

# 赤外吸収スペクトルによる酸リグニンの

## アルカリ可溶化機構の検討\*

福 渡 七 郎

Sichiro FUKUWATARI

### Infrared Spectra of the Soluble Part of the Strong Acid Lignin dissolved by the Alkaline Solution.

酸リグニンは一般に溶解度が著しく低く、殆ど<sup>(5)</sup>の有機溶剤にとけないと認められているが、工業濃硫酸リグニンは前報の如く、一定の条件の下にアルカリに溶解することが明らかになった。このように酸リグニンがアルカリ溶解する場合に、リグニンに何らかの構造上の変化が生じたと予想されるので、両者の赤外吸収スペクトルをとり、その吸収帯の変化を調べたところ、最も著しい変化は、吸収帯 $1710\text{ cm}^{-1}$ にあらわれた。つまり、アルカリ可溶部の $\beta$ フラクションはカルボキシル基をもつことが認められた。これをアルカリリグニンのスペクトルと比較すると、 $1120\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯以外は、殆ど同様のスペクトルを示めた。従ってリグニンの構造はその調製の行程によって変化し、かつ定まることも確認された。以下、実験ならびにその結果についてのべる。

#### 1. 試料

- (1) 工業濃硫酸リグニン：針葉樹鋸屑を原料として工場より生産された粗製のままのもの (L I) と完全に水精製したもの (L II)，詳細は前報参照。
- (2)  $\alpha$ -フラクション ( $\alpha$ -リグニン)：濃度 NaOH 60 g/l, Na<sub>2</sub>O 0.2 g/Lig. g だけのアルカリ量を加え $165\sim 170^\circ\text{C}$ , 2 hr で処理し、アルカリにとけなかった約半量に達する部分。
- (3)  $\beta$ -フラクション ( $\beta$ -リグニン)：前報に述べた如く、上記処理により可溶化した部分を稀硫酸 (pH 3) で沈澱分離せしめたもの。
- (4) 硫酸リグニン：アカマツを原料として、クラーソンの定量法に準じてえたもの。
- (5) 塩酸リグニン：アメリカの A. O. A. C. (Association of official agricultural chemists) の分析法 (1960)

によって、アカマツ木粉より調製したもの。

- (6) アルカリ・リグニン (ソーダ法)：上記、 $\beta$ -リグニンと同様の条件にて、アカマツを原料として、ソーダ法にて蒸解分離調整したもの。
- (7) 工業チオリグニン：クラフトパルプ工場黒液を原料としアカマツ・リグニンと同様の方法にて沈澱分離したもの。
- (8) DMSO リグニン：既報に述べた DMSO—HCl 法により、Dioxane—ether 法にて精製分離した F I, F II 試料。

#### 2. スペクトル

使用した装置は、E P I—S 型。日立製、複光束式の赤外分光光度計、プリズムは NaCl、波数精度  $4\text{ cm}^{-1}/10\mu$ 。を用いた。試料に不溶性の粒体をふくむため、すべて担体に KBr を用い、その 200 mg にメノー乳鉢でよく粉細した乾燥試料 2 mg を混入して、加圧成型してペレットとした。使用した純 KBr (特級) は、なお  $1385\text{ cm}^{-1}$  に吸収帯を示めずものであるが、実験上では相互に相殺された。補正にはポリスチレンフィルムを用いた。

