 3-30 Reaction of TOKAI Lignin F(P)\* with standard P-BF<sub>3</sub> reagent under various reaction conditions.

React. temp. (°C)	React. time (hr)	Product derived from guaiacyl nucleus				Product besides guaiacyl nucleus							
		Guaiacol (1)		Catechol (2)		Ethyphenol							
		(%)	(mole/C <sub>9</sub> )	(%)	(mole/C <sub>9</sub> )	ortho (3) (%)	para (4) (%)	(3)+(4) (%)	n-Propyl-phenol	iso-Propyl-phenol			
40	4	4.01	0.063	-	4.01	0.063	-	-	-	-	-	-	
80	4	11.02	0.173	+	11.02	0.173	-	-	-	-	-	-	
130	2	8.01	0.126	3.10	0.055	11.11	0.181	+ -	+ -	-	-	+ -	
4	9.39	0.148	3.52	0.062	12.91	0.210	+ -	+ -	-	-	-	+ -	
150	2	5.20	0.082	8.33	0.148	13.53	0.230	+ -	1.75	0.028	1.75	0.028	+ -
4	1.74	0.027	11.79	0.209	13.53	0.236	0.53	0.009	2.76	0.044	3.29	0.053	+ -
180	2	+	12.22	0.216	12.22	0.216	2.86	0.046	6.87	0.110	9.73	0.156	+
4	+	13.34	0.236	13.34	0.236	6.92	0.110	10.40	0.166	17.32	0.276	+	
6	+	12.48	0.221	12.48	0.221	6.90	0.110	10.23	0.163	17.13	0.273	+	

\* (P) : The same as in Table 3-26.

Table 3-31 Reaction\*<sup>1</sup> of TOKAI Lignin F(P)\*<sup>2</sup> with standard P-BF<sub>3</sub> reagent in various reagent-lignin ratios.

Reagent/Lignin (weight ratio)	React. temp. (°C)	React. time (hr)	Product derived from guaiacyl nucleus				Product besides guaiacyl nucleus						
			Guaiacol (1)		Catechol (2)		Ethyphenol						
			(%)	(mole/C <sub>9</sub> )	(%)	(mole/C <sub>9</sub> )	ortho (3) (%)	para (4) (%)	(3)+(4) (%)	n-Propyl-phenol	iso-Propyl-phenol		
35.0	+	13.34	0.236	13.34	0.236	6.92	0.110	10.40	0.166	17.32	0.276	+	
17.5	2.21	0.035	9.11	0.161	11.32	0.196	1.41	0.023	3.65	0.058	5.06	0.081	+
8.8	6.40	0.101	3.10	0.055	9.50	0.156	+ +	+ +	-	-	-	-	
4.4	6.40	0.101	1.09	0.019	7.49	0.120	+ -	+ -	-	-	-	-	

\* 1 React. temp. : 180 °C, React. time : 4 hr.

\* 2 (P) : The same as in Table 3-26.

低下と共に芳香核生成量は次第に減少し、また生成物中のグアイアコールの比率が増大したが、一方不均化生成物であるエチルフェノールの減少は更に大きく、液比8.8以下では事実上ほとんど認められなくなった。液比の低下は反応サイト当りの触媒量を減少させることになり、またフェノール化生成水等によって触媒活量も低下するため、上記減少は当然といえるが、液比に対する芳香核生成量の変化はそれ程大きくなく、例えば液比を35.0から4.4へと約1/8に減少させても、生成量は1/2の低下にすぎず、むしろこの場合は不均化反応の抑制による生成物の単純化が期待できる。

以上の諸結果より、クラフトリグニンにおける最大量の芳香核取得は、液比35.0、反応温度150℃、反応時間4時間の条件で達成されるが、生成物の単純化を目ざす場合、次の2条件が適当と考える。

条件	液比	反応温度	反応時間
1.	35.0	130℃	4時間
2.	8.8	180℃	4時間

すなわち、条件1.では不均化反応を抑制しながら、ほぼ最大に近い芳香核を得ることが可能であり、また条件2.の場合、芳香核生成量は最大値の約66%であるが、不均化反応の抑制と共に液比35.0と比較し約4倍量のリグニンを同時処理し得る利点がある。

Table 3-32 に各処理温度における残渣リグニンの収率を、また Fig. 3-28 および Table 3-33 にそのニトロベンゼン酸化分解生成物のガスクロマトグラムおよび定量値を示す。原試料からは主にその芳香核に由来するバニリンおよびバニリン酸が約10%量生成しているが、それらは処理温度の高い残渣リグニン程減少し、F-RL 150およびF-RL 180では全く認められなかった。この結果は本法における芳香核生成量が150℃以上で増加しなかった事実とよく相関している。原試料と比較して、残渣リグニンでは *p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸およびフェノールが比較的多量に認められ、フェノールは大部分その水酸基の *o*-位あるいは *p*-位でリグニン側鎖と結合し、また一部その水酸基を介してエーテル結合していることがうかが

Table 3-32 Yields of residual lignins in the treatment\*1 of TOKAI Lignin F(P)\*2 with standard P-BF<sub>3</sub> reagent.

React. temp. (°C)	Yield of residual lignin (% of lignin)	Abbreviation
40	79.34	F-RL 40
80	37.25	F-RL 80
130	41.22	F-RL 130
150	42.62	F-RL 150
180	45.50	F-RL 180

\* 1 React. time : 4 hr.

\* 2 (P) : The same as in Table 3-26.

