

リグニンの単離および単離リグニンの反応性

(第3報) ジメチルスルホキシド・リグニンの性質及びその単離

福渡 七郎^{*}・久下 喬^{*}・神保 幹夫^{*}

Shichiro FUKUWATARI, Takashi KUGE
and Mikio ZINBO.

On the Reactivity of Isolated Lignins. Part III.
On the Dimethylsulfoxide Lignin and its Isolation

まえがき

前報において二成分系の各種溶剤による単離リグニンの溶解に関する実験結果を報告したが、そのうちジメチルスルホキシド、Dimethylsulfoxide (略称, DMSO) は新しい溶剤として注目されているものである。高分子物質の溶剤として実用されるに至っており、比較的安価に市販されている。著者らは、DMSO が単離リグニンに対して、かなり良好な溶剤であることを実験的にみとめたので、さらに、アカマツリグニンを木粉より抽出し、これよりリグニン物質を単離し、その性質を検討した。その結果をここに報告する。DMSO によるリグニンの抽出については、H. W. Giertz⁽¹⁾ 及び S. V. Hossain⁽⁶⁾ らの報告があり、これらを参考とすることが出来た。

溶剤、ジメチルスルホキシドの性質

ジメチルスルホキシド、 CH_3SOCH_3 は無臭の吸湿性液体で、Saizew 氏によって1867年、最初につくられたものといわれるが、最近、クラフトパルプ製造の戦後における発展に伴い、その廃液から安価に製出せられる見込みのある溶剤である。

本実験に必要な諸性質をあげると、

(1) 沸点は 189°C であるが、液は粘性であるために、過熱されやすく、十分に攪拌しなければ沸点は上昇しやすいのでその測定に注意を要した。また DMSO は水分を加えるとともに沸点の降下すること第1図の曲線の通りである。(2) 比重は 20°C において1.10。日本における市販品は大部分、上記の通りの沸点と比重を示した。(3) 溶解熱、 60Cal/gr (2°C)、したがって、

水を加えて稀釈するときかなり発熱した。(5) 発火点 95°C であるから、実験は充分注意し気密に行なわねばならない。(5) 誘電恒数は45でその溶解力を示している。

(6) 溶解力：DMSO は吸湿性が強く、 20°C 、65RH で、自身の70%以上の水を吸収し、水とはどんな割合でも水にとけて中性の溶液をつくる。さらに各種の有機溶剤によくとけ、また HCl, NO_2 , SO_2 ガスをよく吸収し、 20°C にてそれぞれ、30%、30%、60%の溶液をつくる。この性質を利用した研究を L. P. Clermont 氏が行なっている。さらにアセチレン、エチレンオキシドも多量に溶解する。

固体としては、ニトロセルローズ、松脂を容易にとかし、また Hägglund 氏らによれば、DMSO はヘミセルローズに対し撰択的な溶解力と沈澱力をもつという。リグニンに対しては、少量の鉍酸の存在する場合は、よくこれを抽出することについては、上述の如く、H. W. Giertz⁽¹⁾, J. Mc. Pherson⁽¹⁾, S. V. Hossain⁽⁶⁾ 氏らの示したところである。

さらに、分離リグニンに対しては、著者らの実験によると、中性のままにて、アカマツ、ソーダ法リグニンに対し 25°C 、90分にて3.48%の溶解度を示し、水との中性二成分系により、混合比65:35(水)のときに最高溶解度4.03%を示した。第2図参照。しかしこの最高値も、アセトンやジオキサンにはおよぼす、少なくともアルカリリグニンに対しては最良とはいいがたいが、優良なる溶剤であるといえることができる。HossainもDMSOの溶解度パラメーターを計算して $\delta=13.4$ の高い値を与えた。

