

固体有機酸およびアルカリ・リグニン官能基の 赤外スペクトルによる定量法と反応性の追跡^{*}

福 渡 七 郎^{**}

Shichiro FUKUWATARI

Reactivity of the Functional groups in the Solid Organic Acids and the Alkali-lignins traced by the Infrared Spectrographic Method

I ま え が き

固体有機酸が酸性を示す原子団としてフェノール性水酸基およびカルボキシル基などがあるが、これらを分離定量する方法として、すでに水酸基については紫外吸収スペクトルを利用する方法が開発されて広く応用されている。本実験においては、水酸基とともにカルボキシル基を活性基としてもっていると推定される固体有機酸についてそのカルボキシル基を赤外法により定量し、かつ定量法に従ってカルボキシル基としての反応を追跡し、これを確認する実験を試みた。モデル物質としてケイヒ酸、フェルラ酸、ステアリン酸、未知物質としてアルカリ・リグニンを対象とした。

先に、著者らはリグニンの赤外吸収スペクトルに関する若干の知見を報告し⁽¹⁾⁽²⁾、さらにアルカリ・リグニンの示す 1710cm^{-1} 附近の吸収がカルボキシル基によるものと推定して、まず、その吸収強度からカルボキシル基を定量する方法について検討した⁽³⁾。この定量法はまだ、個人誤差が大きく、設備上の改善も必要であるけれども、相対的な定量値をうることは可能であると信じられるので、この定量法により仮定されたカルボキシル基反応を追跡することによって、アルカリ・リグニンの示す官能基の化学的性質を知り、かつ正しくカルボキシル基であるという一つの証明をえたいと考えた。また、アルカリ・リグニンが酸性を示す官能基としてカルボキシル基の他に水酸基をもっているが、上述の如く後者の OH 基に関係なく、カルボキシル基の吸収だけを切りはなして追求しようことが、赤外法のよい利点であると考えられる。しかしモデル固体酸としては、フェノール性 OH 基をもつフェルラ酸の他にこれをもたないケイヒ酸、ステ

* 本報は本研究室の「生物高分子に関する研究」の一部をなし、また、リグニンの単離および反応性に関する研究(第7報)にあたる。

** 生物化学研究室。

アリン酸を実験試料とした。ただし、アルカリ・リグニンの場合、波長 $2.5\sim 15\mu$ の領域においてはフェノール性 OH 基による吸収を検討することは困難であった。

$1720\sim 1690\text{cm}^{-1}$ 附近に吸収帯を示す主なる原子団は、カルボキシル基の他に、アルデヒドにおいても、 $\nu_{\text{C=O}}$ 、 $\alpha\beta$ 不飽和、 $1705\sim 1680$ 、芳香族、 $1715\sim 1695$ があり、ケトンにおいても芳香族 (Ph-CO-) $1700\sim 1680$ 、 γ -ジケトン (-CO-CH₂-CH₂-CO-) $1725\sim 1705$ 、6員環ケトンまたは7員環ケトン、 $1725\sim 1705$ があり、エステルとしては、サルチル酸、およびアンスラニル酸エステル $1690\sim 1670$ などがある。 1700cm^{-1} 附近の吸収帯の帰属の決定には他方面の検討を必要とする。カルボキシル基であることの証明法の一つは、これを中和して、そのシフトを知ることであるが、この中和反応の条件の変化に従って追跡すれば一層明らかとなる。附表 1, 2, 参照。

II 固体有機酸物質中のカルボキシル 基定量法

IR スペクトルにおいて 1710cm^{-1} 附近に見られるアルカリ・リグニンの吸収はその活性基であるカルボキシル基に基づくものと仮定し、IR スペクトル法による定量法について検討し先報に報告したが、この方法を用いて固体有機カルボン酸中のカルボキシル基の中和反応を追跡するため、本研究室において現在決定している定量法および計算法を述べる。

1. 器具と装置

まず試料の粉細と混合のためにはメノー乳鉢とアマalgameter (Amalgameter) を用いる。後者は混合の補助手段に用いてもよい。常に不純物の混入のないことをスペクトルをとって、たしかめる必要がある。

試料の秤量にはマイクロ天秤、セミマイクロ天秤、および化学天秤を所要の精度にしたがって選ぶ。

ペレットの成型には、常に、圧力 5kg/cm^2 、1分、 $180\sim 185\text{kg/cm}^2$ 、5分にて加圧する。本法では油圧式ポ

ンプ10トン成型機を用いた。

赤外分光は、日立 IR-S 型、複光式の分光計を用いた。測定の結果は、測定器により左右されるし、補正の方法も考慮しなければならない。現在、当実験室の設備の下では、検量線に対する個人誤差がかなり大きいので、各実験を始めるに当りまず必要な検量線を改めて求めねばならない。

2. 薬品および試料

基剤のプロームカリ KBr, 内部標準物質チオシアン酸カリ KCNS はすべて純品(市販特級)を用い、初め(110°C~120°C, 数日)に乾燥したのち、乾燥器に貯蔵する。使用の直前にさらに一夜乾燥する。供試試料は出来る限り、精製することは勿論であるが、また詳細な調製法の記述を必要とする。

3. 測定実験法

まず上記調製された KBr, KCNS をさらにメノウ乳鉢中に約 200 mesh 以上に充分(1回約10分間)に粉細し、110~120°Cにて1昼夜乾燥してデシゲーター中に保存する。この乾燥 KBr 1960mg±1 を秤量し、これに乾燥 KCNS 40mg(2%)を加え、第1基剤として保存する。次にこの第1基剤 200mg±1 に KBr 1,800mg±1を加え、KCNS, 0.2%をふくむ第2基剤を調製する。秤量は化学天秤でよい。

第1基剤および第2基剤の混和と粉細はメノウ乳鉢にて10分間行ない、これをパラフィン紙上にて6等分し、それぞれの区分を2分間粉細したのち、合せて混合する。これをくりかえす。合計粉細は8回、6等分と混和は4回行なう。基剤は必要量以上に多く準備しておく。