われるが、*p*-位結合フェノールに由来する生成物の合計値〔(3)+(4)〕は処理温度80°Cで最大となり、それ以上の条件下では減少傾向を示すのに対し、*o*-位結合フェノールに由来するサリチル酸は逆に増加しており、処理温度が高くなると残渣リグニン中の *o*-位結合フェノールの比率が増大することが示唆される。これは *p*-位結合核が *o*-位結合核より優先的に再核交換されるためである(第2編第1章2参照)。処理温度の高い残渣リグニン程、全酸化生成物収量は低く、また生成物中の酸の比率が増大しており、この事実はとりもおさず酸化能を有するキノン構造がより多く存在することを物語っているといえよう。

以上の酸化分解による検討結果より、標準試薬を用いたクラフトリグニンからの芳香核取得に

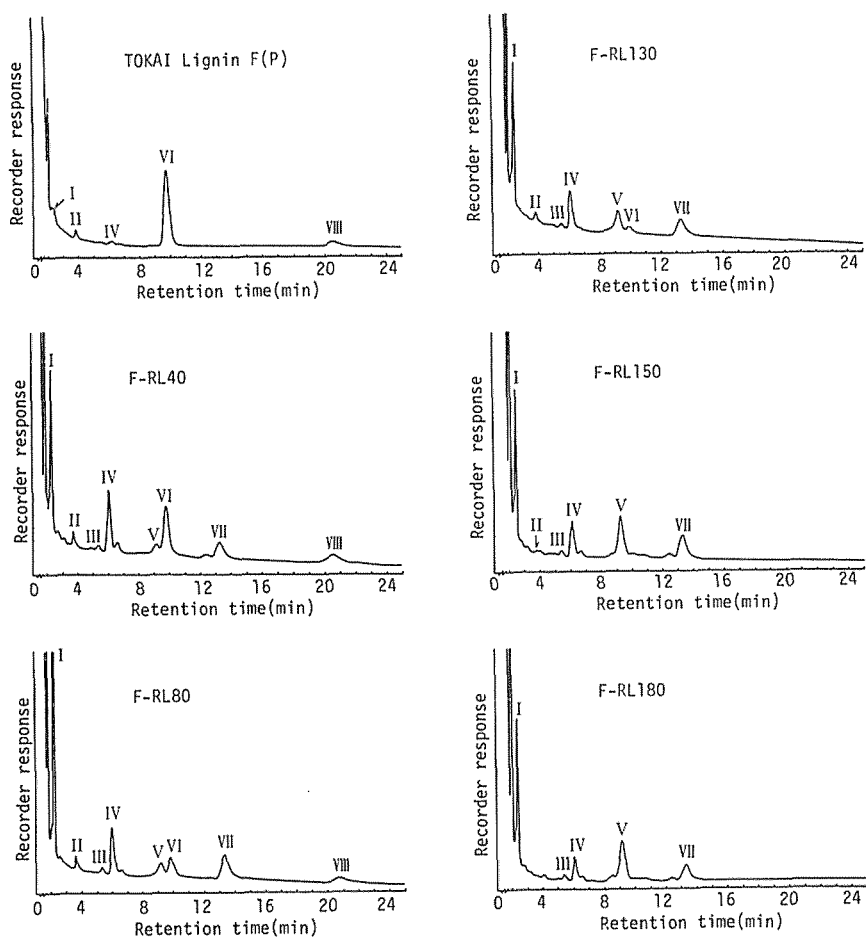


Fig. 3-28 Gas chromatograms of reaction solutions of lignin preparations in nitrobenzene oxidation.

(P) : The same as in Table 3-26.

I : phenol, II : guaiacol, III : salicylaldehyde, IV : *p*-hydroxybenzaldehyde, V : salicylic acid, VI : vanillin, VII : *p*-hydroxybenzoic acid, VIII : vanillic acid.

Table 3-33 Products from lignin preparations by nitrobenzene oxidation.

Product	Yield (%)					
	TOKAI Lignin F(P)* <sup>1</sup>	F-RL40	F-RL80	F-RL130	F-RL150	F-RL180
Vanillin (1)	8.72(0.112)* <sup>2</sup>	2.54	0.99	0.49	—	—
Vanillic acid (2)	2.07(0.024)* <sup>2</sup>	1.32	0.78	—	—	—
(1)+(2)	10.79(0.136)* <sup>2</sup>	3.86	1.77	0.49		
(2)/[(1)+(2)]	0.19	0.34	0.44			
<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde (3)	+—	1.64	1.30	0.77	0.86	0.40
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid (4)	—	0.93	1.32	1.16	1.16	0.65
(3)+(4)		2.57	2.62	1.93	2.02	1.05
(4)/[(3)+(4)]		0.36	0.50	0.60	0.57	0.62
Salicylaldehyde	—	+	+	+	+	+
Salicylic acid	—	0.37	0.47	1.09	1.42	1.58
Phenol	+—	1.45	2.46	1.23	1.12	1.22
Guaiacol	+	+	+	+	+—	—
Total		8.25	7.32	4.74	4.56	3.85

\* 1 (P): The same as in Table 3-26.

\* 2 ( ): mole/C.