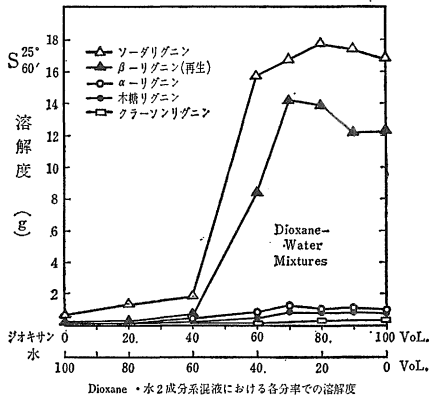
ジメチルスルホキシドによる アカマツリグニンの分離、精製

ジメチルスルホキシドにより、抽出分離され精製さ

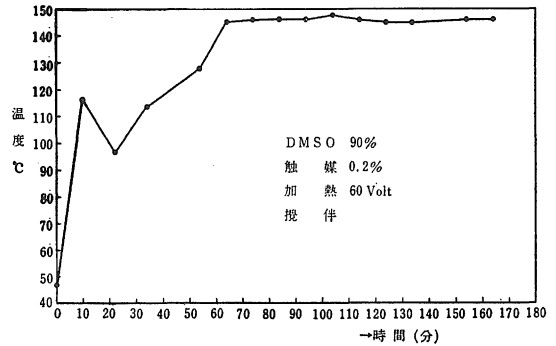
^{*} 島根農科大学 農芸化学教室

^{**} 本報告は、昭和37年(1962)10年、北海道大学にて行なわれた第7回リグニン化学討論会にて発表された。

第 2 図 (2)



第 3 図



第 2 表 DMSO による脱リグニン

原料：アカマツ木粉 (リグニン 28.02%水分3.93%)
 抽出条件：DMSO 溶液全量：木粉=10：1
 主反応 2 hr. 攪伴

定すること、ほぼ第 2 図の通りであった。触媒としては、酸、アルカリ、塩を用い比較した。

反応が終ると、なるべく速かに反応混合物の温度を下げ、Filter 17 G-3 にて吸引濾過した。反応残渣を水及びメタノールにて充分洗浄し、風乾し、パルプとして分析に供した。

一方、分離した濾液を、蒸留水 (約 5 倍量) に加えると、リグニン様物質が沈澱してくるので、これを遠心分離し、さらに約 10 倍量の蒸留水にて 2~3 回洗浄し、沈澱物を遠心分離機 (4500r. p. m.) にて分離し、最終回の分離液の pH が安定 (約 pH 4 附近) したことを確認した。つづいて CaCl_2 及びシリカゲルを用いて、減圧 (8~15mmHg) 乾燥し、脱水した。

ひきつづき、この沈澱を Dioxane にて溶解した。

Dioxane の量は、その溶解力から計算し完全に溶解せしめる。この溶液を 11 倍量のエチル・エーテルの中にしづかに攪拌しつつ注入し、沈澱せしめて濾別する。即ち 1：11 倍法で行なった。これを数回くりかえして、第 2 段の精製を完全にし、次いでエチルエーテルのみで数回 Dioxane を完全に除去する。この精製不完全なときはリグニンは黒変する。得たる精製リグニンを $60 \pm 5^\circ\text{C}$ にて乾燥し、分析に供した。

DMSO による脱リグニンの結果

DMSO による反応条件は、主反応時間を 2 hr. とし、モーターによるかなり速い速度で攪伴した。ここでは、反応槽の温度を約 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ に達せしめて、触媒を添加したときを主反応の開始時とし、加熱を終わったときを終点とした。DMSO の濃度は 70~98% (w/w) まで変化

試料番号	DMSO 濃度 %w/w	反応温度 $^\circ\text{C}$	触媒とその濃度 (対全液量) %	パルプの性質	脱リグニン率 %
(A)					
F 1	90	147 ± 1	HCl 0.2%	KMnO ₄ , No 8.3	—
F 2	90	147 ± 1	" "	8.7	—
(B) クラースン・リグニン量					
Z 1	98	155 ± 1	H ₂ SO ₄ 0.2%	1.25	95.5
Z 2	90	145 ± 1	" "	1.45	94.7
Z 3	80	130 ± 1	" "	24.44	12.8
Z 4	70	120 ± 1	" "	25.68	8.4
Z 5	98	155 ± 1	なし	25.26	9.9
Z 6	90	145 ± 1	" "	26.43	5.7
Z 9	98	155 ± 1	AlCl ₃	21.37	23.7
Z 10	90	145 ± 1	0.2%	21.17	24.4
Z 11	98	155 ± 1	NaOH 0.2%	26.55	5.2
Z 12	90	145 ± 1	" "	21.89	21.9