錠剤法では、粉細と混和とを充分かつ一定方法で行な

附表1 カルボン酸の特性吸収⁽⁶⁾

帰属	属	吸収位置	強度
1	ν _{O-H}	3300~2500	w
2	ν _{C=O}		
2-1	飽和脂肪族	1725~1700	Ca 500
2-2	α-ハロゲン置換脂肪族	1750~1720	S
2-3	α-β 不飽和脂肪族	1715~1690	S
2-4	芳香族	1700~1650	S
2-5	分子内水素結合のあるとき	1670~1650	S
3	ν _{C-O} および δ _{O-H} (面内)	{1440~1395 1320~1210	w S
4	ν _{O-H} (面外)	955~890	不定 (巾大)
5	ν _{C=O}	1610~1550 1420~1300	S S
6	固体脂肪酸のときの Band progression	1350~1180	w

うことが極めて重要であり、Sprague らはこれの影響を実験した。

この粉細行程を終えた第2基剤をアブデルハルデン乾燥器(P₂O₅)によって100°Cにて乾燥保存する。

次に、この第2基剤(例えば 90.0mg±0.1)に、モデル物質、あるいは試料の適当量(例えば 10mg±0.1)をマイクロまたはセミマイクロ天秤にて秤量して加え、混和し、3分間粉細する。これを、測定ペレット用の試料混合体(Sample mixture)とする。

試料の量は必要な吸収強度を示す量をとる。測定用ペレットは多くつくり、そのうちより均質なものをえらび出して測定に供する。均質ペレットをうるには熟練を要する。まず試料混合体をや、中央高に成型器に入れ、加圧棒にて軽く、2~3回左右に回転させ、分布を均一にし、改めて加圧板を加え、約 5 kg/cm² 1分間、つづいて真空 1~5 mmHg の下にて180~185kg/cm² (8000kg)、5分間加圧してペレットをつくる。

このペレットを用いて赤外吸収の強さを測定するが、その測定値のばらつきを少くし、定量の誤差を最小にするためにあらゆる点につき細心の注意を払う。測定之初めと終りはポリエチレンフィルムによる吸収波数の補正すること、実験中に吸湿に基づく障害を除くよう注意し、操作は迅速かつ計画された方法と順序にて行なうこと、スライドの間隙、走査速度などを定めるとともに、各スペクトルのチャートにすべての実験、測定条件を明確かつ、なるべく詳しく書きとどめる。ペレットの厚みはダイヤルゲージで測定しておく。

4. 検量線

次に、検量線を求めるため、適正な各種の濃度のモデル物質または試料をふくむペレットを作る。すなわち、適当量、秤量された試料(例えば 0.1mg~0.4mg 10通り)に第2基剤を加えて、全重量が200mgになるようにする。この混合体を1分間粉細して混和することを6回くりかへす。上述の如く、二段加圧ペレットをつくる。均一なものについてスペクトルをとる。

えられた吸収スペクトルより内部標準物質 KCNS (s) およびモデル物質 (m), または試料物質 (x) のあたえるカギ吸収帯(Key-band)の波数: ν_s, ν_m, ν_x の吸収帯

附表2 Cis, trans, 二重結合の特性吸収⁽⁶⁾

構造	帰属				ν _{C=C}
	ν _{C-H} cm ⁻¹	δ _{C-H} (面内) cm ⁻¹	δ _{C-H} (面外) cm ⁻¹	強度	
R ₁ > C = C < R ₂ (trans)	3040~3010	—	965	100	1675~1655
R ₁ > C = C < R ₁ (cis)	3040~3010	1405	730~675	不確実	1665~1650

の吸収の強さ， A_s ， A_m ， A_x とを求める。これより，吸光比， A_m/A_s ，または A_x/A_s を算出し，供試物質の濃度と吸光比とを横軸，縦軸にとり検量線をえがき，直線部分を利用して定量に用いる。この検量線を“測定検量線、ともよぶ。

A_s ， A_m ， A_x の求め方は，簡単な方法として重ね法とベースライン法 (Base-line) とがあるが，普通には最も簡単なベースライン法を用いてよろしいことはすでに報告した通りである⁽²⁾。

一般にえられた検量線を式であらわすと，

$$A_x/A_s = K_x \cdot C_x + B_x$$

の式であらわされる。われわれの実験では B の値は多くの場合，負の値で示めされた。

この式があてはまる直線部分のみを定量に利用するのであるが，多くの場合，低濃度の範囲と高濃度の範囲はこの直線からはずれるので注意し，利用の範囲をあらかじめ制限しておかねばならない。

5. 補正検量線

現在，われわれの IR スペクトル測置および方法はまだ，きわめて不完全な実用的な方法である。実験者の個人差，その他設備上の不備のため測定検量線は完全に一致しない。また，上述の如くえられた検量線は一般に原点を通過しないので，これを原点を通過するように補正しておく，数値的または理論的な処理をする上に都合である。この補正検量線を用いても実際に利用しうる範囲は同じであることを理解しておかねばならない。

補正する簡単な方法として，実験においては複光束の間の相殺が実際には厳密に行ないえなかったとして，吸光の強さに共通の正または負の一定の吸光， α を伴っていたと仮定すると，

補正検量線を求める式は， E^0 を補正された吸光比， K^0 を補正検量線の係数とすると，

$$E^0 = \frac{(A_x - \alpha)/(A_s - \alpha)}{(A_x - \alpha)/(A_s - \alpha) = K^0 \cdot C_x} \quad (1)$$

