

# 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と反応性の追跡（第二報）

福 渡 七 郎<sup>※</sup>・錦 織<sup>※※</sup> 勇

Shichiro FUKUWATARI and Isamu NISHIKORI

## Reactivity of the Functional Groups in the Solid Organic Acids and the Alkali Lignins traced by the Infrared Spectrographic Method (Part II)

### 1. ま え が き

さきに報告した赤外分析定量法とこれを応用した固体有機酸のカルボキシル基の中和反応の追跡結果<sup>(1)</sup>をさらに確かめるために、 $\beta$ -アルカリ・リグニンについて、同様の実験を行なったので報告する。中和反応の追跡測定は前の実験に準じてケイヒ酸、フェルラ酸及び、 $\beta$ -アルカリリグニンについて行なった。後者は濃硫酸処理によって炭水化物の不純物は完全に除去しされている。

なお、新しい固体有機酸のモノマーとしてバニリン酸およびヒドロケイヒ酸に関する若干の知見を併せて報告しておく。

### 2. 試 料 と 薬 品

#### 2-a バニリン酸, Vanillic acid

$\text{CH}_3(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{-COOH}$ , Mol. wt. 168, 14,  
M. P. 207°C. 市販の純品を用いた。

#### 2-b ヒドロケイヒ酸, Hydrocinnamic acid

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-COOH}$ , Mol. wt. 150, 17, M. P.  
48.6°C. 市販の純品を用いた。

#### 2-c $\beta$ -アルカリ・リグニンカルボン酸の単離

原料の植物体よりリグニンを分離し、十分に精製して一定の条件の下にアルカリで溶解せしめ、その溶液を酸性 pH. 3 にして沈澱してくる部分を著者らは $\beta$ -アルカリ・リグニンと名づけた。<sup>(2)(3)</sup>

そのうち、赤外分光分析によって定量的実験を行なった結果、 $\beta$ -リグニンはカルボキシル基をもち、正しくは

$\beta$ -アルカリ・リグニンカルボン酸,  $\beta$ -Alkali-lignin carboxylic acid) と名づけるべきものであることを明らかにした。以下に先報<sup>(2)</sup>に準じて行なった単離、調製法をのべる。

#### 2-c-1 原料ソーダリグニンの調製

用いた樹種はアカマツ, *Pinus densiflora* Sieb. et Zucc. にて松江産の中庸木より本研究室法によってチップを作製した。蒸解条件は有効アルカリ濃度,  $\text{Na}_2\text{O}$ . 60.17 g/l (1N 蓼酸にて標定), アルカリ量は絶乾チップ 350g に対し 21%, 主蒸解温度  $165 \pm 2^\circ\text{C}$ , 2 時間。容器は 2 l のビーカーを用い時計ガラスのフタをして、オートクレーブ中においた。この方法で蒸解前後におけるビーカー中の水量の変化はなかった。ソーダリグニンの単離法は、まず布で濾過した黒液を 1N  $\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  をもちいて pH 3 とし恒温にて加熱 ( $55^\circ\text{C}$ , 16hr) したのち、傾斜分離し、下層の沈澱部を遠心分離 (4,000 rpm) した。これに 5 倍量の pH 3 硫酸液を加え、攪拌 30 分間、上法の如く恒温加熱 4 hr のち遠心分離し、えたるソーダリグニンの精製をいま一度くりかえしたのち、ただちに次の行程にうつした。収量は粗リグニンペースト 560g, 精製ペースト 240g である。

#### 2-c-2 硫酸ソーダ・リグニンの調製

上法によりえたるソーダリグニンから不純物の炭水化物をのぞき精製して、中間物として硫酸ソーダリグニンをうるため、ただちに 72%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を絶乾ソーダリグニン, 20g の 20 倍量, 400cc ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  として 288g) だけ加え,  $30^\circ\text{C}$  の恒温水槽の中にて 60 分間処理し, 主加水分解を終えたのち,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 20% 以下になるようにうすめ, 逆流冷却しつつ  $100^\circ\text{C}$ , 20' のあいだ後加水分解し, グラスフィルター 17 G 3 にて濾過した。残渣に 10 倍量 (重量) の水を加え,  $55 \pm 2^\circ\text{C}$  にて 30' 攪拌し,

※ 生物化学研究室

※※ 元生物化学研究室,

註: 本研究は昭和 43 年 (1968) 4 月, 京都における日本木村学会で発表された。またこの報告はリグニンの単離及び反応性に関する研究の第 8 報にあたる。

遠沈 (4500 rpm 15') した。この方法を6回くりかえして、液の pH が一定となり、硫酸および不純物が完全にのぞかれたことを認めたのち、55±2°C、16 hr の低温乾燥をして、硫酸ソーダリグニン、Sulphuric soda lignin をえた。その含有水分は平均 3.0% であった。

また、その収量は次の如くである。

- (a) ソーダリグニン試料…………… 20 g (絶乾)
- (b) 硫酸ソーダリグニン収量…… 18.9g (絶乾)  
     収率                            95%