し、触媒としては、酸として H₂SO₄, HCl を、アルカリとして NaOH, 塩類として AlCl₃ を用いたその濃度はいずれも全液量に対し 0.2% と一定にした。反応温度は DMSO の濃度によって決定せられ、反応圧力は大気圧で一定である。従って、この方法では、反応温度の影響と、DMSO 濃度の影響は判別することは出来ない。

実験結果は、第 2 表の示す通りである。DMSO 90% のときは、その沸点が 147°C 附近にあるので、他のパルプ製造法と比較して適当な条件下にあるが、反応はオートクレーブでなく、常圧で行なわれるので空気の影

響について注意する必要がある。本実験により DMSO 濃度90%, 147°C という条件によって満足すべき脱リグニンが行なわれ、DMSO 濃度85%以下では著しく脱リグニン力の低下することを示した。

触媒については、同一濃度において酸触媒が最も効果的であって、NaOH 及び AlCl₃ は同じ程度であった。今後、触媒濃度との関係及び触媒と水分量との関係などを明らかにする必要があることを示した。

単離DMSOリグニンの性質

(1) DMSO リグニンはその分離と精製とが満足すべき方法で行なわれたときは、その色は淡黄色にして比較的良質なリグニンを与える見込みがある。例えば、その精製工程が不適当であり、ジオキサンの洗滌除去が不完全なとき、リグニンは黒褐色に変色し、後述の如く、リグニンの一部は加水分解し分子構造の変化することが分った。

(2) メトキシル基の含有量

メトキシル基は、Zeisel の方法により、マイクロ分析装置を用い定量した。その結果、無水無灰のリグニンに対し換算すると、OCH₃ 基の分析値は 12.18% (試料 F.1) であった。黒褐色に変色したものは、メトキシル含有量は低く、本実験例においては最低3.4%より約11%まで変動した。これらの結果は DMSO リグニンにおいてはメトキシル基は加水分解され易く、その反面 OH 基を増加することが推察される。また一面において、この加水分解反応をふせげば、さらに高いメトキシル基をふくむリグニンの分離の可能なることを示す。L. P. Clermont⁽⁴⁾ は DMSO の中に SO₂ 5% をふくむ溶液にて 140°C にて抽出分離したリグニンの OCH₃ 基の含有量は 14.4~14.8% に達することを証明した。Hossain の分離した DMSO リグニンの OCH₃ 基含有量は 12.2% で本結果とほぼ一致している。

(3) フェノール性水酸基の定量

フェノール性水酸基の定量法は、A. Erdtman, O. Goldschmid の報告によって、フェノール類の紫外線吸収の特性に基づく方法を用いた。即ち、リグニンのアルカリ性溶液 (pH12) の紫外線吸収と、これを中和した溶液 (pH6) の吸収を測定し、それらの示差曲線 (Difference curve) の極大値 ($\Delta \alpha \max$) とモデル化合物のそれとの比より計算する方法を用いた。使用した装置は日立 EPU-II 型の分光光度計である。計算式は、

$$\text{グラム当りフェノール性水酸基モル数} = \Delta \alpha \max / 4100$$

$$\text{フェノール性水酸基}\% = (\Delta \alpha \max \times 17 / 4100) \times 100 = \Delta \alpha \max \times 17 / 41$$

第 3 表
DMSO リグニンの OCH₃ 基の定量

(1) 試料	: DMSOリグニン (F. 1.)	
(2) 水分	: 6.95%	
(3) 灰分	: 0.14%	
(4) OCH ₃ 基	分析番号	無水無灰リグニンに対する OCH ₃ 基%
	No. 1	11.57
	No. 2	12.52
	No. 3	12.40
	平均	12.16
(5) バニリンのメトキシル定量値	: 20.45 (理論値20.39)	