補正曲線が原点を通過するためには， $C_x = 0$ のとき $E^0 = 0$ なければならない。故に

$$(A_x - \alpha)/(A_s - \alpha) = 0$$

しかるに， $A_s - \alpha \neq 0$ なる条件により，上式は，

$$A_x - \alpha = 0 : A_x = \alpha \quad (2)$$

また測定検量線において， A_x ， A_s につき，上述の通り，

$$A_x/A_s = K C_x + B$$

この検量線において $C_x = 0$ のとき，上式より

$$\left. \begin{aligned} A_x/A_s &= B \\ A_x &= B \cdot A_s \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

故に(2) (3) 式より

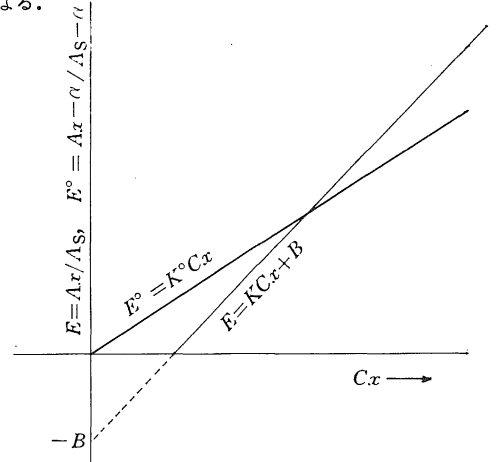
$$\alpha = B \cdot A_s \quad (4)$$

故に求める検量線の計算式は

$$E^0 = (A_x - B \cdot A_s) / (1 - B) A_s \quad (5)$$

である。

求めた補正曲線と測定曲線を図示すると例えば次の図となる。



6. カルボキシル基量の相対値の計算法

いま未知量の試料中のカルボキシル基量を求めるために，我々は活性基量既知の物質の IR スペクトルから補正検量線を求め，これを利用して未知活性基量の値を計算できる。この場合，既知物質は供試未知物質と，化学構造の最も近いものであることが望ましい。高分子の場合は，そのような物質を求めたい場合が多いので，モノマーまたはオリゴマーなどを用いる程度目的を達しうるであろう。そして，その絶対値の正しさをチェックする方法を欠く場合にも，少くともその相対値を利用しうる。

ある高分子酸，この場合，リグニンカルボン酸の分子を構成するモノマー(フェニルプロパノイド)の一つが酸化されて，フェルラ酸基となっていると仮定する。つまりリグニンカルボン酸1分子に一つのカルボキシル基が生じたと考えることとする。

このとき，生じたフェルラ酸末端基の任意量， C_F (mg) 中のカルボキシル基の量 γ (mg) は，リグニンカルボン酸中のカルボキシル量と相等しい。

$$\gamma = C_F \cdot [\text{COOH}]/[\text{Ferulic acid residue}] \quad (6)$$

ここに [] は1グラム分子量をあらわす。

いま，生じたフェルラ酸基のカルボキシル基のカギ吸収帯における，補正された赤外吸光比を E_F^0 とすると，

$$C_F = E_F^0 / K_F^0$$

$$\gamma = \frac{(E_L^0 / K_F^0) [\text{COOH}]}{[\text{Ferulic acid residue}]} \quad (7)$$

いま，リグニンカルボン酸 C_L (mg) の吸光比， E_L^0 を E_F^0 と同じ値にとったとき，

表 1. 固体有機酸の赤外吸収特性および補正検量線数値表 (3)

固体有機酸 (x)	ν_{key}, cm^{-1}	K_x^0	B^0	$1/K_x^0$	B	備 考
		補正検量線式 $E_x^0 = K_x^0 C_x + B_0$	C は濃度: mg			
1. Stearic acid, $CH_3 (CH_2)_6 COOH$		0.475	-0.0001	2.103	-0.0178	ベースライン
2. trans-Cinnamic acid $C_6H_5-CH=CH-COOH$	(1)	2.667	0.0000	0.3745	-0.140	重ね法
	(2)	2.555	+0.0151	0.392	-0.200	ベースライン
3. Ferulic acid, $HO-C_6H_3-CH=CH-COOH$ $CH_3O/$	(3)	2.74	-0.0007	0.365	-0.399	〃
	(1)	2.66	+0.0049	0.376	-0.0852	〃
4. Alkali-lignin $Lig \cdot (OH)_n (COOH)_m$	(1)	0.1068	-0.0081	9.363	-0.1303	〃
	(2)	0.1125	+0.0005	8.889	-0.1159	〃

$$E_L^0 = E_F^0, \\ \therefore (A_F - \alpha) / (A_S - \alpha) = (A_L - \alpha) / (A_S - \alpha)$$

かつ,

$$r = \frac{E_L^0 [COOH]}{K_F^0 [Ferulic\ acid\ residue.]} \dots\dots\dots (8)$$

勿論この式が成立するためには、カルボキシル基による吸収が、リグニンカルボン酸の場合もフェルラ酸基の場合も同じ強さを示し、周辺の影響はうけないと仮定している。第1表に示すように $1/K_F = 0.376$ であったから、

$$\therefore r = 0.252 \times 0.376 \times E_F^0 \\ = 0.0872 E_L^0 \dots\dots\dots (9)$$