比較のために使用したモデル化合物は、フェノール、オイゲノール、安息香酸バニリン、バニリン酸、等である。

#### 3. 結果

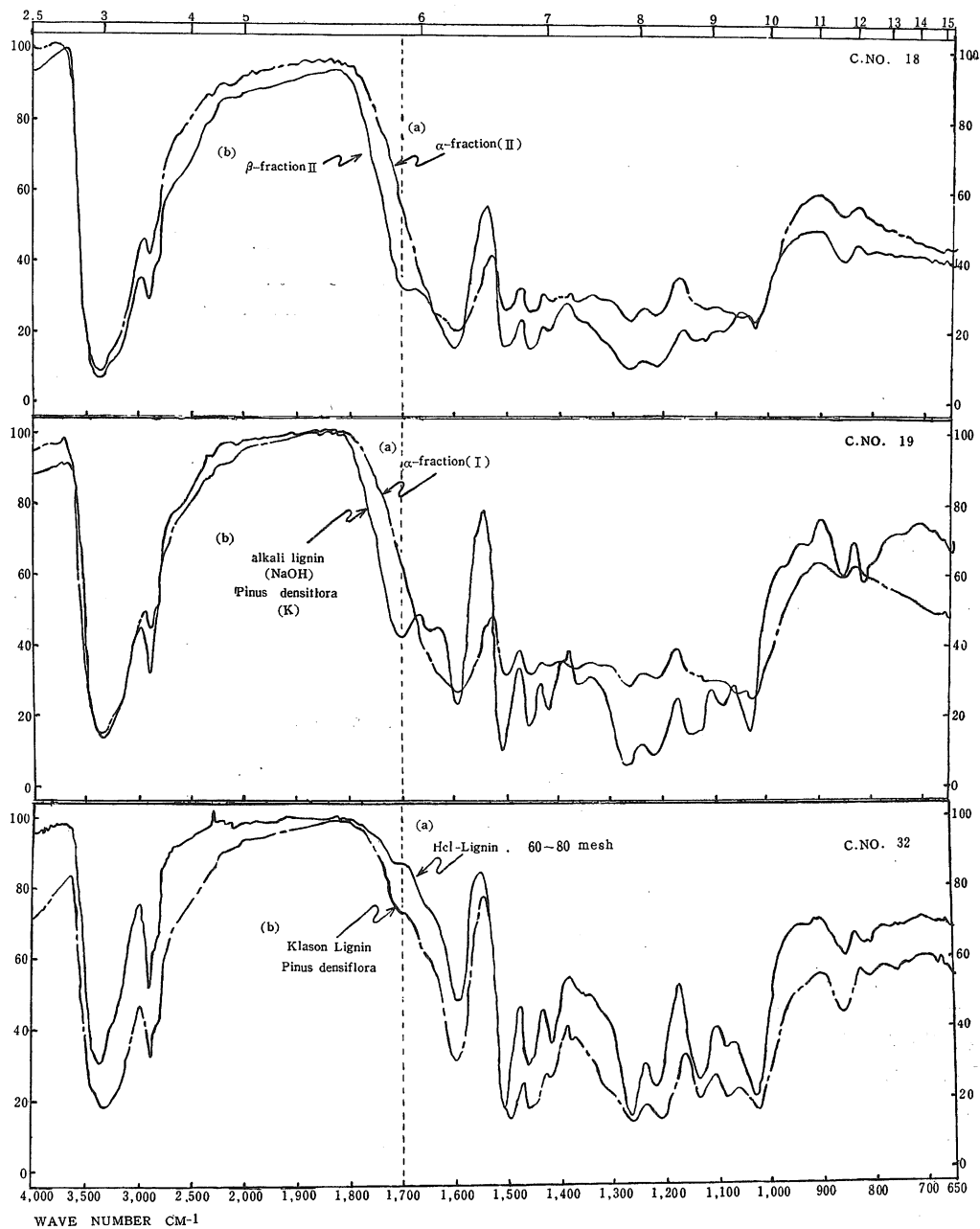
以上各種のリグニンについて赤外吸収スペクトルを求め、その吸収帯を比較し考察した。その総括表は、表の如くである。同一試料につきくりかえしたものは平均値をとった。

- (1) 工業濃硫酸リグニンとアカマツ・硫酸リグニンの比較

これら二者を比較すると、O—H 伸縮振動 (水素結合) を示めず  $3380\text{ cm}^{-1}$ 、メトキシル基及び側鎖の C—H 伸

\* 昭和38年 (1963), 11月, 第8回リグニン討論会 (松江) にて発表した。  
\* リグニンの単離及び反応性に関する研究 (第5報), Reactivity of the Isolated Lignin (Part V) とする。

図 1



縮振動を示めすと思われる2910 cm<sup>-1</sup>吸収帯はすべてのリグニンが示めし、その強さも殆んど同じである。脂肪族ケトンまたはカルボキシル基の存在を示めす吸収帯、1710 cm<sup>-1</sup>では、両者とも肩を示めすに止まるが、工業リグニンの方が吸収が強い。硫酸リグニンは1130、1090附近に明らかな吸収を示めしたが、工業リグニンは明らかに示めさない。(chart No. 14)、しかし両者は比較的