モデル化合物オイゲノールについて測定した極大値は、本実験においては $\Delta \epsilon = 3912$ の値を示した。

試料 F. 1 について測定したフェノール性の水酸基の値は 0.85 であり、この DMSO 法アカマツリグニンの OH 量はアカマツのアルカリリグニンについて、O. Goldschmid⁽⁹⁾ の与えた値 2.87% よりかなり低い値を示した。

針葉樹リグニンにおいてグアヤシルプロパン一単位はメトキシル基 1 個に相当すると仮定すると、無水無灰の DMSO リグニン (F. 1) のメトキシル基 12.15% より計算し、OH 基一箇に対するグアヤシルプロパン基数は 7.9 となる。この値は上記 O. Goldschmid の実験値、ヘムロックの Native lignin の 2.1、マツのアルカリリグニンの 2.2 に比してかなり小さい。

しかし、精製行程で変化をうけ、黒褐色になった DMSO リグニンはメトキシル基の量は減少し、フェノール性 OH 基の増加せる結果、グアヤシルプロパン単位数の平均計算値は第 4 表の示す通り平均して 3.4 であった。

従ってこのようにヒドロキシル基数の少ないのは DMSO リグニンの一つの特徴とも考えられる。E. Adler⁽¹⁾ らの Björkman リグニンについての値より算出すると、非縮合型、6.3 縮合型 7.1 の値を得るからである。このように、OH 基の値の小さいことは後述の赤外線スペクトルによる知見とも矛盾しない。

次に、黒褐色化した DMSO リグニンのフェノール性 OH 基の平均値は 1.36、OCH₃ 基のそれは 8.08% である。この OH 基増加は、OCH₃ 基の加水分解して生じたとして計算した場合、OCH₃ 基の減少分 4.07% より OH 基は約 2.2% 増とならねばならぬから、測定された増加分 0.5% はかなり小さい。しかし、示された結果は少なくともメトキシル基が加水分解されて生じた水酸基の一部が測定されたと見るべきであろう。

(4) ペントウザン及びクラーソンリグニンの含有量
ペントウザンはフルフラール・フロログルシッド法、リグニンは 72% 硫酸法により常法の如く分析した結果、

クラートンリグニンの含有量は94%で、変色したものとほぼ一致し、その量は変化していないと認められる。

DMSO はヘミセルローズを溶出することが知られているので、ペントウザンを定量したが、4%程度のペントウザンがふくまれている計算となった。この種のペントウザンは難溶性のものであるから、リグニンと結合している場合も考えられる。

(5) 硫黄

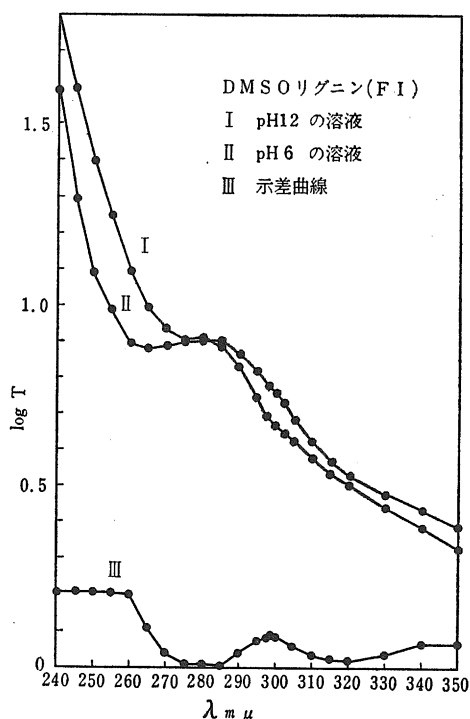
DMSO のふくむ $>SO$ 基の存在を考慮して、DMSO リグニンの S 量を TAPPI 法 T 629-53 に準じ定量した。その結果は 0.2% の値を示したが、この値は実験誤差に近い範囲にあり、 $-OCH_3$ 基の60分の1モル、フェノール性水酸基の7分の1モルにすぎない。実際において、S は結合しないものと認めうるものである。文献によれば L. P. Clermont は、 SO_2 を含有させた 140°C 反応の場合にも、S の結合は無視しようとしている。