r を mg 単位でなく、リグニン中の% (R) で示したいときは、

$$R = (r/C_L) \times 100 = 8.72 E_L^0 / C_L \dots\dots\dots (10)$$

もし、このリグニンカルボン酸の補正検量線が求められているときは、 $E_L^0 / C_L = K_L^0$,

故に、 $R = 8.72 K_L^0$

この式を用い、比較しうるカルボキシルの相対値を求めることができる。

III 本定量法による固体有機酸およびアルカリ・リグニン中和反応の追跡実験

III-1 試料の調製

実験試料として用いたのは、脂肪属固体酸、1つ、芳香族固体酸、2つ、高分子固体酸としてアルカリ・リグニンの合計4つの物質である。すなわち

1. Stearic acid $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$
MW. 284,428

2. Cinnamic acid $C_6H_5-CH=CHCOOH$
MW. 148,164

3. Ferulic acid $C_6H_3(OH)(OCH_3)COOH$
MW. 194,118

4. アルカリ・リグニン

分子量は1961年制定の国際原子量より計算した。1,2,3,の固体有機酸はすべて市販特級品を用いた。

アルカリ・リグニンは本研究室法⁽²⁾⁽³⁾により調製したアルカリ・リグニンを測定前に今一度、pH. 3の塩酸酸性水で洗滌したものを用いた。原木は先報⁽²⁾⁽³⁾と同じシギTaxodiaceae, *Crytomeria Japonica D. Don*で、調製されたアルカリ・リグニン約2gにpH. 3.08のHCl規定液を加え、よく攪伴放置のち遠沈管4本、r. p. m. 4000にて約15分間遠心分離する。これを4回くりかえす。洗滌率は約20万。つづいて蒸溜水にて水洗し、1N. AgNO₃液にて塩素反応のなくなるまで、上法と同じように水洗するが、3回で完了した。洗滌率は約3.5万。濾過は1G-3のガラスフィルターを用い、乾燥は室温減圧(25°C)してP₂O₅を乾燥剤に用い二昼夜行なった。

pH. 3 HCl水溶液をアルカリ・リグニンに加えたのちpHはわずかに上昇を示した(0.04~0.12)。水洗後のリグニン液のpHは4.25で安定した。なお水洗のとき、遠沈法により沈澱するリグニンと、沈澱しがたい小粒子リグニンの量比は約10:1であった。実験に用いたpHメーターはガラス電極MH-5Aである。

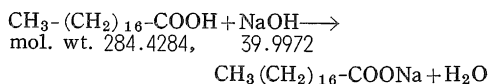
III-2 中和実験

固体酸の中和は、計算による推定により、COOH基1モルに対しそれぞれ、 $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2モル(当量)のNaOHを加えたのち、これを低温にて静かに減圧乾燥し、中和塩の試料粉末を調製した。なお本実験の測定には主として本研究室の矢野輝人⁽⁴⁾が当たった。

a. ステアリン酸 (Stearic acid) の中和

ステアリン酸中和反応の予備実験によれば、その反応速度はおそく、高温、長時間を要した。すなわち、HCl 規定液による滴定によれば、70°C、90分を要してほぼ中和は完了する。

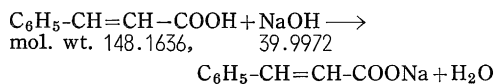
まず、供試ステアリン酸 284.5mg (1mg mol) 5回分を秤量してとり、これらに 0.501N の NaOH 規定液をメスピペットにより、それぞれ 0.5ml, 1.0ml, 2.0ml, 3.0ml, 4.0ml (モル比, 1/4, 1/2, 1, 1.5, 2.0) づつを添加し溶解せしめ振とうのち、70°Cにて反応、10分毎に攪伴、1時間30分のちとり出し、放冷し、CaCl₂ を乾燥剤とするデシケーター中にて真空乾燥し、完全に水分をのぞいてペレット用ステアリン酸塩とした。このときの反応は、



b. ケイヒ酸 (Cinnamic acid) の中和

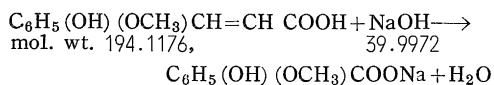
予備実験によれば、ケイヒ酸の場合は当量のアルカリにて、30°C、約1時間にて中和の完了することが、HCl 滴定曲線より知られた。供試のケイヒ酸、37.0mg (0.25 mg mol) 5回分とり、これに 0.501N・NaOH を 0.125ml, 0.250ml, 0.500ml, 0.750ml, 1.00ml (NaOH : COOH モル比, 1/4, 1/2, 1, 1.5, 2.0) を添加し溶解せし

め、30°Cにて反応、1時間のち、真空デシケーター中にて一昼夜、乾燥するとケイヒ酸塩の絶乾物をえた。このときの反応は、

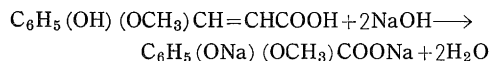


c. フェルラ酸 (Ferulic acid) の中和

フェルラ酸はケイヒ酸と同様に中和した。フェルラ酸 39.8 mg (0.21 mg mol) を化学天秤にて5回分秤量してとり、これらに 0.501N NaOH を、0.10ml (1/4), 0.20ml (1/2), 0.40ml (1), 0.60ml (1.5), 0.80ml (2) を添加し振とう溶解したのち、30°Cにて1時間反応を進め上記と同様に24時間乾燥を行なって試料の塩をえた。このときの中和反応は、



または



d. アルカリ・リグニンの中和

まず、試料のアルカリ・リグニン中の COOH 基量を従来の測定例により、1.12%と見、これに NaOH :

表 2. 固体有機酸およびアルカリ・リグニンの中和反応
(中和モル比は NaOH モル数/COOH モル数の比を示す)

実験番号	試料		NaOH 規定液		反応条件	溶解状態に至った所要時間	溶液の状態	未溶解物	塩の乾燥法	
	名	供試量 (mg) (mol)	規定	添加量						
				ml						中和モル比
1 2 3 4 5 6	ステアリン酸	284.5 (1.00)	0.501	0.0 0.5 1.0 2.0 3.0 4.0	— 0.25 0.50 1.00 1.50 2.00	70°C 90分	10分 粘性あり ゲル状	あり	CaCl ₂ - 真空デシケーター一 夜	
1 2 3 4 5 6	ケイヒ酸	37.0 (0.25)	0.501	0.000 0.125 0.250 0.500 0.750 1.000	— 0.25 0.50 1.00 1.50 2.00	30°C 60分	5分 無色透明	なし	同上	
1 2 3 4 5 6	フェルラ酸	39.8 (0.21)	0.501	0.0 0.1 0.2 0.4 0.6 0.8	— 0.25 0.50 1.00 1.50 2.00	30°C 60分	1分 黄色透明	なし	同上	
1 2 3 4 5 6	アルカリ・リグニン	160.7	0.0498	0.0 0.2 0.4 0.8 1.2 1.6	— 0.17 0.34 0.68 1.02 1.36	20°C 5分	(5分) 褐色不透明	あり りし し あ あ 少 な な	同上	