つまり、ソーダリグニンは強硫酸によってほぼ完全に凝縮または縮合する。

2-c-3 β-アルカリリグニンカルボン酸の調製

酸リグニンをアルカリ溶解し、α- および β-リグニンを調製する先報<sup>(3)(4)</sup>の方法にしたがい硫酸ソーダリグニンより β-リグニンを調製した。

実際に行なった実験条件は、まず 20cc アンプールに入れた硫酸ソーダリグニン約 2.4g (風乾) に上法と同じ濃度の NaOH 溶液を加えて封管した。よく振って浸透せしめたのち、オートクレーブ中にて 165°C、2 hr 主蒸解したのちガラスフィルターにて濾過し、残渣の方の α-リグニンをくりかえて十分に水洗し、精製し定量した。

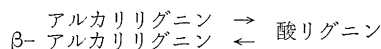
次に、濾液の方は pH メーターをもちい 1NHCl にて pH 3 とし放置したのち遠沈 (4,500r.p.m, 15') し分離した粗 β-リグニンに 5 倍量の pH 3 の HCl 溶液を加え、攪拌ののち上法の如くふたたび遠沈した。この稀酸洗滌を 4 回くりかえしたのち蒸溜水による遠沈洗滌を 2 回くりかえした。水精製法についてはなお工夫の余地がある。最後の乾燥は真空デシケーター (約 20mmHg, シリカゲル) 内にて 48 時間行なった。その際の乾燥速度曲線を求めたところ、約 15 時間にて恒量に達し、β-リグニンの含有水分は約 5% であった。

表 1 α-β-アルカリリグニンカルボン酸の単離 (封管アンプール, 20cc. Na<sub>2</sub>O 量は) 試料の 20%, 濃度 60g/l

実験 番号	硫酸ソーダ・リ グニン		アルカリ 添加量 cc.	α-リグ ニン %	β-リグ ニン %	β'-リ グニン %
	風 乾 g	絶 乾 g				
I	2.340	2.269	9.76	0.35	44.06	12.29
II	2.790	2.707	11.64	8.95	44.34	14.78
III	2.419	2.346	10.09	3.51	46.81	15.34
平均				4.27	45.07	14.14

次に、上法の水精製における遠心分離の際にえられる上澄液はこれを高速遠沈 (12,000 r.p.m, 15') すると、再び沈澱物がえられる。この小粒子フラクションを一応 β'-リグニンと名づけた。

以上、α-リグニン、β-リグニン、β'-リグニンの収量は次表の如く、硫酸ソーダリグニンに対し、それぞれ 4.3%、45%、14% であり、β,β'-リグニン合計は 59% であった。この結果によると、アルカリリグニンの酸による縮合とアルカリによる再溶液とは大半は可逆的に行なわれるが、酸リグニンよりえられる β-リグニンは同一でなく、加水分解されて小分子化している。これに β-アルカリリグニンの名が与える。それを図示すれば、



の形となる。

この β-アルカリリグニンは後述の通り、中和反応の追跡測定によってカルボキシル基をふくむ固体酸であることが明らかになったので、これを β-アルカリリグニンカルボン酸 (β-Alkali-lignin carboxylic acid) とよぶ。略して単に β-アルカリリグニン酸、β-アルカリリグニン、β-リグニンとよぶこともある。

2-d ケイヒ酸、フェルラ酸、チオシアン酸カリ

中和反応の追跡測定に用いたモノマー、ケイヒ酸、フェルラ酸、内部標準剤として用いたチオシアン酸カリは何れも市販の純薬品 (特級) を使用したが、何れもあらかじめよく低温乾燥し、保持するを要する。

3. 固体有機酸の中和

中和は、前報<sup>(1)</sup>におけると同様の方法で行なわれた。すなわち、モデル物質については、分子構造より、β-リグニン酸については、IR 定量用の検量線よりカルボキシル量 [COOH] を算出し、その 1 モルに対して [NaOH] を 3/4, 3/2, 3/4, 3/2, 3/4 モル比を加えて、よく浸透中和させたのち、上述と同じ最もおだやかな条件にて乾燥し、

IR 測定用の試料とした。等モル以上を加えた理由は固体有機酸のもつ他の酸基、フェノール基の存在を考慮したものである。

ケイヒ酸及びフェルラ酸の両モデル化合物の中和については前報と変わったところはない。

β-リグニン酸については、後にのべる検量線またはその式によって計算したところより、3.63% のカルボキシル基をもつとして、アルカリ量を計算して中和した。

中和反応の条件はすべて統一し、30±1°C 60分

のあいだ恒温水槽中の小フラスコ中にて行なった。  
中和実験の結果を表示すると表2の通りである。

#### 4. モデル固体有機酸およびβリグニン酸のIRスペクトルによる定量

上記の如く中和された固体有機酸の中和度 Degree of Neutralization, (D.N.) を測定し、中和反応を追跡測定するため、赤外スペクトル法により未反応カルボキシル基を定量した。定量の方法はすべて先報<sup>(1)</sup>の通りである。使用した測定機も同じくEPI-S2日立製分光分析機による。リグニン酸のモデル酸として、ケイヒ酸、フェラル酸のほかに、さらにバニリン酸およびヒドロケイヒ酸の検量線を求めた。前者はフェラル酸と比較し側鎖の長さについて、後者についてはケイヒ酸と比較してカルボキシル基に隣接する共役二重結合飽和の影響を見るためである。これらの検量線に関する測定数値表は表3～5の如く、その線図形は図1～3の通りである。