(6) 赤外線吸収スペクトル

単離した DMSO リグニン (F. 1, F. 2) について赤外線吸収スペクトルを求めた。

用いた装置は、日立製の EPI-S 型、複光束式である。リグニン粉末をメノー乳鉢にて十分に微細し、KBr とよくまぜ、加圧錠剤として測定した。波数はポリエチレン膜で校正した。これらを、硫酸リグニン、ソーダ法アルカリ・リグニン、クラフト法リグニンなどと比較し

第 4 図



第 4 表 DMSO リグニンのフェノール性 OH 基の定量 (*は無水無灰リグニンに対する%)

試料	供試量 mg/100cc	溶液濃度 mg/L	λ_{max} μ	$\Delta\epsilon_{max}$	$\Delta\alpha_{max}$ $l/g \cdot cm$	フェノール性 OH 基 %	OCH_3 基 (3~4回 測定平均) %	OH 基 に対する グアヤシ ルプロパ ン単位数	
(A) (DMSO リグニン)	F.1 (1)	211.8	42.36	299	0.086	2.025	0.91 *	12.15	平均値 7.9
	F.1 (2)	211.8	78.8	300	0.148	1.880	0.78 *	12.15	
(B) 黒褐色化し た DMSO リグニン	Z 1	202.28	323.6	305	0.118	3.646	1.51	3.75	1.35
	Z 2	812.33	84.9	300	0.335	3.944	1.63	8.47	2.85
	Z 9	192.79	77.1	300	0.161	2.087	0.87	6.84	4.33
	Z 10	198.13	79.3	300	0.284	3.583	1.49	10.63	3.91
	Z 12	72.87	29.1	300	0.092	3.151	1.31	10.71	4.50
平均値						(B) 1.36	(B) 8.08	(B) 3.39	

た。その結果の 1 例を第 5 図に示す。各種のリグニンの IR スペクトルはよく似ているがその差は $1700cm^{-1}$ 前後 ($1600 \sim 1800cm^{-1}$) の範囲によく現れる。本図に示すように、DMSO リグニンは、硫酸リグニンとは異り、むしろソーダ法リグニンと同様に $1710cm^{-1}$ 附近及び

$1600cm^{-1}$ 附近に明らかな吸収を示す。けれども、ソーダ法リグニンほど顕著でない。これらの吸収は、リグニン中にふくまれるカルボキシル基又はカルボニル基の存在を示すものと考えられる。赤外線吸収による実験はその後にも継続されたので改めて報告する。

摘 要

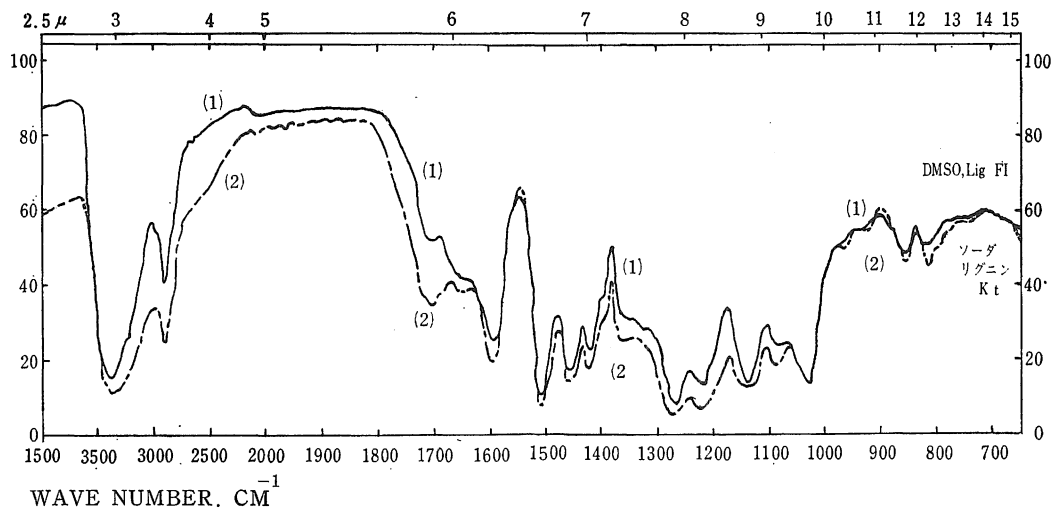
ジメチルスルホキシドを溶媒とし、酸、アルカリ、塩などを触媒としてアカマツよりリグニンを抽出、分離し、単離精製したリグニンを分析し、その性状をしらべた。特に紫外線吸収スペクトル及び赤外吸収スペクトルにより、フェノール性水酸基に注目してしらべた。

