リグニン研究の最近の動向

東京大学農学部 中 野 準 三

Some of recent development in lignin chemistry

Junzo Nakano

(Faculty of Agriculture, University of Tokyo)

はじめに各国の研究動向を概括したのち、最近の研究
成果から、とくに筆者の興味をひいた事項を次の群
に分けて述べる。a) リグニン研究に導入された物理
的方法 (ESR および NMR), b) 木材蒸解における
脱リグニンの機構, c) 漂白時におけるリグニンの挙
動。なお末尾の文献は各研究分野の主として1962年
以降の報告を集録したものであるが、これらのすべて
が本文中に引用されていないことをお断りしておく。
その代わりに読者の便宜を考えて簡単な説明を付ける

ことにした。

I. 各国の研究動向

第1表は1961~1964年までに発表された報文、特
許、総説数を米国の紙化学研究所(Appleton)で発刊さ
れているBIPCから集録したものである。ここでは研
究内容を9項目に分類してみたが、これだけでは不充
分であり、これらの項目に該当しないものについては、
内容を判断したうえで最も近いと思われる項目中に整

第1表 各国のリグニン研究動向 (BIPC から集録)

項目 年度	生合成		物理的 性 質	化学的 性 質	酵素的 分 解	蒸 解 機 構		漂 白	利 用		総 説		合 計		
	分	析				SP	KP		報 文	特 許	一 般	利 用	報 文	特 許	総 説
'61	15	9	26	43	5	6	12	5	37	31	5	15	158	31	20
'62	16	9	35	62	8	7	7	7	45	57	4	11	196	57	15
'63	17	21	28	42	5	3	6	5	23	63	7	6	150	63	13
'64	9	13	26	28	7	10	9	3	19	51	8	5	124	51	13

国 年度	アメリカ	カナダ	フィンランド	フランス	スウェーデン	ソ 連	ドイツ	日 本	オースト ラ リ ア	オーストリア	そ の 他
'61	48	13	13	9	12	36	14	38	3	4	19
'62	56	25	12	8	7	78	21	29	4	6	22
'63	49	18	7	5	5	47	32	36	2	3	22
'64	59	18	4	2	14	36	16	20	1	4	14

第2表 日本のリグニン研究動向

項目 年度	生合成		物理的 性 質	化学的 性 質	酵素的 分 解	蒸 解 機 構		漂 白	利 用		総 説		合 計		
	分	析				SP	KP		報 文	特 許	一 般	利 用	報 文	特 許	総 説
'61	0	2	13	12	3	3	2	1	16	5	7	1	52	5	8
'62	(1)	1	8	5(1)	1	2	1	8	10	9	2	3	38	9	5
'63	(4)	3	3	4	1(3)	0	5	3	6	23	0	1	32	23	1
'64	0	1	3	7	3	0	0	4	9	10	9	3	27	10	12
'65 (10月 まで)			4	3(1)			2	4	4	2	1		18	2	1

( ) 内の数値は海外雑誌での発表数

理した。第2表はわが国の研究動向を示すものである
が、これは日本化学総覧をもとにして、広く諸雑誌を

照会したので、ほぼ実際数に近いものと思われる。

第1および2表に示された報告数だけから、リグニ

ン研究の活動状況を論ずるのは軽卒のそしりを免がれぬかもしれない。しかし、1961～1962 年を境にして研究論文が減少しつつあることは一応、注目に値しよう。この傾向が今後とも続くものであるか否かを推定することは困難であるがこれが、少くともリグニン研究の沈滞を意味しないことは確かである。たとえば、昨年 9 月には米国の Atlantic city で各国の著名なリグニン研究者を集めて、リグニン討論会が開催され、多くの新しい成果が発表されているし、また昨年 11 月に大阪で開催された第 10 回リグニン討論会では 31 篇の研究が報告されている。さらに過去数年間に限っても、リグニン研究は化学構造、物理化学的性質、蒸解機構、漂白機構などの諸分野で着実な発展を遂げてきたし、

この分野におけるわが国の研究者の寄与も少なくない。

国別に研究状況を眺めると、それぞれの国の特色が認められる。とくに米国の報告数の約 3/4 は特許で占められていること、ソ連の報告の半分以上が加水分解リグニンの性状および利用に関するものであることなどは興味がある。またソ連のリグニン研究が数年前とは傾向を異にして、各国の研究成果を大いに採り入れているようすがうかがわれることも興味がある。