##### 4-a ケイヒ酸およびフェラル酸の検量線

両者の検量線は先報<sup>(1)</sup>に報告された結果をそのまま用いた。

ケイヒ酸 (trans-Cinnamic acid.) の検量線の

$$\text{実測式は, } E_c = 3.15 C_c - 0.2$$

$$C_c = 0.317 E_c + 0.0635$$

$$\text{補正式は, } E_c^0 = 2.553 C_c^0 + 0.015$$

$$C_c^0 = 0.392 E_c - 0.0059$$

フェラル酸, Ferulic acid, (F.) の検量線の

$$\text{実測値は, } E_F = 2.903 C_F - 0.0852$$

$$C_F = 0.344 E_F + 0.0293$$

$$\text{補正式は, } E_F^0 = 2.66 E_F + 0.005$$

$$C_F^0 = 0.376 E_F^0 - 0.0018$$

##### 4-b バニリン酸の検量線

供試品は市販の純品 (E.P.) を用いた。試料の基剤に対する濃度は 9.97%, ペレットに対する濃度  $C_F$  を 0.026% より 0.152% まで変化した。ペレット重量は 199.65~200.12mg の範囲にあり、0.5% 以下の誤差のうちに作制することができた。基剤は前報に従いよく混合して 4 gr を調製した。

バニリン酸 (Vanillic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid, Mol. wt. 168.14, M.P. 207°C) のIRスペクトルの波数領域、4000~650 $\text{cm}^{-1}$ のうちに見られる主たる吸収帯15について、内部標準剤 KCNS を加えたときと加えないときの波数  $\Delta\nu$  は平均  $-0.86\text{cm}^{-1}$  にすぎなかった。従ってその影響は吸収位置については無視しうるのであろう。実験でえた検量線の

$$\text{実測式は, } E_V = 6.96 C_V - 0.3602$$

$$C_V = 0.1437 E_V + 0.5175$$

$$\text{補正式は, } E_V^0 = 5.115 C_V^0 + 0.0002$$

$$C_V^0 = 0.196 E_V^0 - 0.00003$$

フェラル酸と比較すると、比例係数値は相当の差を示した。

表2 中和実験  
(中和後の乾燥方法は真空デシケーター (シリカゲル) 中に 48hr)

実験番号	試料 NaOH 規定液の添加				中和反応条件	
	名	供試量 (mg mol)	濃度	添加量 ml		NaOH / COOH モル比
1 2 3 4 5 6	ケイヒ酸	37mg 0.25mol	0.500 N	0.00 0.125 0.250 0.500 0.750 1.000	0 3/4 3/2 3/1 3/2 3/1	30°C ± 1 60分
1 2 3 4 5 6	フェラル酸	49.5mg 0.25mol	0.500 N	0.00 0.125 0.250 0.500 0.750 1.000	0 3/4 3/2 3/1 3/2 3/1	30°C ± 1 60分
1 2 3 4 5 6	β・アルカリリグニンカルボン酸	62mg 0.05mol	0.050 N	0.00 0.25 0.50 1.00 1.50 2.00	0 3/4 3/2 3/1 3/2 3/1	30°C ± 1 60分

4-c ヒドロケイヒ酸の検量線

用いた試料は、市販の純品 (G. R.) で、基剤は 4 gr を用意し、ペレット中の試料の濃度は 9.9% であった。ペレット重量は 199.93~200.09mg で、誤差は 0.05% の正確さであった。内部標準剤 KCNS 添加のカギ吸収帯に及ぼす相互影響は、KCNS 吸収帯は濃度平均-8.5 cm<sup>-1</sup>、ヒドロケイヒ酸の吸収帯は濃度平均+ 6.3cm<sup>-1</sup> で若干の影響が見られた。前者は影響が一定しておるが、ヒドロケイヒ酸の方は、高濃度側で多くの偏差 (+20

cm<sup>-1</sup>) が見られた。

得られた検量線は S 字状を示し、中央の直線部だけが定量に応用できる。

ヒドロケイヒ酸 (Hydrocinnamic acid, β-phenyl-propionic acid, M. W. 150.18, M. P. 48.5°C) の検量線の