COOH モル比が、 $\frac{1}{4}$ ～2.0となるように NaOH 規定液量を定めて加え中和した。またアルカリ・リグニンは、実験のため、160mg程度を必要とするとみて、次の如く反応実験を行なった。上記の如く調製されたアルカリ・リグニン160.7mgを秤量し、これに0.0498N・NaOHを0.2ml, 0.4ml, 0.8ml, 1.2ml, 1.6mlをそれぞれ添加し、これを5分間振とうし、攪伴したのち、真空デシケーター中にて塩化カルシウムを乾燥剤として、完全に乾燥せしめた。リグニンの場合、反応時間を最小限度としたのは、アルカリの添加によって空中の酸素によりリグニンが酸化するのを恐れたからである。

IR スペクトル測定の際のブランクテストに用いたアルカリ・リグニンのカルボキシル基計算量から再計算すると、この中和に用いた NaOH 規定液のモル比は第7表の如くである。

III-3 固体有機酸類およびナトリウム塩の赤外吸収スペクトル

上記の如く調製されたモデル固体有機酸塩、およびアルカリ・リグニンを加えた KBr ペレットをつくり、内部標準物質 KCNS によって、IR スペクトルをとり、反応していないカルボキシル基を定量した。その時の 1700cm^{-1} 附近の吸収波は中和によってその強度を弱めるとともに、ナトリウム塩の示す 1550cm^{-1} 附近の新しい波にシフトしているが、リグニンの場合はこのシフト波は第4図の如く充分に明りょうでない。中和しない酸と、当量の NaOH 規定液で中和した塩との IR スペクトルを比較すると、第1～4図の通りである。

我々は現在 1700cm^{-1} 附近の吸収を問題にしているが、このカルボニル基に共役する二重結合存在もその有無が問題になるので、両者の吸収波の表を文献より借りると附表1, 2の通りである。

今、この IR スペクトルの波形を解析することは、本文の目的でないので、これにとどめ、この表を後述の参考として利用する。

スペクトルから見られる主要なことは、上述の如くステアリン酸、ケイヒ酸、フェルラ酸の $\nu_{\text{C=O}}$ 伸縮振動を示す吸収帯 $1700, 1680, 1685\text{cm}^{-1}$ は、中和によってそれぞれ完全に消失し、それぞれ、 $1550, 1545, 1555\text{cm}^{-1}$ の新しい吸収位置にシフトした。しかるにアルカリ・リグニンの場合、このシフトが見られない。これがいかなる原因によるかは他日にゆづりたい。

また 3350cm^{-1} にみられる $\nu_{\text{O-H}}$ 伸縮振動はステアリン酸の場合には消失したが、ケイヒ酸や、フェルラ酸、アルカリ・リグニンの場合は消失していない。

また 2900cm^{-1} 附近の吸収は何れの場合も見られるが、ステアリン酸が最もいちぢるしく、つづいてリグニンが

するどい吸収をしめした。この点ではリグニンは脂肪族に近づいている。この 2900cm^{-1} の吸収は、メトキシル基および側鎖の C-H 伸縮に帰属すると見られている⁽¹⁾⁽⁴⁾。

つぎに、フェノール類の $\nu_{\text{O-H}}$ 伸縮に帰属する 1200cm^{-1} 附近の吸収はフェルラ酸の場合強くあらわれているが、中和されて消失しているから、中和はカルボキシル基とともにフェノール基にも行なわれたと見るべきであるが、この現象はアルカリ・リグニンのスペクトルには全く見られない。このことはアルカリ・リグニン中にフェノール基が多数生成したと考える従来の説を証明しておらないことは注目すべきことである。

III-4 中和反応の追跡実験結果

上記の中和反応を行なわせて調製した塩の 1700cm^{-1} 附近の Keyband について吸収強度を測定し、それより未反応酸量 (u) またはカルボキシル量 (R) を算出した。その結果は、表3～6表の如くである。

(1) ステアリン酸の中和反応

飽和脂肪族のカルボキシル基の吸収位置、 $\nu_{\text{C=O}}$: $1725\sim 1700$ が特性吸収を示す。表3によれば、中和度1.すなわち、当量のアルカリで中和するに至るまで、 $1720\sim 1700\text{cm}^{-1}$ の値を示した。カラ試験によると、 0.502mg のステアリン酸をふくむペレットは、前報の検量線

$$E_t = 0.483 C_t - 0.00178$$

$$\text{補正検量線 } C_t^0 = 2.103 E_t^0$$

を利用してえた計算値 (u) は 0.570mg となり13.2%の個人誤差または実験誤差による差を示した。未反応酸の定量比は、それぞれ0.75, 0.50, 0.0, となる筈であるが、測定値 (R) の結果は 0, 645; 0, 248; 0, 105, となり、反応初期に中和は所期量以上に中和されている。当量以上アルカリを加えても、その未応値は大きい変化なく、2当量も加えると、 1690cm^{-1} の吸収はわずかに増加の傾向さえ示した。ただし、この中和度1.以上の範囲に見られる小吸収は誤差以内とみるべきであろう。なお、 $u = 0.365 E_{\text{NC}}$, R の値は $((\text{COOH})/C_t) = (u) \times 0.158/C_t$ で計算した。