対して、150℃以上の処理温度は全く不必要であること、また処理温度が高い残渣リグニン程、酸化能を有するキノン構造を多く含有することが再度確認された。従って、残渣リグニンの利用法は主にキノン構造形成の有無によって大別され、処理温度100℃以下で副生するフェノール活性の高いリグニンは、分解試薬としての再使用あるいはフェノール樹脂などの工業におけるフェノール源として活用し、一方多くのキノン構造を有する試料は、その酸化能を用いて種々の酸化剤あるいは酸化還元樹脂等に应用することが考えられる。

利用を目的として分解を行う場合、リグニン完全利用の立場から、その処理条件は芳香核取得および残渣リグニンの利用の両者を考慮して設定しなければならないが、そのいずれに主眼を置くかはその時点での経済事情あるいは需要によって決定されるものであり、ここでは一概に議論できない。しかし、以上の結果より、本反応系においてリグニンは完全利用しうる方向に分解すると結論してよからう。

## 2 実 験

### (1) リグニン試料

東海パルプKK製東海リグニン F, 同 BL および同 BMN, 山陽国策パルプKK製サンエキス P 201およびパニレックス N の5種を供試し、東海リグニン Fについては透析およびジオキサン・エーテル精製、他の試料は透析およびイオン交換処理を行った。

透析は5%リグニン水溶液あるいは懸濁液を透析膜に封入し、流水中で2ヶ月間行った。

イオン交換は透析リグニンの2%水溶液に陽イオン交換樹脂(ダウケミカル社製ダウエックス MSC-1)を投入し、攪拌下でpH値が一定となるまで行った。

### (2) 標準試薬によるリグニン試料の処理および生成物の定量

20ml容ガラスアンプルあるいは17ml容ステンレス製マイクロオートクレーブにリグニンおよび標準試薬を封入し、所定条件で反応を行った。

反応液の処理および生成物の分析条件は、第1章1.2(3)と同様である。

### (3) 残渣リグニンの調製

透析およびジオキサン・エーテル精製した東海リグニン F を用い、第1章3.2(1)と同様に行った。

### (4) ニトロベンゼン酸化分解

第1章2.2(4)と同様に行った。定量用内部標準物質にはシリングアルデヒドを用いた。

## 第3章 結 論

各種リグニン試料の化学構造とその分解生成物との関係、更に副生する残渣リグニンの性状を検討し、本反応系におけるリグニンの分解機構を考究した。また、工業リグニン試料の適正分解条件にも検討を加えた。

得られた結果は次の如くである。

### 1 リグニンの分解挙動

針葉樹リグニンの場合、処理温度100℃以下ではグアイアコールが主生成物であり、130℃までは温度と共に大きく増加したが、脱メチル化反応が活発化するそれ以上の温度領域では急激に減少し、対照的にカテコールが増加した。しかし、芳香核の遊離は130℃以上で極めて緩慢となり、モデル実験の結果に反し、リグニン中での核交換反応はジフェニルメタン構造のみに限定されることが明らかとなった。すなわち、モデル実験から処理温度100℃以下ではベンジルアルコール、ベンジルーエテルおよび共役二重結合を側鎖に有する非縮合型単位の芳香核が遊離すると予想され、NDL-IおよびNDL-IIにおけるその量がそれぞれ0.22/C<sub>9</sub>および0.15/C<sub>9</sub>と概算されたのに対し、80℃での実測値はそれぞれ0.13/C<sub>9</sub>および0.08/C<sub>9</sub>であり、更に処理温度を上昇させてもジフェニルメタン構造を形成し得る非縮合型単位に相当する値ではぼ頭打ちとなった。処理温度100℃以下ではその芳香核以外のモノマー生成物は存在しなかったが、150℃以上では不均化反応によるアルキルフェノール類の生成も認められた。

広葉樹リグニンの場合、グアイアシル単位の分解挙動は針葉樹リグニンと全く同様であった。一方、シリングル単位に基づく生成物は、80℃でピロガロール-1,3-ジメチルーエテルが最大値を示し、処理温度と共にその脱メチル化生成物へと変化した。最終生成物であるピロガロールは100℃以上の条件下で不安定であるためごく微量にしか認められず、総生成物は130℃を最大値としてそれ以上の温度では大幅に減少した。しかし、130℃での値(0.27/C<sub>9</sub>)は理論生成量すなわちジフェニルメタン構造を形成し得る非縮合型単位の量(0.36/C<sub>9</sub>)と大差なく、また処理条件を操作することによって、更に生成量を理論値に近づけることは可能であるため、フェノール類製造原料として広葉樹リグニンは針葉樹リグニンに比べ遜色ないと考えられる。



なお、本法はリグニンの反応性あるいはその変質度に対する指標として側鎖にベンジルアルコール、ベンジルエーテル、共役二重結合および $\alpha$ -カルボニル基を有する非縮合型単位の量を知る簡便法としての活用も考えられた。

### 2. 残渣リグニンの性状およびリグニンの分解機構

モデル実験の結果に反し、リグニンにおける核交換反応がジフェニルメタン構造に限定された原因を明確化するため、異なる処理温度条件下で副生する残渣リグニンの性状に検討を加えた。

処理温度が高い残渣リグニン程その色は濃色化し、特に130℃以上では光沢を有する黒色を示すと共に、種々のリグニン親溶媒に対する溶解性が極端に低下した。更にアルカリ溶液中でのUVスペクトルにおいても明瞭な赤色移動は認められず、そのIRスペクトルは、分子量が小さいにもかかわらず全体にブロード化した。また $\Delta E_i$ および $\Delta E_r$ 曲線から共役カルボニル基の存在が示唆されたが、IRスペクトルの1600~1700 $\text{cm}^{-1}$ には明瞭な吸収が認められなかった。一方、その可視部吸光度は1N水酸化ナトリウム溶液処理によって大きく低下し、特に処理温度130℃以上の残渣リグニンでは、肉眼でも明らかに黒色から赤茶色へと変化した。同様の淡色化は水酸基をTMS基でブロックすることによっても観察された。

以上より、反応初期に形成されたジフェニルメタン構造は速やかに安定なキノンメチド構造となり、これは更に隣接単位と強固に水素結合することが明らかとなった。この構造変化によってリグニンフラグメントは非常にリジッドとなるため、以後の試薬の攻撃が阻害され、核交換反応は最も反応速度の速いジフェニルメタン構造のみに限定されたと結論した。