実測式は、 $E_H = 3.96 C_H - 0.4297$

$C_H = 0.2525 E_H + 0.1085$

補正式は、 $E_H^0 = 2.806 C_H^0 - 0.0081$

表3 パニリン酸 (V) の濃度 (C<sub>V</sub>) と赤外吸収比 (E<sub>V</sub>) および検量線式 (KBr-KSCN法, ベースライン法, ペレット重量 199.65~200.12mg)

Chart No.	C <sub>V</sub> mg	CO <sub>2</sub> H 基 (C×26.79) 10 <sup>-2</sup> mg	ガキ吸収帯波数 νcm <sup>-1</sup> (補正)	KCNS 吸収帯波数 νcm <sup>-1</sup> (補正)	P <sub>Sb</sub>	P <sub>S</sub>	P <sub>Vb</sub>	P <sub>V</sub>	E = A <sub>F</sub> /A <sub>S</sub>	備考
6701	0.052	1.39	1673	2090	84.9	42.0	80.4	74.0	0.118	(1) パニリン酸の分子量, 168.14に対するカルボキシル基の分子量=45.02の比を26.8%とした。
6702	0.111	2.99	1691	2100	93.3	46.9	95.0	71.0	0.423	
6703	0.132	3.53	1691	2110	95.9	51.0	92.3	64.2	0.575	
6704	0.145	3.87	1691	2110	93.0	48.6	86.4	55.9	0.671	
6705	0.189	5.07	1688	2100	97.2	49.0	87.6	51.0	0.790	
6706	0.195	5.23	1684	2090	94.0	49.4	84.8	42.9	1.059	
6707	0.221	5.93	1688	2110	94.4	46.5	84.0	38.8	1.091	
6708*	0.272	7.29	1680	2100	91.8	46.8	81.1	29.8	1.486	
6709	0.304	8.15	1684	2100	92.3	50.0	81.9	26.6	1.834	

検量線式:  $E_V = 6.96C_V - 0.3602$

$C_V = 0.1437E_V + 0.5175$

補正検量線式:  $E_V^0 = 5.115C_V^0 + 0.0002$

$C_V^0 = 0.196E_V^0 - 0.0003$

表4 ヒドロケイヒ酸の濃度 C<sub>H</sub> と赤外吸収比 (E<sub>H</sub>) (KBr-KSCN法, ベースライン法, ペレット重量, 199.93~200.09mg)

Chart No.	C <sub>H</sub> mg	CO <sub>2</sub> H 基 (C×29.98) 10 <sup>-2</sup> mg	ガキ吸収帯波数 νcm <sup>-1</sup> (補正)	KCNS 吸収帯波数 νcm <sup>-1</sup> (補正)	赤 外 透 過 度 (%)				E <sub>H</sub> = A <sub>F</sub> /A <sub>S</sub>	備考
					P <sub>Sb</sub>	P <sub>S</sub>	P <sub>Hb</sub>	P <sub>H</sub>		
6710	0.048	1.44	1701	2114	94.8	30.0	93.5	91.0	0.024	(1) *は、相手の化合物を加えない場合の吸収波数。 (2) ヒドロケイヒ酸分子量 150.18 に対する、カルボキシル基 45.02 の比を 29.98 % とした。
6711	0.109	3.26	1703	2114	88.1	33.8	90.5	86.1	0.052	
6712	0.125	3.74	1698	2114	100.7	33.9	95.7	87.6	0.081	
6713	0.149	4.46	1697	2114	93.2	36.0	91.9	82.1	0.117	
6714	0.164	4.91	1695	2114	86.2	29.2	85.5	69.3	0.194	
6715	0.193	5.78	1693	2114	98.4	38.1	91.1	67.5	0.316	
6716	0.227	6.80	1727	2124	96.3	34.6	87.0	53.4	0.477	
6717	0.256	7.67	1726	2109	99.1	37.8	87.6	49.5	0.592	
6718	0.302	9.04	1717	2114	99.5	38.8	86.9	46.0	0.675	
			1700*	2124*						

検量線式:  $E_H = 3.96C_H - 0.4297$  ;  $C_H = 0.2525 E_H + 0.1085$

補正検量線式:  $E_H^0 = 2.806C_H^0 - 0.0081$  ;  $C_H^0 = 0.356 E_H^0 + 0.0029$

表5  $\beta$ -アルカリリグニンカルボン酸の濃度と赤外吸収比  
(KBr-KSCN法, ベースライン法, ペレット重量, 199.93~200.09mg)

Chart No.	$C_{\beta}$ mg	カギ吸収帯波 $\nu_{cm^{-1}}$	赤外透過度 (%)				$E_{\beta} = A_{\beta}/A_s$	備考
			$P_{Sb}$	$P_s$	$P_{Lb}$	$P_L$		
6800	0.72	1705	99.3	48.6	87.5	80.3	0.120	β-リグニン中のカルボキシル量を、先報の定量法により計算した値は、3.63%となる。
6801	1.14	1709	92.3	47.2	76.0	59.7	0.360	
6802	1.19	1707	92.6	47.0	73.0	54.0	0.445	
6803	1.46	1710	92.1	46.5	69.4	46.0	0.602	
6804	1.93	1711	86.5	43.8	65.3	41.4	0.670	
6805	2.26	1704	83.8	42.4	58.7	31.0	0.937	
6806	2.46	1710	83.3	40.9	56.5	28.6	0.957	
6807	2.96	1708	77.9	39.9	52.8	23.5	1.210	
6808	3.45	1707	75.0	38.0	48.7	18.8	1.400	
6809	4.10	1705	71.6	36.7	40.0	10.2	2.045	