(2) ケイヒ酸の中和反応

ケイヒ酸の検量線、 $E_c = 3.83 C_c - 0.399$

$$\text{補正検量線, } C_c^0 = 0.365 E_c^0 + 0.00026$$

より計算した値は、ケイヒ酸 (u) は 0.407mg となり、実際に加えた量 0.363 とくらべ、8.9%の誤差を示した。これらの誤差は Base mixture の不同に起因することが多い。カルボキシル量は、 $R = (u) \times 0.303/C_c$ の値は一般に高く、 $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1当量の中和により、0.79, 0.63, 0.32の比を示した。この傾向は後述のアルカリ・リグニンと同じである。

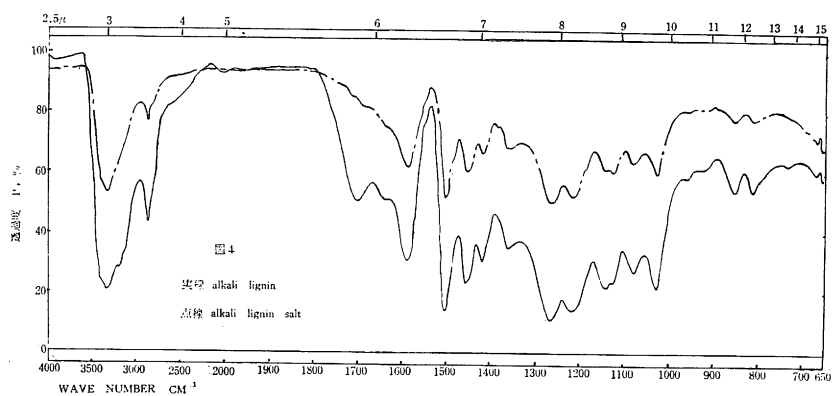
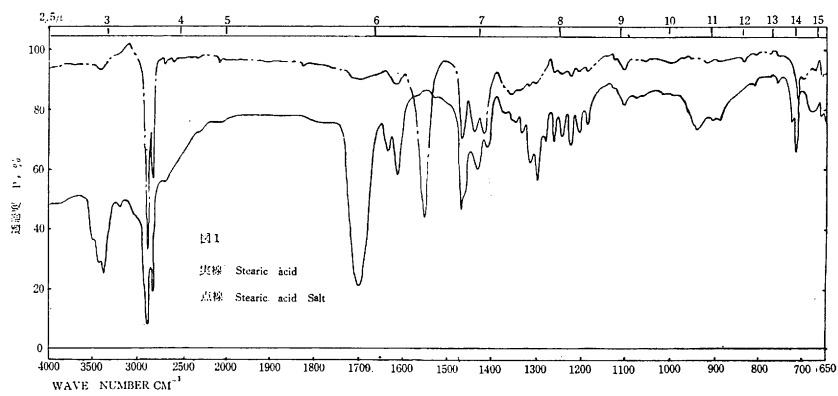
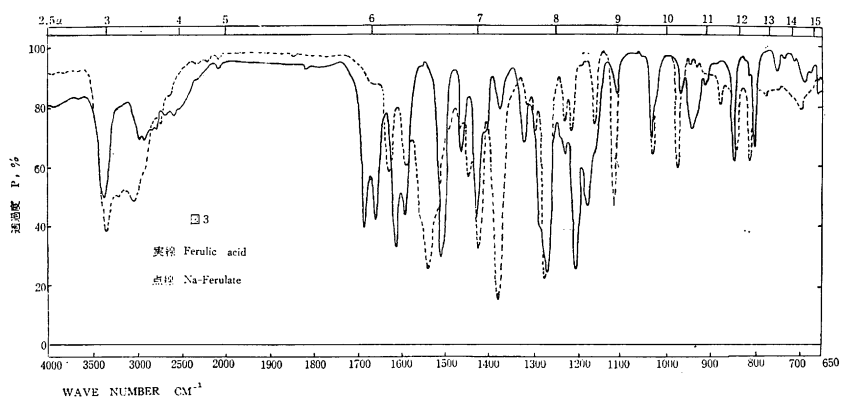
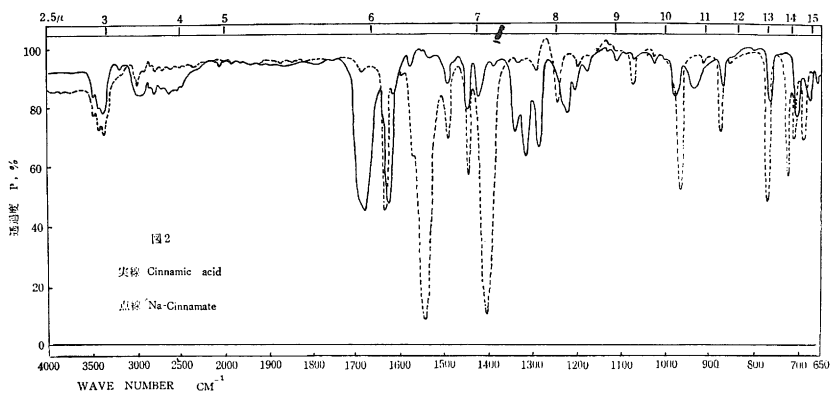


表 3. ステアリン酸の中和反応の追跡

$$E_t = 0.483C_t - 0.0178, \quad C_t = 2.103E_t^0 \text{ (mg) (補正)},$$

$$E_{Nt}^0 = (A_{Nt} - \alpha) / A_{Nt} - \alpha, \quad \alpha = BA_{NS}; \quad B = -0.0178$$