II. リグニン研究に用いられた物理的方法

ここでは電子スピン共鳴および高分解能核磁気共鳴から得られた最近の成果を述べる。

電子スピン共鳴 (ESR)

第3表 リグニン試料の遊離基量 (文献4)

試 料	樹 種	スピン/グラム	分 子 量	スピン/モル
Brauns 天然リグニン	Spruce	0.5×10^{17}	1,000	5×10^{19}
Björkman リグニン	"	1.0×10^{17}	11,000	1.1×10^{21}
Klason リグニン	"	0.4×10^{17}	5,000	1.5×10^{20}
"	Redwood	0.9×10^{17}		
腐 朽 木 粉	Western hemlock	0.9×10^{17}		
Ca リグノスルホネート		1.5×10^{17}	10,000	3.0×10^{21}
チ オ リ グ ニ ン	Yellow pine	3.0×10^{17}	5,000	1.5×10^{21}
Indulin AT		3.0×10^{17}		

Brauns 天然リグニン 0.017 遊離基/OCH₃
チオリグニン: 0.03～0.01 遊離基/OCH₃

ESR が化学者の手に移ってきたのは最近の数年間であると思われる。しかし反応中に生成する遊離基の研究、高分子の重合機構の研究、生化学的酸化還元反応に関する研究など、広範囲の領域で研究が展開されつつある。

リグニン領域における最初の研究は 1960 年の Rex 氏⁽¹⁾によると思われるが、現在までに 6 篇の報告がある。Rex 氏は土壌や石炭中のタンニン、フミン酸にもとづく遊離基、木材や単離リグニン中の遊離基を測定している。たとえば木材中の遊離基は 10^{14} スピン/g 以下で極めて少ないのであるが、単離ジオキサソリグニンや水抽出物では 10^{18} スピン/g に増加している。

Rex 氏の研究に続いて Steelink 氏⁽⁴⁾も腐朽木粉、単離リグニンや市販リグニンのスピン濃度を測定し

(第3表)、リグニンに安定なセミキノ型構造の存在することを推定している。これらの結果のうち興味があるのは、腐朽木粉やチオリグニンのスピン濃度が高いことで、Steelink 氏はこの理由として、木材が腐朽やアルカリ処理を受けると、リグニンに脱メチル反応が起こり、オルソキノイド型やキノメチド型を経て常磁性型構造に変化することを挙げている。また Brauns 天然リグニンやチオリグニンをアルカリに溶解し、無水アルコールを加えて Na 塩としたものは、スピン濃度が 100 倍にも増加し、酸性にすると元のスピン濃度に戻ることから、リグニン中には反磁性のキノヒドロ型構造 (I) が存在するとしている (第1図)。ただし、この構造はフェニルプロパン 100 コあたり 1 コにも満たない。

さらに Steelink 氏⁽⁶⁾ はリグニン中の安定な遊離基をモデル実験により検討している。すなわち、種々のグアヤシル、シリングル化合物を温和な酸化剤 (たとえば PbO₂) で処理した場合、とくに syringaldehyde, acetosyringone, propiosyringone などのシリングル化合物に強度の共鳴吸収曲線を認め、これらの超微細

第1図 リグニンのキノヒドロ型構造 (文献4)

構造を解析している。シリゲル化合物に生じた遊離基の半減期はベンゼン中で 5.0hr という安定性を示すが、この安定性が 2 コのオルソ位メトキシル基およびパラ位カルボニル基にもとづくことは明らかである。なおグアヤシル化合物ではオルソ位が遊離しているため、

第2図 木材の ESR シグナル (文献 3)

a : 木材 b : ウィリー式粉碎機で調製した木粉 (40メッシュ) c : b の木材をボールミル処理
d : ボールミル処理した高純度晒バルブ (文献 3)

生成した遊離基は不安定であり、二量化や酸化を受けてしまう。この Steelink 氏の結果はリグニン生成の過程を考えるうえでも示唆に富むものであり、とくに広葉樹リグニンの生成を研究するうえで、グアヤシル型遊離基とシリゲル型遊離基の安定性や反応性を検討することは重要であろう。

次に機械処理によって生成するリグニンの遊離基について述べる。木材を磨砕して Björkman リグニンを単離するさいにリグニンに遊離基が生ずることについては、筆者らが第 6 回リグニン討論会 (大阪) において報告したが、その後、Kleinert 氏⁽²⁾は ESR 法によって確めている (第 2 図)。第 2 図から明らかなように、木材の機械処理を強化することにより共鳴吸収線の強度は増加する。なお、Kleinert 氏は同じ報告の中で、ソーダ蒸解において生成する遊離基にもとづいてサルフェート蒸解における脱リグニンの機構を論じているが、これについては後述する。