検量線式： $E_{\beta} = 0.4974 C_{\beta} - 0.2015$  ;  $C_{\beta} = 2.0105 E_{\beta} + 0.4051$

補正検量線式： $E_{\beta}^{\circ} = 0.4130 C_{\beta}^{\circ} - 0.0030$  ;  $C_{\beta}^{\circ} = 2.4213 E_{\beta}^{\circ} - 0.0073$

$$C_H^{\circ} = 0.356 E_H^{\circ} + 0.0029$$

である。補正式の比例係数  $1/K$  の値は、ケイヒ酸やフェルラ酸 0.375 と近い 0.356 を示し、共役二重結合の影響は軽少である。

4-d β-アルカリ・リグニン・カルボン酸の検量線

アルカリ・リグニン酸について先報<sup>(1)</sup>で行なったと同様の方法で行なった。この場合も基剤は 4 gr を用意した。得られた検量線の

実測式は、 $E_{\beta} = 0.4974 C_{\beta} - 0.2015$

$$C_{\beta} = 2.0105 E_{\beta} + 0.4051$$

補正式は、 $E_{\beta}^{\circ} = 0.4130 C_{\beta}^{\circ} + 0.0030$

$$C_{\beta}^{\circ} = 2.4213 E_{\beta}^{\circ} - 0.0073$$

この補正式の比例係数  $K_{\beta}^{\circ}$  の値は、先報で示したアルカリ・リグニンのそれが 0.1068, 0.1125 であったのに対してかなり高く、0.413 の値を示した。

この β-リグニンカルボン酸はこれを構成するモノマー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と、計算式(先報)<sup>(1)</sup>に従って含有するカルボキシル基量,  $R$  [%] を計算することができる。

図1

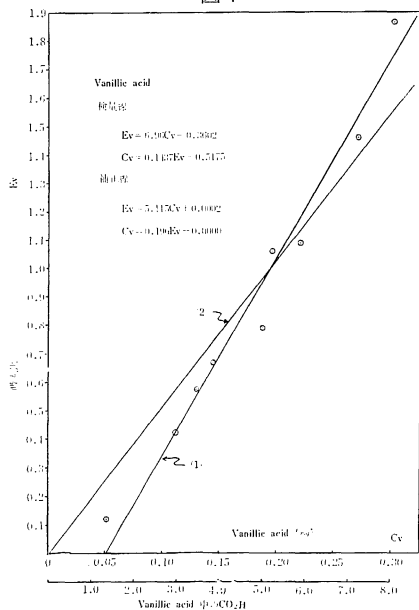
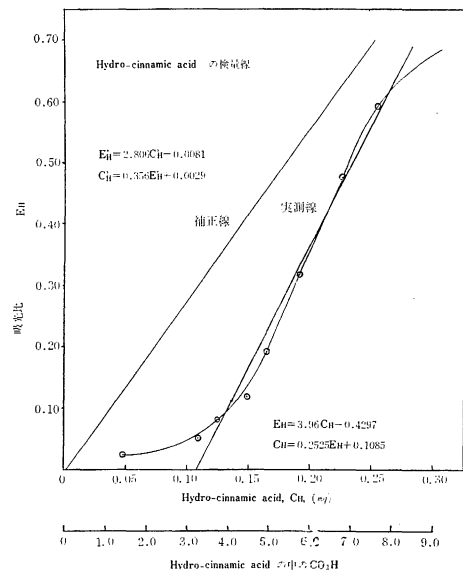


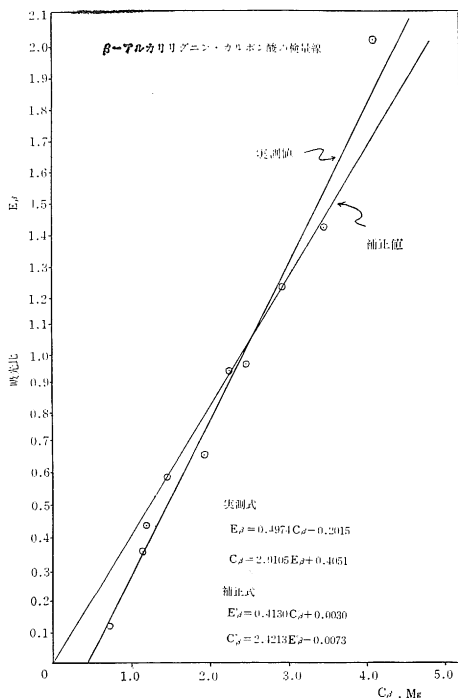
図2



$$R = 8.72 \times K\beta = 3.60 (\%)$$

この値から、この  $\beta$ -アルカリ・リグニンのカルボキシル基量は、これに相当するアルカリ・リグニンにくらべ、フェノールプロパン基あたり数倍に増加したものと見られる。