近い構造をしていると見てよい。

(2)  $\alpha$ -リグニンと酸リグニンの比較

$\alpha$ -リグニンとその母体である工業濃硫酸リグニンとを比較すると、まず第一に、 $\alpha$ -リグニン ( $\alpha$ -フラクション) は、1710 cm<sup>-1</sup>の吸収が全く見られないことである。つまり、工業濃硫酸リグニンがもっていた、いくらか存在を示めしたカルボキシル基または脂肪族ケトン

の吸収帯(肩)さえもアルカリによって溶脱されたように見受けられる。しかし、酸リグニンが示めすC—O変角振動1090 cm<sup>-1</sup>を示めさない特徴は、工業濃酸リグニンと同じである。

硫酸リグニンと塩酸リグニンとはすべての吸収帯がよく似ていて両者の差は殆んど認められない、(C. No. 30)そして両者は工業的濃硫酸リグニンよりも構造上ではよ

り近縁である。従って、スペクトルの上ではα-リグニンと酸リグニン、工業濃硫酸リグニンの三種の構造が認められたことを示めす。

(3) β-リグニンと酸リグニン及びα-リグニン

βリグニン(β-フラクション)は、その母体である工業濃硫酸リグニンより著しく変化を示めし、またα-リグニンとの差違をあらわした。第一の著しい変化と差

図 2

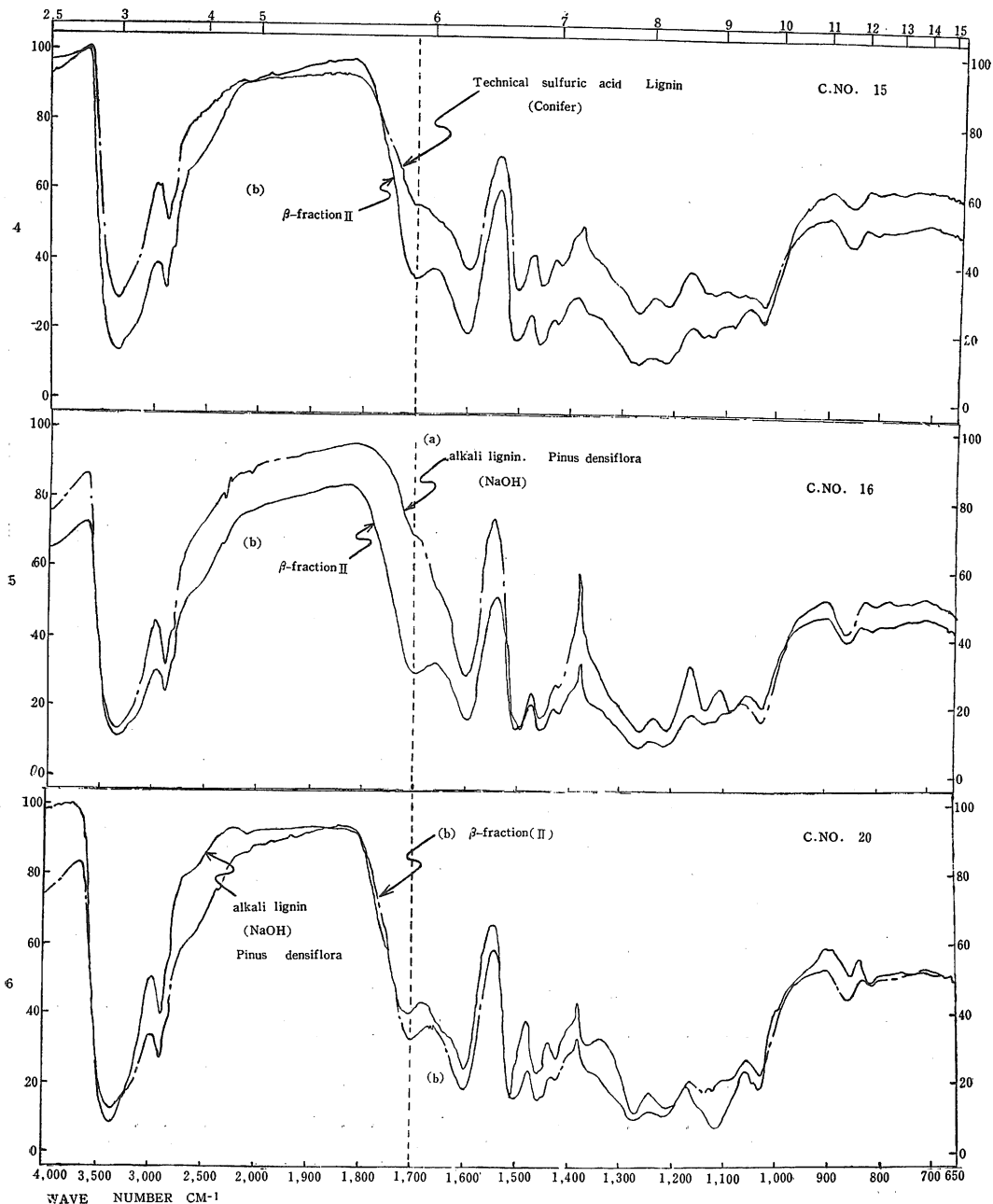


表1. 各種リグニンの赤外吸収帯の振動数 (cm<sup>-1</sup>) とその帰属

吸収帯の帰属 (帰属決定は主として H. L. Hergert. による。 (2.3.7.) ( )内の数字 (cm <sup>-1</sup> ) は同文献等に記載された吸収帯 の測定例の領域を, shは吸収の肩を示めす.)	1		2		3	4	5		6	7	8	
	工業濃硫酸 リグニン (水精製) (針葉樹) (L II)		α-フラクシオン (L IIより)		β-フラク シオン (L IIより)	硫酸リグ ニン (アカマ ツ)	塩酸リグニン (アカマツ)		アルカリ リグニン (NaOH) (アカマ ツ)	工業 チオリ グニン	DMSO リグニン (アカマツ)	
	C. No.14 C. No.15	C. No.18 C. No.19	C. No.15 C. No.18	C. No.14 C. No.16 C. No.32	C. No.28 C. No.32 C. No.28 メッシュ 60~80	C. No.19 C. No.20	C. No.9	F I C. No.7	F II C. No.7			
① O—H stretching (H-bonded) .....(3100~3440)	3375	3380	3360	3375	3367	3380	3390	3385	3380	3400	3400	①
② C—H stretching (methoxyl groups and side chain CH).....(1820~2920)	2919	2910	2920	2919	2918	2910	2930	2915	2930	2930	2930	②
③ C=O stretching, {aliphatic ketone .....(1712) carboxyl group (etherified) ..... 1712, 1700±40	1713sh	—	—	1705	1705sh	1716sh	1716sh	1708	w	1715	1711	③
④ C=O stretching, {P-substituted aryl ketone .....(1655~1660) aldehyde carbonyl group .....(1660~1680)	—	—	—	—	—	—	—	1651sh	—	1660sh	1660sh	④