以上、リグニン研究に用いられた ESR からの成果を解説した。現状では遊離基量の多少を論ずるていどであるが、今後、リグニンの機械処理、熱分解、光分解、化学反応過程などにおける遊離基の生成、関与を検討することは興味がある。

第4表 アセチル化リグニン試料 (文献 8)

樹 種	リグニン試料	示 性 式
ト ウ ヒ	Björkman リグニン	$C_9H_{7.7}O_{2.4}(OMe)_{0.97}(Ac)_{1.15}$
"	Brauns 天然リグニン(BNL)	$C_9H_{7.0}O_{2.6}(OMe)_{0.88}(Ac)_{1.36}$
ベ イ ツ ガ	"	$C_9H_{6.4}O_{2.7}(OMe)_{0.88}(Ac)_{1.54}$
"	ジオキサソリグニン	$C_9H_{6.7}O_{2.4}(OMe)_{0.94}(Ac)_{1.37}$

第5表 モデル化合物およびリグニンの化学シフト (文献 8)

分類 番号	プロトン型	化学シフト (τ 値)	
		モデル化合物	リグニン
1	カルボキシル基, アルデヒド基	-1.50~0.52	-1.50~2.00
2	芳香族	2.30~3.33	2.00~3.72
	α -カルボニル基のオルソ位	2.30~2.68	
	その他	2.80~3.33	
	α -ビニル	3.28~3.53	
3	β -ビニル	3.68~4.14	3.72~4.26
	グアヤシルグリセロール型の α	3.90~4.06	
4	フェニルクマラン型の α	4.42~4.35	4.26~4.82
5	メトキシル基	6.10~6.30	4.82~7.52
	分類番号 3, 4, 8 以外の α, β, γ	5.10~7.28	
6	芳香族アセトキシル基 (ビフェニル結合のオルソ位を除く)	7.71~7.73	7.50~7.81
7	ビフェニル結合のオルソ位の芳香族アセトキシル基および脂肪族アセトキシル基	7.87 7.91~8.02	7.81~8.42
8	高度にしゃへいされた α, β, γ	8.09~9.22	8.42~9.62

核磁気共鳴 (NMR)

高分解能核磁気共鳴が高分子物質の分析に使用されだしたのは最近のことであるが、これと全く同じ理由でリグニンの NMR に関する研究も少ない。しかし、今後は測定装置の進歩にともない、リグニンの構造化学に寄与することはいうまでもない。ここではワシントン大学 McCarthy 教授研究室の Ludwig 氏⁽⁸⁾の業績を紹介する。なお、この分野の最初の研究は Bland 氏⁽⁷⁾によると思われる。

Ludwig 氏はまず多数のモデル化合物およびそれらのアセチル誘導体の NMR を調べている。ここでアセチル誘導体を取りあげたのは、リグニンについての研究を行なう場合、同一溶剤を用いることにより、溶剤の変化にともなう化学シフトを押えるためである。第

第3図 リグニンの NMR スペクトルおよびその積分曲線 (文献8)

4表は用いた試料リグニンの一覧表であるが、示性式に示された水素の結合位置や結合様式を明らかにすることが、この研究の目的であることはいうまでもない。第5表はモデル化合物の NMR を解析して得られたプロトン型と化学シフトの範囲およびリグニンについて定性的に妥当と考えられる化学シフトの範囲を示す。なお、溶剤には重クロロホルム、内部基準として hexamethyl disiloxane を用いた。

第3図はリグニンの NMR スペクトルの一例およびこれの積分曲線で、これから各分類番号のプロトン型を定量したのが第6表である。結局、第4表の示性式中の全水素を分割したものが第6表の数値ということになり、これから得られる結論は次のご

第6表 リグニンの C₉ 当り各プロトン数 (文献8)