図3



### 5. 赤外吸収スペクトルによる固体酸カルボキシル基の中和反応の追跡測定

上記にえた IR 検量線の数値を用いて、先報と同方法でモデル固体酸および  $\beta$ -アルカリ・リグニン酸の中和

反応を追跡測定した結果は表6, 7, 8の通りである。

#### 5-a カギ吸収帯のシフト波についての定性的考察

ケイヒ酸およびフェルラ酸の場合、1690~1700 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収帯が図4, 5の示すごとく、中和によって完全に消失し、イオン化したカルボニルにもとづくと考えられる1550 $\text{cm}^{-1}$ および1400 $\text{cm}^{-1}$ 付近に強いシフト波があらわれた。これに対して $\beta$ -アルカリ・リグニン酸の場合は1715 $\text{cm}^{-1}$ はほぼ完全に消失するけれども、1550 $\text{cm}^{-1}$ 付近にシフト波の見られなかったことは前報のアルカリ・リグニンのときと同じであった。しかし1600 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収帯の幅は大きく増大し、1400 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収強度の増大がみとめられた。これによってカルボキシル基の吸収帯は1600 $\text{cm}^{-1}$ 付近にシフトして重なり合ったものと見られる。そしてモノマーのシフト波よりも短波長側に移行したとすると、その理由を今後新しい実験によって解決しなければならない。その一つとして分子量との関係を明らかにする必要があると思う。

また、この  $\beta$ -アルカリ・リグニンの場合も、アルカリ・リグニンのときと同じように吸収帯1200 $\text{cm}^{-1}$ 付近は中和比が1の場合にさえ、ほとんど変化はみられなかった。

要するに、 $\beta$ -アルカリ・リグニンの1715 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収はカルボキシル基にもとづくものであり、 $\beta$ -アルカリ・リグニンもまたリグニン・カルボン酸であることが確認された。そして  $\beta$ -アルカリ・リグニンの場合はそのシフト波の存在が認められた。

#### 5-b 吸収強度よりの定量的考察

カルボキシル基にもとづく定量的に認められた1710 $\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の強度は、中和反応のすすむにしたが

表6 ケイヒ酸の中和反応の追跡測定

中和比はカルボキシル基 COOH に加えたアルカリ NaOH のモル比  
中和率は追跡実験によってケイヒ酸の中和した割合

実験番号	中和比	試料			吸光比 E <sub>CN</sub>	未反応カルボキシル基量			中和率 %	吸収波数 $\nu \text{cm}^{-1}$
		中和物 (ペレット中) mg	ケイヒ酸基 含有量 (ケイヒ酸として) C <sub>6</sub> mg (計)	カルボキシル 基含有量 COOH mg (計)		測定値 mg	未反応率 %	比		
1	—	0.297	0.297	0.0903	1.046	0.1232	136.4	1.00	0	1690
2	1/4	0.256	0.247	0.0750	0.675	0.0842	112.4	0.82	18	1709
3	1/2	0.197	0.183	0.0557	0.304	0.0486	87.3	0.64	36	1705
4	3/4	0.192	0.167	0.0508	0.023	0.0215	42.3	0.31	69	—
5	1	0.208	0.162	0.0493	0.016	0.0208	42.2	0.31	69	—
6	1/2	0.206	0.142	0.0442	0.039	0.0231	52.3	0.38	62	—

表7 フェルラ酸の中和反応の追跡測定  
(中和比はカルボキシル基〔COOH〕に加えたアルカリ〔NaOH〕のモル比.)  
(中和率は追跡実験によってフェルラ酸の中和した割合.)

実験 番号	中和比	試料			吸光比 $E_{\text{NF}}$	未反応カルボキシル基量			中和率 %	カギ吸収 帯波数 $\nu\text{cm}^{-1}$
		中和物 (ペレット中) mg	フェルラ酸 基含有量 (フェルラ酸とし て) $C_{\text{F}}$ mg(計)	カルボキシ ル基含有量 (COOH) mg(計)		測定値 mg	未反応率 %	比		
1	—	0.2938	0.2938	0.0682	0.639	0.0577	84.6	1.00	0	1705, 1680
2	$\frac{3}{4}$	0.2972	0.2890	0.0671	0.321	0.0324	48.3	0.57	43	1699, 1670
3	$\frac{3}{2}$	0.3042	0.2938	0.0682	0.053	0.0110	16.1	0.19	81	1700, 1679
4	$\frac{3}{1}$	0.3048	0.2738	0.0635	0	0	0	0	100	—
5	$\frac{3}{2}$	0.3098	0.2547	0.0591	0	0	0	0	100	—
6	$\frac{3}{1}$	0.3035	0.2300	0.0534	0	0	0	0	100	—

表8  $\beta$ -アルカリ・リグニン・カルボン酸の中和反応の追跡測定  
( $\beta$ -アルカリリグニンカルボン酸のカルボキシル基の含有量は、検量線に  
よる計算値3.63%を用いて計算した.)