### 3. 工業リグニンの分解

工業リグニン試料5種(東海リグニンF, 同BL, 同BMN, サンエクスP201, バニレックスN)を供試し、その分解挙動および工業規模で分解を行う場合の適正な処理条件に検討を加えた。

KPおよびSPリグニンの反応性は類似しており、いずれも約10%収量でその芳香核がモノマーとして遊離することが明らかとなった。最大量の芳香核を取得するためには130~150℃の処理温度を必要とするが、クラフトリグニンの場合、その分子量が小さいため100℃以下でも比較的速やかに芳香核が遊離することを認めた。混在する非リグニン物質は、 $\text{BF}_3$ の触媒活性を低下させるが核交換反応にはほとんど影響なく、リグニン純度を高めるとアルキルフェノール類の生成が促進された。また、液比に対する芳香核生成量変化はそれ程顕著でなく、むしろ液比を低下させると不均化反応が抑制された。従って、生成物単純化の観点から、試料の精製処理は不要であると考えられた。

残渣リグニンの性状を酸化分解処理により検討した結果、結合フェノールの大部分はその水酸基の*o*-位あるいは*p*-位でリグニン側鎖と結合し、一部その水酸基を介してエーテル結合していることが示唆されると同時に、芳香核取得に関して150℃以上の処理温度は不必要であること、また処理温度が高い残渣リグニン程多くのキノン構造を有することが再確認された。従って、残渣

リグニンの利用は主にキノン構造形成の有無によって大別され、フェノール活性の高いリグニンは種々のフェノール源として、また多くのキノン構造を含有する試料は、酸化剤あるいは酸化還元樹脂等に应用することが得策と考えられた。

### 引 用 文 献

- 1) Pepper, J. M., Baylis, P. E. T. and Adler, E. : *Can. J. Chem.*, **37**, 1241 (1959)
- 2) Adler, E., Delin, S. and Lundquist, K. : *Acta Chem. Scand.*, **13**, 2149 (1959)
- 3) Adler, E. and Stenemur, B. : *Ber.*, **89**, 291 (1956)
- 4) Adler, E. and Marton, J. : *Acta Chem. Scand.*, **13**, 75 (1959)
- 5) 石津 敦, 仙頭 明, 中野準三, 鍵野豊祐, 右田伸彦 : *木材誌*, **9**, 189 (1963)
- 6) Ludwig, C. H., Nist, B. J. and McCarthy, J. L. : *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1196 (1964)
- 7) Klemola, A. : *Suomen Kemistilehti*, **B41**, 99 (1968)
- 8) Adler, E. and Lundquist, K. : *Acta Chem. Scand.*, **17**, 13 (1963)
- 9) Parker, P. E., Coalson, R. L. and Schuerch, C. : *Advan. Chem. Ser.*, **59**, 249 (1966)
- 10) Lai, Y. Z. and Sarkanen, K. V. : "Lignins" (Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H., Ed.) p. 226 (1971) Wiley-Interscience, N. Y.
- 11) 須藤賢一, 榊原 彰 : *木材誌*, **20**, 396 (1974)
- 12) 安田征市, 榊原 彰 : *木材誌*, **21**, 639 (1975)
- 13) Chang, H.-M. and Allan, G. G. : "Lignins" (Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H., Ed.) p. 434 (1971) Wiley-Interscience, N. Y.
- 14) Harkin, J. M. : *Advan. Chem. Ser.*, **59**, 65 (1966)
- 15) Richards, R. E. and Thompson, H. W. : *J. Chem. Soc.*, 1260 (1947)
- 16) 中村儀郎 : *工化誌*, **60**, 649 (1957)
- 17) Hendrickson, J. B., Cram, D. J. and Hammond, G. S. (湯川泰秀, 花房昭静, 向山光昭, 吉村寿次訳) : "有機化学" (第3版) p. 782 (1975) 広川書店
- 18) "化学大辞典" No. 2, p. 927 (1963) 共立出版株式会社
- 19) 阿部 勲 : 未発表
- 20) 戴 清華, 中野準三, 右田伸彦 : *木材誌*, **14**, 40 (1968)
- 21) Rasmussen, R. S., Tunnicliff, D. D. and Brattain, R. R. : *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1068 (1949)
- 22) 島内武彦 : "赤外線吸収スペクトル解析法" p. 48 (1960) 南江堂
- 23) Conley, R. T. and Bieron, J. F. : *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 103 (1963)
- 24) 石川久雄 : *愛媛大学紀要第6部農学*, **4**, (1), 1 (1958)

### 第 4 編 総 括

工業原料となりうるケミカルス取得を意図してリグニンを分解する場合、生成物組成は単純でなければならず、更に付加価値が高く用途が広いことも必要である。しかし、従来のリグニン分解手法は、リグニンの化学構造に関して数多くの重要な知見を提供してきたが、工業的手法としてみた場合、その分解生成物は極めて複雑である。これはリグニン化学構造の不規則性だけでなく、従来法がいずれもある特定の結合型のみを特異的に開裂させるものではなく、広範な分解反応を引き起こすことに起因している。

リグニン構造の複雑性は、主として側鎖の結合様式の多様性に起因している。芳香核構造は比較的単純で、例えば針葉樹リグニンはグアイアシル核のみから成る3次元高分子とみなせる。本研究はリグニンの側鎖-芳香核間結合の特異的且つ定量的開裂反応を用いる、新しい分解手法に関するものである。

本法の特色は、従来法のように酸化あるいは還元手法によってリグニンを分解するのではなく、側鎖 $\alpha$ 位への芳香族化合物の導入(ジフェニルメタン型構造の形成)により側鎖-芳香核間結合の開裂エネルギーを低下させ、その結果、芳香族置換反応の逆経路を経て、リグニン芳香核を反応系に大過剰添加した他の芳香核と交換、遊離させる点にある。更に、同一系でメトキシル基を脱メチル化させ、最終的に多価フェノールへと誘導することを目指している。