⑤ C=C skeletal vibration (aromatic ring) ..... { (1587~1608) (1512~1525)	1602 1511	1605 1503	1597 1506	1603 1506	1607 1500	1601 1510	1602 1511	1599 1512	1597 1513	1601 1513	1596 1513	⑤
⑥ C—H deformation (asymmetric) .....(1461~1462) Methoxyl group, aromatic-aliphatic ether. (present in all guaiacyl compound) ... (1414~1435)	1460	1458	1458	1461	1461	1462	1463	1461 w	1461	1463	1463	⑥
⑦ C—H deformation (symmetric).....(1362~1365)	—	—	—	—	1381w	1365w	1368w	1365	1367	1358 1328w	w w	⑦
⑧ C—O stretching, aromatic(methoxyl) (1263~1270)	1268	1268	1269	1271	1268	1270	1272	1273	1268	1273	1273	⑧
⑨ C—O stretching, aromatic (phenol)....(1212~1235)	1218	1213	1215	1215	1216	1223	1224	1216	1218	1223	1223	⑨
⑩ unassigned (methoxyl group) .....(1178~1192)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	⑩
⑪ unassigned (1:2:4 substitution) .....(1152~1160)	—	—	—	—	—	—	—	1153	—	—	—	⑪
⑫ unassigned .....(1127~1145)	1127w	w	—	1140w	1138	1137	1138	1140	1138	1141	1141	⑫
⑬ unassigned(aromatic ether) .....(1118~1125)	w	—	—	1125w	—	—	—	1122	—	—	—	⑬
⑭ C—O deformation (aliphatic ether or secondary hydroxyl).....(1076~1092)	—	—	—	1093	1087	1086	1088	1088	1083	1088w	1088w	⑭
⑮ C—O deformation(primary hydroxyl) (1040~1043)	—	—	1055w	—	—	—	—	—	—	—	—	⑮
⑯ C—O deformation (methoxyl).....(1031~1035)	1031	1031	1031	1032	1030	1033	1033	1035	1033	1035	1035	⑯
⑰ =C—H, out of plane deformation(trans) (965~970)	—	—	—	—	—	—	—	967w	966w	—	—	⑰
⑱ unassigned(OH, out of plane deformation)(930~931)	—	—	—	—	—	922	926w	923w	923w	—	—	⑱
⑲ C—H, out of plane deformation, one H, aromatic ring .....(857~872)	863	858	857	861	863	856	859	857	858	858	858	⑲
⑳ C—H, out of plane deformation, two H, aromatic ring .....(815~825)	813	—	—	—	810	816	816	817	818	818	818	㉑