実験 番号	中和比	試料			吸光比 $E_{\beta\text{N}}$	未反応カルボキシル基量			中和率 %	カギ吸収 帯波数 $\nu\text{cm}^{-1}$
		中和物 (ペレット中) mg	$\beta$ -リグニン 酸としての 含有量 $C_{\beta}$ mg(計)	カルボキシ ル含有量 (COOH) mg(計)		測定値 mg	未反応率 %	比		
1	—	2.26	2.26	0.0820	0.937	0.0817	99.6	1.00	0	1717
2	$\frac{3}{4}$	2.02	2.004	0.0814	0.747	0.0651	79.9	0.80	20	1710
3	$\frac{3}{2}$	1.88	1.850	0.0722	0.458	0.0399	55.2	0.55	45	1715
4	$\frac{3}{1}$	2.05	1.982	0.0651	0.210	0.0183	28.1	0.28	72	—
5	$\frac{3}{2}$	1.90	1.812	0.0657	0.111	0.010 ※	14.7	0.15	85	—
6	$\frac{3}{1}$	2.08	1.950	0.0708	0.015	0.015 ※	21.1	0.21	79	—

い、中和比に比例して定量的に減衰していくことは上表および図7, 8に示す通りである。

$\beta$ -アルカリ・リグニンの示した中和曲線も前報のアルカリ・リグニンと殆んど同じ結果を示したので、この中和曲線つまり反応性は含有するカルボキシル基の量のみに関係しないこと、そしてむしろ、その分子構造にも影響されるであろうと推察される。かつ、 $\beta$ -アルカリ・リグニン酸もケイヒ酸と同様の反応性を示し、フェルラ酸は両者と異なることを示した。

ケイヒ酸はその構造式より、後者はIRスペクトル法による定量数値より算出しているけれども、両者はほぼ同じ線上に沿って直線的に中和された。しかし常に中和されない吸収部分を残す。

しかし、当量比における中和点( $\frac{3}{1}$ )の付近のわずか

な吸収強度の変化は、さらに精度の高い測定を試みる必要があり、今後の解明を期待せねばならない。

結論として、定性的にも定量的にも、 $\beta$ -アルカリ・リグニンの $1715\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収がカルボキシル基にもとづくことをこれらの追跡実験によって一層明らかに認めることができた。

## 6. 摘 要

- (1) 赤外分析法による固体有機酸の官能基に関する実験測定をつづけた。
- (2) リグニン酸に関するモノマー化合物として新たにバニリン酸およびヒドロケイヒ酸の赤外吸収についての測定結果を報告した。
- (3)  $\beta$ -アルカリ・リグニンの $1710\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収帯