本論文は総括を含め4編、10章から構成されているが、結果を要約すると以下の如くである。

## 1 三フッ化ホウ素・フェノール系におけるリグニンモデル化合物の反応

分解試薬として選定した $\text{BF}_3$ およびフェノールの存在する系で、種々のモデル化合物を処理し、多価フェノール生成に関して本研究の意図する3段反応(側鎖のフェノール化、フェノールとの核交換およびメトキシル基の脱メチル化)の機作を明確化すると共に、種々のリグニン構成単位の挙動についても考究した。

### 1.1 側鎖のフェノール化反応

側鎖のフェノール化には、従来から反応に関与することが指摘されてきたベンジルアルコールおよびベンジルエーテルだけでなく、共役二重結合、カルボニル基およびカルボキシル基も関与することを明らかにした。ベンジルアルコール、ベンジルエーテルおよび共役二重結合のフェノール化は極めて速やかであるが、カルボニル基およびカルボキシル基の反応はその分子構造に影響され、例えば $40^\circ\text{C}$ 、10分の条件での反応率は、バニリンがほぼ100%であるのに対し $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトベラトロンでは約50%と低く、またアセトグアイアコンではほぼ定量的に未反応物が回収された。従って、従来、リグニン中のフェノール化活性基がベンジルアルコールおよびエーテルとされていたのは、カルボニル基のフェノール化が十分進行しない条件で反応が行われていたためである。また、フェノール化に伴う生成水は $\text{BF}_3$ の触媒活性を低下させるため、反応に際しては触媒の添加量に留意する必要があること、更にフェノール性水酸基のエーテル化はフェノール化反応に影響しないことも確認した。

### 1.2 フェノールとの核交換反応

フェノール化によってジフェニルメタン型構造を形成したモデル化合物の芳香核は、同条件下で速やかにモノマーとして遊離すること、また側鎖-芳香核間結合の開裂以外、複雑な分解反応はほとんど生じないことを明らかにした。芳香核以外の生成物として、バニリンの反応液から $\alpha$ -カロゾール酸を単離・同定し、またバニリルアルコールからは4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンおよびそのキノンメチド誘導体の生成を確認した。これらはいずれもフェノール核のみから構

成されており、また同条件における芳香核生成量がほぼ定量的であるところから、上記芳香核の遊離はフェノールとの核交換によると結論した。なお、芳香核遊離の速度は開裂中間体カチオンの安定化因子に支配されるだけでなく、フェノール性水酸基の欠如あるいはそのエーテル化によっても大きく低下すること（40℃での芳香核遊離の2次反応速度定数， $\text{mole} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ：アポシノール； $70.6 \times 10^{-2}$ ，バニリン； $14.9 \times 10^{-2}$ ，ベラトルムアルデヒド； $1.9 \times 10^{-2}$ ，バニリルアルコール； $1.1 \times 10^{-2}$ ），核交換過程におけるフェノール側の反応位置は、その *k*-位が *o*-位よりも優先すること、更に *k*-位結合核は *o*-位のそれより速やかに再核交換されることなどを明らかにした。

### 1.3 メトキシ基の脱メチル化反応

グアイアシル核は100℃付近から脱メチル化され始め、処理温度あるいは時間と共に定量的にカテコールへと変換された。一方、シリングル核はグアイアシル核より緩和な温度条件下で逐次脱メチル化され、最終的にピロガロールへと誘導されるが、100℃以上の条件下ではピロガロールの一部が重縮合等により、2次的に消費されることを認めた。

### 1.4 反応におよぼす三フッ化ホウ素およびフェノールの影響

$\text{BF}_3$  は3段反応に触媒として関与しており、各反応は等モル量以下の存在で進行する。しかし、本反応系での単一処理による多価フェノール生成には、フェノール化生成水および初めから反応系に含まれる水分量に留意し、 $\text{H}_2\text{O} / \text{BF}_3$  (モル比) < 1 に設定することが必要である。フェノールはカチオンの受容体として作用し、複雑な重縮合反応の抑制に寄与するだけでなく、反応溶媒として重要な役割りを演じている。すなわち、フェノール添加量を減少させると、 $\text{BF}_3$  の活動度が増大して核交換速度は高められるけれども、試料および生成物の反応系への溶解性が大きく低下するため、均一な反応進行が困難になり、更に生成物の酸化あるいは脱メチル化速度の低下も引き起こすことになる。従って、反応の際にある程度過剰量のフェノールを添加することは必須である。

### 1.5 種々のリグニン構成単位の挙動

$\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アセトベラトロンおよび  $\omega$ -(2-メトキシフェノキシ)アポシノール-4-メチルエーテルから、処理温度40℃で、すでにベラトロール(核交換生成物)生成量を上回るグアイアコール( $\beta$ -アリールエーテル結合の開裂成分)が生成することを認め、 $\beta$ -アリールエーテル結合はフェノール化および核交換と同条件下で、極めて速やかに開裂することが明らかとなった。両モデルにおけるフェノール化速度の差およびグアイアコール生成量の比較により、 $\beta$ -アリールエーテル結合の開裂は側鎖  $\alpha$  位の官能基に影響され、実際には  $\alpha$  位フェノール化後、核交換および  $\beta$ -アリールエーテル結合開裂が平行して進行することを確認した。また、5-5型結合は安定であり、ビフェニル構造単位では隣接水酸基間の脱水によるフラン環形成が主反応であること、核交換反応はジフェニルメタン型構造(DPM)に限定されず、ジフェニルエタン型構造(DPE)、ジフェニルプロパン型構造(DPP)、更には側鎖飽和型フェニルプロパン型構造(PP)