違は  $1710\text{ cm}^{-1}$  領域に見られる吸収帯が著しくあらわれ、または増大した点である。従ってこの点で、 $\alpha$ -リグニンとは全く対象的である。 $\beta$ -リグニンは、アルカリ処理によって、カルボキシル基を生じたと考えられ、その量は、加えるアルカリ量に比例し、多量のアルカリを与えると、酸リグニンのすべてが、溶出するに至ることを示めた。ただ、帰属の明らかでない吸収帯であるが、 $1140\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯は弱く、この点、工業濃酸リグニンの性質を残している。酸リグニンはこの吸収帯が明らかに認められる (C. No.16, 27~32) Methoxyl 基を示めす C—O 変角振動吸収帯である  $1030\text{ cm}^{-1}$  領域は各リグニンとも変化はない。リグニンのメトキシル基は、強い酸アルカリに対してかなり安定であると見られる。(表1)

(4)  $\beta$ -リグニンとアルカリリグニン、チオリグニン及び D.M.S.O. リグニン

酸リグニンや母体に比較して、 $\beta$ -リグニンは大きく変化し、アルカリリグニンの構造に似た形となっている。 $\beta$ -リグニンの  $1710\text{ cm}^{-1}$  吸収帯の強さも殆んどアルカリリグニンと同じであり、両者はほぼ相等しいカルボキシル基をふくむと考えてよい。主なる相違は、アルカリリグニンの特徴である、 $1120\text{ cm}^{-1}$  領域の吸収が  $\beta$ -リグニンも示めているが、アルカリ・リグニンほどに強くない点である。(C. No.20)、この吸収帯の帰属は充分に明らかでないが、芳香族エーテルの結合とも考えられている。

チオリグニンは、吸収帯  $1710\text{ cm}^{-1}$  が弱く、酸化されることが少いこと、 $1120\text{ cm}^{-1}$  吸収よりも  $1140\text{ cm}^{-1}$  吸収が見られ、酸リグニンに近づいた構造が見られた。酸リグニンと異なるのは、 $1370\text{ cm}^{-1}$  領域の吸収帯が安定している位であった。従って、 $\beta$ -リグニンは、アルカリ・リグニンに近く、チオリグニンに遠い構造であろう。(C. No.9, C. No.11)

D.M.S.O. リグニンは、 $1660\text{ cm}^{-1}$  吸収帯に肩をもち、アルカリ・リグニンに近い。吸収スペクトル図は先報に示めた通り、アルカリ・リグニンや  $\beta$ -リグニンとはほぼ同様な  $1710\text{ cm}^{-1}$  領域の吸収帯を強く示めている。(C. No.7)、このことは、D.M.S.O. リグニンのデオキサンをを用いる精製行程における影響の結果であると考えねばならない。事実、デオキサン・リグニンのこの吸収はかなり強いことが認められている。

以上要するに、工業濃硫酸リグニンをアルカリで処理すると、カルボキシル基に帰属すると考えられている  $1710\text{ cm}^{-1}$  領域の吸収帯をもつ、 $\beta$ -リグニンと、これをもたない  $\alpha$ -リグニンとに分れるが、この  $\alpha$ -リグニンも同じ濃度・温度・加熱時の条件においても、リグニン