図4

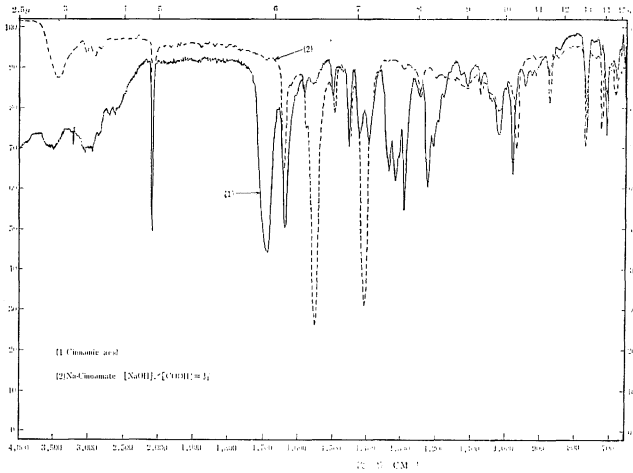


図5

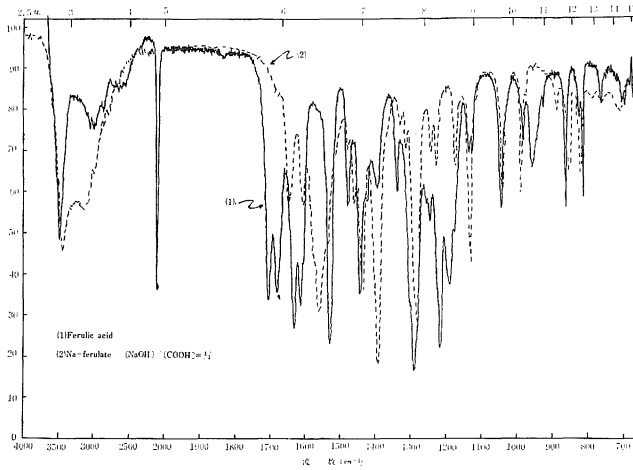
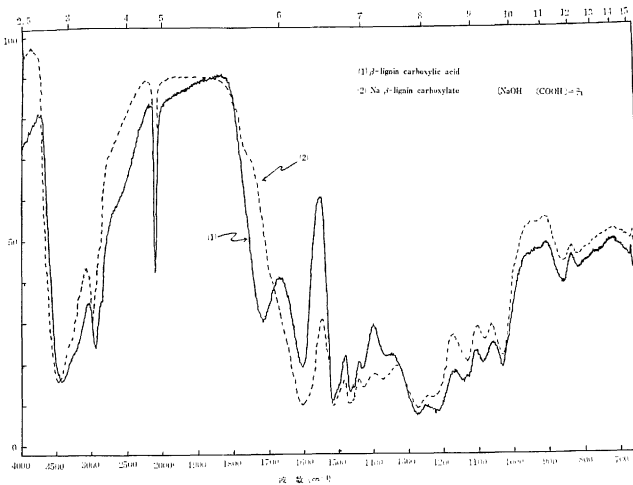


図6



が中和反応によって示すシフト波および吸収強度の変化を定性的、定量的に考察した結果、この吸収は主としてカルボキシル基によることが明確となった。

- (4)  $\beta$ -アルカリリグニンカルボン酸の中和は、赤外吸収スペクトルのシフト波に関し、アルカリ・リグニンよりもより明確な知見を与えた。
- (5)  $\beta$ -アルカリリグニンカルボン酸の中和曲線はケヒ酸とはほぼ一致するが、フェルラ酸とは異なることを示した。この傾向は前報<sup>(1)</sup>に報告したアルカリ・リグニン・カルボン酸と全く同じ結果を与えた。

本研究をすすめるに当たり、 $\beta$ -アルカリ・リグニンに関する諸実験のため、江原和彦、瀬崎一敏、錦織淳三、西村薫の諸君より多くの協力を得た。ここに謝意を表します。

### 引用文献

1. 福渡七郎：島根大農研報， 1：124～134， 1967
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：島根農大研報 14 (A)：113～118， 1965



図7

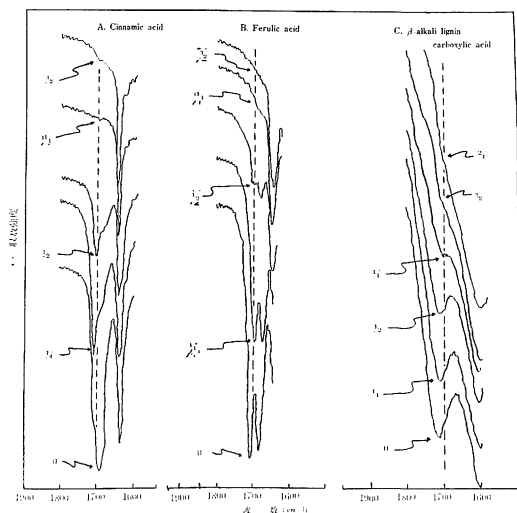
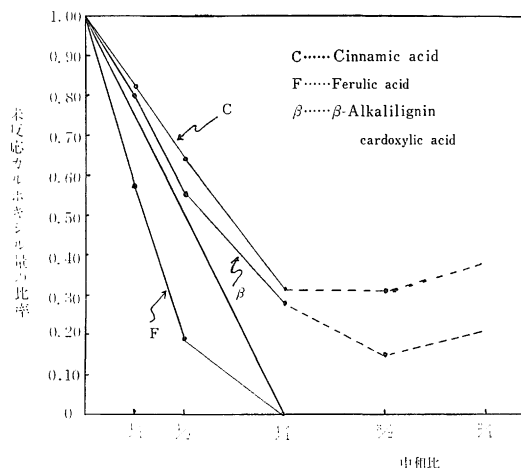


図8



### Summary

The researches on the reactivity of the functional groups of several solid organic acids has been continued.

(1) As the monomers of the lignin carboxylic acids, the vanillic acid and the hydrocinnamic acid were investigated by the infra-red spectrometric method.

(2) The shift waves and intensity decrements of the absorption bands of  $\beta$ -alkali lignin near  $1710\text{ cm}^{-1}$ , when neutralized with sodium hydroxide solution, were qualitatively and quantitatively considered comparing with those of the cinnamic acid and the ferulic acid. Then it was confirmed that these absorption bands showed the existence of the carboxylic acids contained in these lignins.

(3) The neutralizations of the  $\beta$ -alkali lignin carboxylic acids gave more informations concerning the IR spectra than those of the alkali lignin reported previously.

(4) The curves of the neutralization of the  $\beta$ -alkali lignin was matched with that of the cinnamic acid, but not with the ferulic acid. These tendencies were quite same with the results of the alkali lignins reported in the previous paper(1).