分類番号	τ 値	プロトン型	アセチル化リグニン			
			MWL (トウヒ)	BNL (トウヒ)	BNL (ベイツガ)	DL (ベイツガ)
1	-1.50~2.00	カルボキシル基, アルデヒド基				
2	2.00~3.72	芳香核および α-ビニル	2.56	2.38	3.32	2.36
		α-ビニル (文献値)	0.06	0.06	0.06	0.06
		芳香核	2.50	2.32	2.26	2.30
3	3.72~4.26	全体	0.39	0.41	0.37	0.39
		β-ビニル (文献値)	0.06	0.06	0.06	0.06
		グアヤシルグリセロール型の α	0.33	0.35	0.31	0.33
4	4.26~4.82	フェニルクマラン型の α	0.28	0.23	0.19	0.30
5	4.82~7.50	メトキシル基 (示性式)	2.82	2.64	2.62	2.82
		分類番号3, 4, 8 以外の α, β, γ	3.55	3.19	2.91	3.24
(3,4,5)		全 α, β, γ (β-ビニルを除く)	4.16	3.77	3.41	3.87
6	7.50~7.81	芳香族アセトキシシル基 (ビフェニル結合のオルソ位を除く)	0.83	1.20	1.86	1.06
7	7.81~8.42	ビフェニル結合のオルソ位の芳香族アセトキシシル基および脂肪族アセトキシシル基	3.34	3.27	3.21	3.06
(6,7)		全アセトキシシル基	4.17(4.45)	4.47(4.08)	5.07(4.62)	4.12(4.11)
8	8.09~9.22	高度にシヤヘいされた α, β, γ	0.24	0.37	0.18	0.41
2~8	2.00~9.22	全プロトン数/C ₉	14.01(14.06)	13.69(13.72)	13.66(13.66)	13.64(13.63)

( ) 内の数値は示性式から計算

第7表 NMR によるフェノール性水酸基の定量 (文献8)

樹種	リグニン	フェノール性水酸基/OMe	
		NMR	滴定法 (文献値)
トウヒ	MWL	0.29	0.55~0.70
"	BNL	0.45	
ベイツガ	"	0.70	
"	ジオキサリグニン	0.37	0.41

とくである。

a) 針葉樹リグニンの非縮合型構造：縮合型構造の構成比については、すでに Leopold(1952), 三川, (1956), Adler(1961) の各氏の研究があるが、表の分類2から一層、明確に両者の構成比を知ることができる。すなわち、Björkman リグニンの芳香核プロトン数 2.50 は構成比が 1:1 であり、Brauns 天然リグニンの芳香核プロトン数 2.32 は構成比が 1:2.1 であることを示す。なお、Bland 氏⁽⁷⁾ はユーカリ・メタノールリグニンの NMR スペクトルから両者の構成

比を論じているが、彼の計算の基礎には疑問がある。

b) フェノール性水酸基量は分類6のプロトン数を $\frac{1}{3}$ すると得られるが、この値は第7表のように電位差滴定で得られた文献値に良く一致している。ただし、この値にはビフェニル型のフェノール性水酸基が含まれないことを注目する必要がある。さらに、Pew氏(1963)が報告したようにリグニン中に25%ものビフェニル型が存在するとすれば、この点の検討を必要とすることはいうまでもない。なお、フェノール性水酸基量は樹種によってかなりの差があり、このことはNMRが樹種や単離法を異にするリグニンの性質の相違を調べるのに有用なことを示す。

c) その他、Ludwig氏は論じていないけれども分類3のプロトン数はグアヤシルグリセロール- β -グアヤシルエーテル型構造量の尺度(フェニルプロパン当り0.31~0.35)と考えられるし、また分類4はフェニルクマラン型構造量(フェニルプロパン当り0.19~0.31)を示唆することになる。

以上NMRから得られたLudwig氏の業績の大凡そであるが、リグニン研究にNMR測定を併用することは有効であり、これにより従来の知見の再検討を行なうと共に、従来の実験方法で得られなかった新しい知見を得ることが期待できよう。今後、NMRの使用は一般化してくるものと考えられる。

III. 蒸解における脱リゲニン機構

ここではサルファイト蒸解およびサルフェート蒸解におけるリグニン挙動について、最近の成果を述べる。とくにサルフェート蒸解の研究は過去2~3年に急速

第4図 プロトリグニンからスルホン化モノマーの生成機構(文献11)

に発展してきた。

サルファイト蒸解機構

蒸解中のリグニンの挙動については、現在、一応の体系づけが済んでいるので、ここではスルホン化を受けるX基、Z基、B基の量や性状について触れることなく、従来の研究または考え方で欠けている研究課題のうち、最近の成果として次の3件を紹介する。

スルホン基の結合位置: スルホン化にかんする従来の研究によって、スルホン基の大部分が側鎖 α 位に、一部は γ 位に存在することが一般に承認されている。しかしこの問題は構造化学的に未解決であったわけで、最終的には適当な分別や分解法を適用して、モノマ

第8表 蒸解排液から得られるスルホン化モノマー(文献10)