単離した DMSO リグニンは色は淡黄であって、比較的变化の少ないリグニンと思われた。しかし、精製の条

件などにより比較的に変化し易く、反応性であり、メトキシル基が加水分解されることが、メトキシル基、OH基の定量、紫外線ならびに赤外線の吸収スペクトルなどより判定せられた。

DMSO によるリグニンの単離は単離法として比較的簡単であり、利用しうる方法であるが、分離の行程のあいだに変化をうけやすく、また炭水化物もともに溶解するので、尚研究すべき問題が多い。

第 5 図



(1) アカマツDMSO・lignin (Fl)

Operator Fw-Fw

(2) アカマツ・ソーダ・リグニン (Kt)

第 5 表 DMSO リグニン (アカマツ) の性質

試料番号	DMSOの濃度 %	触媒濃度 対液量	主反応温度 °C	色・水分 %	クラウンリグニン量 % (無水)	ペントザン % (無水)	-OCH ₃ 基 % (無水)	フェノール性OH基 % (無水)	硫黄 S %	灰分 %	OH基に対するグヤシルプロパン基の数
A											
F 1	90	HCl 0.2%	147	淡黄 6.95	93.92	4.33	12.16 (無水無灰)	0.85 (無水無灰)	0.19	0.14	7.9 (無水無灰)
F 2	90	"	147	淡黄							
B: 黒褐色に変色したもの (加水分解したもの)											
Z 1	98	H ₂ SO ₄ 0.2%	155	黒褐 7.31	—	1.46	3.75	1.51	—	—	1.35
Z 2	90	"	145	赤褐 7.45	94.18	2.85	8.47	1.63	—	—	2.85
Z 9	98	AlCl ₃ 0.2%	155	黒褐	—	—	6.84	0.87	—	—	4.33
Z 10	90	"	145	赤褐 7.41	—	—	10.63	1.49	—	—	3.91
Z 12	90	NaOH 0.2%	145	褐 21.89	—	—	10.71	1.31	—	—	4.50

文 献

1. Adler, E. & Lundquist, K. : Acta chem Scand. 15, 223 (1916)
2. Björkman, A., Svensk Papperstid. 60, 243, Apr. 15, 1957
3. Brauns and Brauns, The Chemistry of Lignin, Supplement volume (1960)
4. Clermont, L. P. : Pulp and Paper Mag. of Can. August. 1962, T-402
5. FUKUWATARI, S. and IKAWA, T., : 福渡, 井川 : 島根農大研報, 12号, A. 1963 (昭.38) p. 105
6. Hägglund, E., Linberg, B. and McPherson, J. Acta chem. Scand. 10, 1160 (1956)
7. Hossain, S. V., Pulp and Paper Mag. Can. 59. No. 8, 127 (1958)
8. Giertz and J. Mc Pherson : Norsk SkogIndustri, 10, 348 (1956)
9. Goldschmid, O. : Anal. chem. Vol, 26 No. 9 Sept. 1954. p. 1421
10. Schuerch, C., J. Am. chem, Soc., 74, 5061 (1952)

Summary

Lignin was isolated from red pine with dimethyl sulfoxide under various conditions. Some kinds of acids, alkalies and salts were added as catalysts in the reaction mixtures. The isolated lignin (DMSO lignin) was analyzed in regard to hydroxyl and methoxyl groups. Ultraviolet and infrared absorption spectra of the lignin were also obtained.

The lignin has light-yellow color in appearance and seems to remain without serious change in chemical nature. The lignin, however, might be easily affected from followed environmental conditions (for example, purification procedure etc.) which was inferred from the analytical results indicating a hydrolysis of methoxyl group.

It seems that the DMSO method can be said to be a simple and good method for isolation of lignin.