に対しさらに多量のアルカリをあたえることによって溶解する。この  $\beta$ -リグニンの吸収帯の強さより見て、その構造は、アルカリ・リグニンと D.M.S.O. リグニンに近い。 $1710\text{ cm}^{-1}$  領域の帰属については、K. H. Ekman は、強い極性溶媒におけるカルボキシル基に原因し、その吸収は脂肪族モデルと芳香族モデルの中間的なものであり、それらのエステルの場合は幾分脂肪族型に近い傾向があることがわかる、と考えた。また、N.B. Colthup は、Carboxylic acid の —COOH 基の吸収は  $1700 \pm 40$  附近に位置するとし、H. L. Hergert は Native lignin (Brauns) のスペクトルに見出し、きわめて弱い  $1712\text{ cm}^{-1}$  の吸収は Na—Borohydride で還元するとなくなり、アルデヒド、ケトン基によるものであろうとし、またメチル化によりシフトしないが、Na—塩にすると消え、新しく  $1575\text{ cm}^{-1}$  ができる。またこの吸収は酸性にすることにより再現するに拘らず、そうすると、もはや Na—Borohydride の還元によっては除かれなくなるので、明らかに aliphatic Carboxyl 基が形成されたのであろう。さらに  $1712\text{ cm}^{-1}$  吸収帯は非共役の非ケトンカルボニル基によっても生ずるとし、これをアルカリ処理すれば、Ketone 基が破壊されて、カルボキシル基が形成するようになる。そして、この反応は恐らく酸化分裂 oxidative cleavage によるのであろうと考えた。<sup>(7)</sup>

以上、実験の結果及び諸説を総合すると、酸リグニンのアルカリに溶解する機構の一つとしては、酸リグニンの分子、特にその側鎖が酸化分裂をうけて、アルデヒドまたはケトン基からカルボキシル基を生じ溶解していき、この作用はアルカリの濃度及び量に比例すると結論することができる。

最後に、本実験に使用するリグニンの調製に当り、工業濃硫酸リグニン、 $\alpha$ -リグニン、及び  $\beta$ -リグニンは雑賀宏昌、硫酸リグニンは望月幸好、塩酸リグニンは古賀一石、アルカリ・リグニンは国田和彦・国本 充、工業チオリグニンは山田耕造の諸氏の協力を得たことを附記する。

また本研究の費用は文務省科学研究補助費に仰いだ。ここに謝意を表します。

### 参 考 文 献

1. Brigg, L. H. d. Colebrook, L. D. : Anal, Chem. 29, No. 6. June. 1957.
2. Ekman, K. H. & Lindberg, J. J. : Paperi ja Puu. 42, No. 1. : 21—22. Jan. 1960. (パ訳, No. 2679)
3. Ewing, G. W. : Instrumental Methods of Chemical Analysis. McGraw-Hill, p. 78, 1960.
4. Flett, M. st, C. : J. chem. Soc. : 962, 1951.

5. Fukuwatari, S. ら : 福渡七郎, 井川 忠. 島根農科大学研報, 12, A : 105, 1963.
6. Fukuwatari, S. ら : 福渡七郎, 久下 喬, 神保幹夫, 島根農科大学研報, 13, A : 109—115, 1965.
7. Hergert, H. L. : Forest Products J, 10, No. 6 : 610—617, 1960.
8. Hergert, H. L. : J. of Org. chem, 25 : 405. 1960.
9. Kolboe, S. and Eeelfsen, Ø : TAPPI, 45, No. 2, Feb. 1962.
10. Kraenova, A. P., Sykhanovski, S. I., and Chadakov, M. I. : Zhur, Priklad. Khim. 30. : 1827. 1957.
11. Okabe, S. : 岡部, 松久, 大上, 八浜 : 工化, 60. : 550, 1957.
12. Official Methods of Analysis of the association of the official agricultural chemists, : 119. 1960.
13. Sofue, H. ら : 祖父江寛, 福原節雄 : 工化, 61. : 1070. 1958.

### Summary

The  $\beta$ -lignin which was precipitated at pH. 3 from the soluble part of the technical sulfuric acid lignin dissolved by the sodium hydroxide of the concentration 6 %, under 165—170°C, 2 hr, showed strong infrared absorption band frequencies 1710  $\text{cm}^{-1}$ , while the  $\alpha$ -lignin insoluble at same treatment had not shown.

As a result of the comparison of spectra of these and other lignin products, it may be given as a conclusion that one of the mechanisms of the resolution of the acid lignin by alkali is due to the formation of the carboxyl groups from the aldehyde or ketone groups of the side chain of the molecules of the acid lignin by the oxidation cleavage and that these structural changes are effected proportionally to the concentrations and quantities of alkali per the acid lignin.