においても可能であり、その速度 (DPM>DPE>DPP>>PP) は開裂中間体カチオンの安定性に支配されることを明らかにした。

### 1.6 側鎖の不均化開裂

苛酷な温度条件下 (例えば180℃) において、モデル化合物の反応液から核交換および脱メチル化による生成物以外に、新たに不均化生成物としてアルキルフェノール類 (エチルフェノール、プロピルフェノール等) を検出した。しかし、アルキルグアイアコールあるいはアルキルカテコールは認められず、上記アルキルフェノール類は核交換生成物の不均化開裂に基づくことが示された。

以上の諸結果より、リグニンからの多価フェノール生成に関して本研究の意図する3段反応は、本反応系においていずれも効率よく進行することが明らかとなった。また、核交換反応はジフェニルメタン型構造に限定されず、理論的に全ての側鎖-芳香核間結合で可能であるため、事実上はビフェニル単位以外の芳香核が全てモノマーとして遊離し得ることを結論した。しかし、苛酷な温度条件下では、シリングル核に基づくピロガロールの2次的変質が生じ、またC-C結合の不均化開裂も起こるので、その芳香核取得を目的とする場合、処理温度等反応条件の設定には注意しなければならない。

## 2 三フッ化ホウ素・フェノール系におけるリグニンの反応

針葉樹および広葉樹リグニン試料の化学構造とその分解生成物について、モデル実験の結果を基に検討し、更に副生する残渣リグニンの性状を追求することによって、本反応系におけるリグニンの分解機構を考究した。また、工業リグニン試料の適正分解条件についても検討を加えた。

### 2.1 針葉樹リグニンの反応

生成グアイアコールは130℃で最大値を示し、それ以上の温度条件下ではグアイアコールの脱メチル化生成物であるカテコールが増加した。しかし、芳香核の遊離は130℃以上で極めて緩慢となり、芳香核総生成量はジフェニルメタン型構造を形成し得る非縮合型単位に相当する値で頭打ちとなった。このことから、リグニン中での核交換反応はジフェニルメタン型構造のみに限定されると結論した。

### 2.2 広葉樹リグニンの反応

グアイアシル単位の分解挙動は針葉樹リグニンと同様であった。一方、シリングル単位に基づく生成物は、80℃でピロガロール-1,3-ジメチルエーテルが最大値を示し、処理温度と共にその脱メチル化生成物へと変化した。最終生成物であるピロガロールは100℃以上の条件下で不安定であるため、ごく微量にしか認められず、生成物総量は130℃を最大値としてそれ以上の温度条件下では大幅に減少した。しかし、例えばブナ材ジオキサソリグニンにおいて、理論収量すなわちジフェニルメタン型構造を形成し得る非縮合型単位の量が約0.36/C<sub>9</sub>と概算されたのに対し、130℃

での収量は0.27/C<sub>9</sub>であり、また分解条件を操作することによって、更に生成量を理論値に近づけることが可能であるため、フェノール類製造の原料として広葉樹リグニンは針葉樹リグニンに比べ遜色がないものと結論した。

### 2.3 残渣リグニンの性状

モデル実験の結果に反し、リグニンにおける核交換反応がジフェニルメタン型構造のみに限定された原因を明確化するため、異なる処理温度条件下で副生する残渣リグニンの性状を検討した。処理温度が高い残渣リグニン程その色は濃色化し、特に130℃以上では光沢を有する黒色を示すと共に、種々のリグニン親溶媒に対する溶解性が極端に低下した。更に、アルカリ溶液中でのUVスペクトルにおいても明瞭な赤色移動は認められず、そのIRスペクトルは分子量が小さいにもかかわらず全体にブロード化した。また、 $\Delta E_i$  および  $\Delta E_r$  曲線から共役カルボニル基の存在が示唆されたが、IRスペクトルの1600~1700cm<sup>-1</sup>には明瞭な吸収は認められなかった。一方、その可視部吸光度は1N水酸化ナトリウム溶液処理によって大きく低下し、特に処理温度130℃以上の残渣リグニンでは、肉眼でも明らかに黒色から赤茶色へと変化した。同様の淡色化は水酸基をTMS基でブロックすることによっても観察された。以上の結果から、分子内に形成されたジフェニルメタン型構造は、核交換後速やかに酸化され、安定なキノンメチド構造となり、更に隣接単位と強固に水素結合することが明らかとなった。この構造変化によってリグニンフラグメントは非常に剛直となり、試薬の攻撃が阻害される結果、核交換反応は最も反応速度の速いジフェニルメタン型構造のみに限定されるものと結論した。

### 2.4 工業リグニンの分解

化学パルプ製造の排液から単離したクラフトリグニンおよびリグニンスルホン酸は化学構造が異なっているにもかかわらず、類似した反応性を有しており、いずれも処理温度130~150℃でそれらの芳香核をモノマーとして約10%収量で取得し得ることを確認した。混在する非リグニン物質はBF<sub>3</sub>の触媒活性を低下させるが、核交換反応にはほとんど影響なく、また液比(分解試薬/リグニン、重量比)を低下させると、不均化反応が大幅に抑制された。残渣リグニンの性状を酸化分解処理によって検討した結果、結合フェノールの大部分はその水酸基の*o*-位あるいは*p*-位でリグニン側鎖と結合し、一部その水酸基を介してエーテル結合していることが示唆されたと同時に、芳香核の取得に関して150℃以上の処理温度は不必要であること、また処理温度が高い残渣リグニン程多くのキノン構造を有することを確認した。従って、残渣リグニンの利用法は主にキノン構造形成の有無によって大別され、フェノール活性の高いリグニンは、分解試薬としての再使用あるいはフェノール樹脂などの製造におけるフェノール源として活用し、一方多くのキノン構造を含有する試料は、その酸化能を生かして種々の酸化剤あるいは酸化還元樹脂等に应用することが得策であると結論できる。

## Summary

In order to obtain low molecular phenols from lignin as industrial raw materials, the reactions should be controlled so that the resulting products are simple in structure and few in number. However, few degradation reactions achieve this result at present time. For example, products by the hydrogenolysis, which is a typical degradation method of lignin aimed at obtaining low molecular phenols, form an extremely complex mixture, including phenol, substituted phenol, hydrogenated phenol, and others. Thus, now only a few chemicals are being produced from lignin in commercial volume.