実験番号	Na-Stearate mg	C _t · Stearic acidに 換算値 mg	中和度	n. cm ⁻¹	A _{NS} (ν _{CNS})	A _{Nt}	E _{Nt} ⁰	未反応 ステアリン 酸 (u) mg	(COOH/C _t) 100 = ($\frac{(u) \times 0.158}{C_t}$) 100		備 考
									%	比	
1	—	0.502	0	1710	0.722 (2080)	0.189	0.271	0.570	179	1.000	$\frac{[\text{COOH}]}{[\text{Stearic acid}]}$ $= \frac{45.018}{284.43}$ $= 0.158$
2	0.516	0.506	¼	1720	0.718 (2080)	0.117	0.177	0.372	116	0.645	
3	0.528	0.511	½	1710	0.714 (2080)	0.036	0.067	0.144	44.5	0.248	
4	0.541	0.512	1	1700	0.753 (2075)	0.009	0.029	0.061	18.8	0.105	
5	0.507	0.435	¾	1690	0.735 (2075)	0.006	0.026	0.054	19.6	0.109	
6	0.510	0.433	2	1690	0.667 (2075)	0.012	0.035	0.074	27.0	0.150	

表 4. ケイヒ酸の中和反応の追跡

ケイヒ酸検量線, $E_c = 3.83C_c - 0.399$, 補正検量線, $C_c = 0.365E_c^0 + 0.00026$

補正吸光比 $E_{NC}^0 = (A_{NC} - \alpha) / (A_{NS} - \alpha)$, $\alpha = BA_{NS}$, $B = -0.399$

C_cはケイヒ酸ナトリウム塩をケイヒ酸に換算した値

nは Keyband の吸収波数, Nは中和の記号

実験番号	Na-cinnamate の量	C _c mg	中和度	n. cm ⁻¹	A _{NS} (CNS)	A _{NC}	E _{NC} ⁰	未反応 cinnamic acid (u) 0.365 E _{NC} ⁰	R = $\frac{(u) 30.3}{C_c}$		備 考
									%	比	
1	—	0.363	0	1700	0.271 (2075)	0.314	1.11	0.407	33.0	1.00	$\frac{[\text{COOH}]}{[\text{cinn. a.}]}$ $= 0.303$
2	0.361	0.363	¼	1695	0.424 (2070)	0.343	0.863	0.314	26.2	0.79	
3	0.359	0.327	½	1695	0.334 (2080)	0.138	0.598	0.219	20.2	0.63	
4	0.379	0.314	1	1698	0.405 (2075)	0.010	0.302	0.111	10.7	0.32	
5	0.392	0.304	¾	1690	0.699 (2080)	0.012	0.301	0.110	11.0	0.33	
6	0.367	0.256	2	1690	0.694 (2080)	0.009	0.293	0.107	12.6	0.38	

(3) フェルラ酸の中和反応の追跡

ケイヒの carboxyl 基に基づく吸収帯は 1700~1689で、当量まで長波側につれた。フェルラ酸の場合は、ベンゼン核に水酸基をもち、carboxyl 基にもとづく吸収帯の位置も 1690~1687を示めし、芳香族の ν_{C=O} の吸収帯位置 1690~1650の範囲にある。

フェルラ酸に用いた検量線は第1表に示す。カルボキシル基にもとづく吸収帯 1693~1678 cm⁻¹について得たもので、先報の実験によるものを利用した。すなわち

検量線の式, $E_F = 2.903C_F - 0.0852$

補正線の式, $C_F^0 = 0.376 E_F^0 - 0.0018$

未反応フェルラ酸の量 (u) mgは, $u = 0.376 E_F^0$ 式により,

未反応カルボキシル基の量 R(%)は $R = 8.72 E_{NF}^0 / C_F^0$ の式によって計算した。中和のカル試験によると、実験値、0.340mgのフェルラ酸量に対し、計算値は0.156にすぎず誤差は55%に遊した。この誤差は個人誤差としても、前例よりもはるかに大きく、今後検討を要する。いま、相対比をとると、中和度 ¼, ½, 1 に対して、0.5, 1, 0.26, 0.0と小さい値をとり、前の脂肪酸ステアリン酸と同じ傾向をしめし中和する。吸収強度の減衰がいちぢるしい。この点ではケイヒ酸およびリゲニンと異った傾向を示している。これがフェノール性水酸基の存在に

表 5. フェルラ酸の中和反応の追跡

検量線の式, $E_F = 2.903C_F - 0.0852$, 補正線, $C_F = 0.376 E_F^0 - 0.0018$

カルボキシル基量計算式, $R_F = 8.72 E_{NF}^0 / C_F (%)$

補正吸光比, $E_{NF}^0 = (A_{NF} - \alpha) / (A_{NS} - \alpha)$, $\alpha = BA_S$, $B = -0.0852$

C_F はフェルラ酸ナトリウム塩のフェルラ酸への換算値(mg), N は中和の記号

実験番号	Sodium ferulate mg	C_F mg	中和度	n cm^{-1}	A_{NS} (ν_{CNS})	A_{NF}	E_{NF}^0	未反応 フェルラ酸 (u), mg	R_F , (COOH)		備 考
									%	比	
1	—	0.340	0	1690	0.654 (2075)	0.232	0.405	0.156	10.6	1.00	フェルラ酸 中のCOOH 基は23.2%
2	0.365	0.357	¼	1688	0.667 (2070)	0.103	0.221	0.083	5.4	0.51	
3	0.353	0.335	½	1687	0.659 (2070)	0.021	0.108	0.041	2.8	0.26	
4	0.352	0.317	1	—	—	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
5	0.345	0.282	¾	—	—	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
6	0.365	0.274	2	—	—	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

表 6. アルカリ・リグニンの中和反応の追跡

アルカリ・リグニン検量線, $E_L = 0.1257C_L - 0.1159$

補正吸光比, $E_{NL}^0 = (A_{LN} - \alpha) / (A_{NS} - \alpha)$, $\alpha = BA_{NS}$, $B = -0.1159$