The chemical structure of lignin is complex, due to the various types of linkages between phenylpropane units, whereas the structure of the phenyl nucleus in each unit is relatively simple. For example, softwood lignin can be regarded as a three dimensional polymer consisting of only guaiacyl nucleus. Therefore, if the phenol nucleus alone can be released and demethylated, catechol will be the only possible product from softwood lignin. This investigation is in connection with a novel degradation method of lignin allowing the C-C linkages between side chains and phenyl nuclei to cleave selectively and quantitatively.

The important characteristic of this method is not to use oxidation or reduction reaction, the conventional methods for the degradation of lignin, but to take advantage of the peculiarity of diphenylmethane type structures, that is, the methylene linkages in diphenylmethane type structures are more easily cleaved than other C-C linkages in the presence of Lewis acid.

This method consists of the following three reaction steps, by which the phenyl nucleus of lignin gives polyhydric phenol (namely, catechol in softwood lignin) as end product; the formation of diphenylmethane type structures by the phenolation of side chains to be followed by the exchange of the phenyl nuclei of lignin for phenol, and the demethylation of methoxyl group.

### 1. Reactions of lignin model compounds in the presence of phenol and boron trifluoride

Phenol and boron trifluoride were selected as degradation reagents (P-BF<sub>3</sub> reagent). Various reaction processes in the formation of polyhydric phenols from lignin were investigated using lignin model compounds.

#### 1.1 Phenolation of lignin side chain

The sites in side chains reactable with phenol were alcoholic hydroxyl group, carbonyl group, carboxyl group, double bond, and ether linkage. The reactions of these sites with phenol under boron trifluoride catalization proceeded in milder condition than that of hydrochloric acid.

The phenolation of benzyl alcohol, benzyl ether and conjugated double bond proceeded very rapidly. On the other hand, that of carbonyl or carboxyl group was influenced by the molecular conformation around the functional group. That is, the reaction rates (%) with phenol at 40 °C for 10 min were roughly as follows : Vanillin, 100 ;  $\omega$ -(2-Methoxy phenoxy) acetoveratrone, 50 ; Acetoguaiacone, 1. However, all these model compounds reacted with phenol quantitatively under higher reaction temperatures. These facts indicated that alcoholic hydroxyl group reacts with phenol in preference to carbonyl or carboxyl group, in the phenolation of lignin. The increase of combined phenol by reduction of lignin was due to the change of phenolation rate by the conversion of carbonyl group to alcoholic hydroxyl group. The phenolation rates of vanillin and veratraldehyde, so as those of vanillyl alcohol and veratryl alcohol, were equal, indicating that the phenolation in lignin side chain is not influenced by phenolic hydroxyl group.

#### 1.2 Nuclear exchange reaction between the phenyl nucleus of lignin and phenol

The phenyl nuclei were liberated quantitatively under mild condition from structural units capable of forming diphenylmethane type structures by phenolation, namely from those carrying benzyl alcohol, benzyl ether, conjugated double bond or  $\alpha$ -carbonyl group in side chain. The liberation of phenyl nucleus was a second-order reaction. The reaction rate increased by the presence of group capable of stabilizing the intermediate carbonium ion in the liberation of phenyl nucleus, that is, methyl or phenyl group in the center

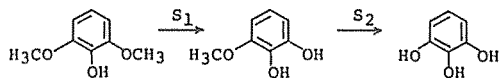
carbon of diphenylmethane type structure. And the rate decreased by the absence of phenolic hydroxyl group or etherification of the group. The rate constants at 40 °C ( $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) were  $70.6 \times 10^{-2}$  for apocynol,  $14.9 \times 10^{-2}$  for vanillin,  $1.9 \times 10^{-2}$  for veratraldehyde, and  $1.1 \times 10^{-2}$  for vanillyl alcohol. The rate of nuclear exchange reaction in syringyl unit was slower than that in guaiacyl unit, because the coordination of boron trifluoride to phenolic hydroxyl group was hindered by methoxyl groups.

*p*-Rosolic acid was isolated from the reaction mixture of vanillin with P-BF<sub>3</sub> reagent, and 4,4'-dihydroxydiphenylmethane and the phenol dimer containing quinonemethide were identified from that of vanillyl alcohol. These results supported such assumption that the phenyl nucleus of lignin is exchanged for phenol by P-BF<sub>3</sub> reagent, and also, revealed that a part of diphenylmethane type structures is oxidized to give stable quinonemethide.

During reaction process, *p*-position to phenolic hydroxyl group in phenol reacted with lignin in large preference to *o*-position. The phenol nuclei combined at *p*-position to phenolic hydroxyl group in diphenylmethane type structures were re-nuclear-exchanged more rapidly than those at *o*-position.

### 1.3 Demethylation of methoxyl group

Guaiacyl nucleus was demethylated above 100 °C to give catechol quantitatively. Syringyl nucleus was demethylated successively to give pyrogallol. But a part of pyrogallol condensed secondarily above 100°C.