C_L はアルカリ・リグニン酸ナトリウム塩をリグニン酸に換算した値, N は中和の記号

実験番号	リグニン カルボン 酸塩 mg	C_N mg	n cm^{-1}	A_{NS} (ν_{CNS})	A_{NL}	E_{NL}^0	COOH 基量 $R = 8.72 E_{NL}^0 / C_L$		初め含まれていた COOH 基量, [mg mol], $= \frac{160.7 \times 1.63}{100 \times 45}$ (a)	加えた NaOH [mg mol] (b)	中和度 (b/a)
							% in lignin	比			
1	—	3.42	1700	0.454 (2080)	0.270	0.637	1.63	1.00	0.0585	—	—
2	3.41	3.41	1695	0.465 (2080)	0.207	0.503	1.31	0.80		0.01	0.17
3	3.82	3.81	1700	0.478 (2080)	0.222	0.516	1.18	0.72		0.02	0.34
4	3.62	3.60	1700	0.513 (2075)	0.108	0.292	0.92	0.56		0.04	0.68
5	2.80	2.78	1712	0.788 (2070)	0.022	0.168	0.52	0.32		0.06	1.02
6	2.84	2.81	1710	0.723 (2080)	0.011	0.157	0.47	0.29		0.08	1.36

もとづくかどうかは今後の問題である。

(4) アルカリ・リグニンの中和反応の追跡

新しく精製したアルカリ・リグニンの検量線を求めた結果, $E_L = 0.1257 C_L - 0.1159$

$B = -0.1159$, $\alpha = BA_{NS}$.

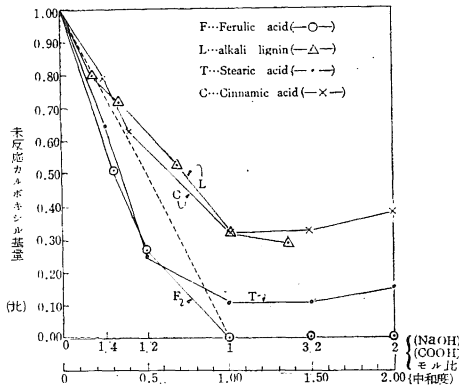
補正吸光比は

$E_{NL}^0 = (A_{NL} - \alpha) / (A_{NS} - \alpha)$ となり, これよりカルボキシル基の量, $R = 8.72 E_{NL}^0 / C_L$ を計算した. その結果, リグニン中に 1.63% のカルボキシル基の存在が

算出された. この値の誤差は少くとも 10% 前後に達するおそれをふくんでいる. しかし相対値は比較すると見られるので, その比をとると, カルボキシル基の含有量 1.63% より中和度を再計算した値, 17, 34, 68, 102% のとき, 未反応のカルボキシル基量の比は 0.80, 0.72, 0.56, 0.32 となり, ケイヒ酸とほぼ同様の中和経路をたどった. この意では, リグニンとケイヒ酸のカルボキシル基は同様な反応性を示している.

以上, 中和反応の追跡実験を一括して図示すると, 第 5 図をえる. 中和ののちの, 未反応カルボキシル基の残

5 図をえる。中和ののちの、未反応カルボキシル基の残留は、小吸収波の帰属の認定が困難であることを考え、今後改めて検討する。



IV 結 論

以上の実験結果より次の結論をえたとする。

- (1) 本報告において決定した赤外スペクトルによるカルボキシル基定量法によって、固体有機酸のカルボキシル基の化学反応を半定量的に追求することができた。
- (2) アルカリ・リグニンによって示された $1720\sim 1700\text{cm}^{-1}$ の吸収帯は中和反応の追跡によってカルボキシル基のカルボニル伸縮振動 $\nu_{\text{C=O}}$ に帰属することが証明された。
- (3) アルカリ・リグニン中のカルボキシル基は一部に脂肪系カルボキシル基に近い性質をも示したが、一方において、苛性ソーダによる中和反応により 1550cm^{-1} 附近へのシフト吸収帯を示さなかったことなど、低分子

のフェルラ酸とはかなり異った性質を示した。

(4) 赤外吸収スペクトルによって、フェノール基の中和反応はフェルラ酸の場合には 1200cm^{-1} の吸収帯の消失したことにより観察されたに拘らず、アルカリ・リグニンではこの現象を全く見るができなかった。

(5) 中和反応の追跡曲線によれば、ステアリン酸とケイヒ酸、フェルラ酸とアルカリ・リグニンとがそれぞれ同じ対度を示した。

(6) アルカリ・リグニンについては、そのカルボキシル基の結合状態、分子構造について引きつづき解明をすゝめねばならない。

本実験をすゝめるにあたり、熱心かつ誠実に測定にあたった本研究室学生、矢野輝人君とこれに協力された錦織勇君ならびに研究室各員に謝意を表します。

文 献

- (1) 福渡七郎：島根農大研報，14(A)：113-118，1965
- (2) 福渡七郎・雑賀宏昌：島根農大研報，14(A)：107-112，1965
- (3) 福渡七郎・錦織勇：島根農大研報，15(A-3)：1-8，1967
- (4) Hergert, H. L.: J. of Org. Chem. 25: 405, 1960
- (5) Sprague, J. W. and Campbell, J. E.; Anal. Chem. 29(2): 210-213, 1957
- (6) 田中誠之：赤外・ラマン分析，共立出版，昭40(1965)，p. 45-51
- (7) 卒業論文(1967)：矢野輝人

Summary

- (1) The chemical reactivity of the carboxyl groups of the solid organic acids could be traced comparative-quantitatively by the infrared spectrometric method.
- (2) The absorption bands of $1720\sim 1700\text{cm}^{-1}$ shown by the alkali-lignins was assigned to the carbonyl stretching vibrations of the carboxyl groups.
- (3) The carboxyl groups of alkali-lignin did not give the shift absorption band near 1550cm^{-1} , even when neutralized completely by sodium hydroxide solution.
- (4) The phenolic absorption bands near 1200cm^{-1} of ferulic acid was disappeared by the neutralization, but these phenomena could not be found in the spectrum of the alkali-lignins.
- (5) The tracing curves of the neutralization of these solid acids, stearic acid and ferulic acid, as well as, cinnamic acid and lignin carbonic acid were drawn on the similar lines in these experiments.