The rates of S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> were faster than the demethylation of methoxyl group in guaiacyl nucleus.

### 1.4 Roles of boron trifluoride and phenol on three reaction steps

Boron trifluoride acted as a catalyst in each reaction step. Although each of the step proceeded effectively in the presence of boron trifluoride of which numbers (moles) were less than those of reactive sites, the reaction system had to be controlled so as to have the mole ratio of the water to boron trifluoride less than one because boron trifluoride was inactivated by the water included in P-BF<sub>3</sub> reagent or formed during the reactions.

Phenol played an important role as the solvating medium, as well as the acceptor of cation. With the decrease of phenol in the reaction system, the rate of nuclear exchange reaction increased, but the demethylation of methoxyl group decreased and the oxidation of products was promoted, because of the increasing activity of boron trifluoride, and further, the homogeneous reaction became difficult because of the decrease of solubility of reactants and products in the reaction system. Thus, excess phenol was needed to effectively achieve the three reaction steps.

### 1.5 Behaviors of various lignin building units

*β*-Aryl ether linkage was rapidly cleaved under mild condition. The cleavage of *β*-aryl ether linkage was a second-order reaction, and was influenced by the phenolation at *α*-position of side chain. Namely, the rate determining step of the cleavage of *β*-aryl ether linkage was the phenolation at *α*-position, after which the cleavage of *β*-aryl ether linkage and the nuclear exchange reaction occurred simultaneously.

The 5-5 linkage was very stable. Most of adjacent hydroxyl groups in biphenyl unit were dehydrated to form a furan ring.

The nuclear exchange reaction occurred also in diphenylethane, diphenylpropane, and further, phenylpropane unit carrying no reactive site for phenol, as well as in the diphenylmethane type structure, and the rate became faster with increasing stability of intermediate carbonium ion; diphenylmethane > diphenylethane > diphenylpropane > phenylpropane.

These results indicated that all phenyl nuclei of lignin, besides biphenyl units, can be liberated theoretically as a monomer through the nuclear exchange reaction.

### 1.6 Disproportionation of C-C linkages



From reaction mixtures of model compounds with P-BF<sub>3</sub> reagent under drastic conditions (for example, at 180°C), alkylphenols (ethylphenol, propylphenol etc.), besides products through nuclear exchange reaction and demethylation of methoxyl group, were detected. However, alkylguaiacol and alkylcatechol were not detected, indicating that the formation of alkylphenols was due to the disproportionation of products formed by nuclear exchange reaction.

The comparison of formed alkylphenols with their originating chemical structures led to the following results on the disproportionation of C-C linkages: The longer the distance between phenyl nuclei, the more the linkage between the phenyl nucleus and the side chain was cleaved easily, in contrast to the nuclear exchange reaction. The linkage between the two center carbons of diphenylethane type structure was most easily cleaved among all C-C linkages. In one unit, more than two phenyl nuclei were not eliminated at the same time.

## 2. Reactions of lignin in the presence of phenol and boron trifluoride

The relation between chemical structures of softwood and hardwood lignins and products from those by the treatment with P-BF<sub>3</sub> reagent, and the properties of residual lignins were investigated. And the degradation mechanism of lignin by P-BF<sub>3</sub> reagent was discussed, based on those results. Also, degradation conditions for industrial lignins were studied.

### 2.1 Reaction of softwood lignin

The main product below 100 °C was guaiacol, the yield of which increased with rising temperature up to 130 °C, above which guaiacol was demethylated rapidly to give catechol. The sum of both products increased only slightly above 130 °C, and its maximum was in fair agreement with the number of uncondensed units capable of forming diphenylmethane type structures, indicating that the nuclear exchange reaction in lignin occurred only in diphenylmethane type structures, in contrast to the suggestion by model experiments that all phenyl nuclei of lignin besides biphenyl units can be liberated as a monomer.

### 2.2 Reaction of hardwood lignin

The degradation behavior of guaiacyl units was similar to that of softwood lignin. On products from syringyl units, the yield of pyrogallol-1,3-dimethyl ether increased with rising temperature up to 80°C, above which the yield decreased rapidly, accompanied by the formation of pyrogallol-1-methyl ether and pyrogallol, because the demethylation of methoxyl group began. However, the yield of pyrogallol above 100 °C was slight because of its secondary condensation, and consequently, the sum of products decreased rapidly above 130 °C, although it increased up to 130 °C.

### 2.3 Properties of residual lignins

Through investigating the properties of residual lignins formed at different reaction temperatures, the reason was discussed why the nuclear exchange reaction in lignin occurred only in diphenylmethane type structures.

The diphenylmethane type structures formed in lignin were oxidized rapidly to give mesomeric quinone-methides, which formed hydrogen bonds to adjacent hydroxyl groups of phenol nuclei. This change of structure resulted in the rigidity of lignin fragments, which prevented subsequent reactions such as the phenolation at  $\beta$ - or  $\gamma$ -position of side chain to be followed by the exchange of the phenyl nucleus of lignin for phenol.

### 2.4 Degradation of industrial lignins

The phenyl nuclei of KP and SP lignins were liberated as monomer in about 10 % yields, for which the reaction temperature in the range of 130 to 150 °C was needed.

Non-lignin substances contained in industrial lignins slightly slowed down the demethylation rate of methoxyl group, but had little effect on the liberation of phenyl nuclei.

The utilization of residual lignins was divided roughly into two fields: The derivative formed below 100 °C, which is much phenolic, is better used as an additive to plastics such as phenol resin, on the other hand,

one above 100 °C, which contains a number of quinones, as an oxidizing agent or redox resin.