スルホン化モノマー		R ₁	R ₂	備考
Vinylvanillyl sulfonate (III)		H	CH(SO ₃ Na)CH=CH ₂	ベイツガ, 推定
Vinylsyringyl sulfonate (IV)		OCH ₃	CH(SO ₃ Na)CH=CH ₂	ハンノキ, 同定
Coniferyl sulfonate (V)		H	CH=CH·CH ₂ SO ₃ Na	ベイツガ, 推定
Sinapyl sulfonate (VI)		OCH ₃	CH=CH·CH ₂ SO ₃ Na	ハンノキ, ?
Coniferylaldehyde sulfonate (VII)		H	CH(SO ₃ Na)CH ₂ ·CHO	ハンノキ, 推定
Sinapaldehyde sulfonate (VIII)		OCH ₃	CH(SO ₃ Na)CH ₂ ·CHO	ハンノキ, 推定

第9表 デクレンスアカシアのサルファイト蒸解排液から得られるスルホン化モノマー(文献11)

スルホン化モノマー	化学構造核 Ar: シリギル	備考
Syringylpropan-1-sulfonate (XII)	Ar·CHSO ₃ Na·CH ₂ ·CH ₃	同定
Syringyl-2-propene-1-sulfonate (XIII)	Ar·CHSO ₃ Na·CH=CH ₂	同定 (IVと同じ)
Syringylpropan-2, 3-diol-1-sulfonate (XIV)	Ar·CHSO ₃ Na·CHOH·CH ₂ OH	同定
Syringylpropan-3-ol-1-sulfonate (XV)	Ar·CH ₂ ·CHSO ₃ Na·CH ₂ OH	推定
(XII)のダイマー (XVI)		推定

ー・スルホン酸なりオリゴマー・スルホン酸を単離、同定する必要がある。

Glennie 氏⁽¹⁰⁾らはハンノキのバイサルファイト蒸解排液から、側鎖 α 位または γ 位がスルホン化されたモノマー (Ⅲ~Ⅷ)'の単離を報告している。第8表はハンノキについての結果と彼らが1955~'61年にかけて行なったベイツガでの未発表データを総括したものである。なお、これらのモノマーのうちで真に同定したといえるのは vinylsyringyl sulfonate(Ⅳ)のみである。

しかしながら、これらのモノマーをみて気がつくことは化学構造的に特異なことで、いずれもビニル基やアルデヒド基を含んでいる。この点については Glennie 氏らもスルホン化モノマーの起源構造として、第4図のような α , β -不飽和アルコールまたはその水和型構造(X, X')を推定しており、一般性のあるスルホン化モノマーとは考え難い。

その後、Glennie 氏の結果を一步進めたものとして、Parrish 氏⁽¹¹⁾の報告がある。この研究ではデクレンス・アカシアのサルファイト蒸解排液から6種のスルホン化モノマー (Ⅺ~ⅩⅥ)を単離し、そのうち4種の同定に成功している(第9表)。これらのスルホン化モノマーの化学構造には一般性が認められ、その生成経路については今後の報告がまたれる。なお、6種のスルホン化モノマーは Crown Zellerbach 社の市販リグノスルホン酸 Orzan A から単離された由である。

以上を総括していえることは、スルホン化反応は側鎖への単なるスルホン化だけではなく、多分にアシドリシス的な部分もあるということである。この点、リ

グノスルホン酸の化学構造、とくに側鎖構造は一般に考えられている以上に複雑であるといえよう。

広葉樹リグニンのスルホン化反応：従来のスルホン化反応の知見は、主として針葉樹リグニンでの結果に限られており、広葉樹リグニンについての研究は少ない。この理由の一つとして広葉樹リグニンの溶解性の問題があるが、少なくともシリリング系モデル化合物のスルホン化の研究などは、これまでに進められてもよかったのではなかろうか。

最近、Janson 氏⁽¹²⁾らは syringyl alcohol と vanillyl alcohol のスルホン化反応を比較して、サルファイト蒸解液 pH に対する依存性は syringyl alcohol の方が高いことを認めている(第5図)。しかし、両種モデル化合物のスルホン化反応速度の差から針葉樹および広葉樹リグニンの脱リグニン速度の差を説明することは困難である。なお、Janson 氏らの実験条件とは異なるが、筆者らの未発表の結果では syringyl alcohol のスルホン化速度は vanillyl alcohol のそれの約9%である。ここに述べた広葉樹リグニンのスルホン化反応の研究は、まだ第1段階というべきものであるが、この分野の研究も広葉樹リグニンの化学構造の発展と共に活発になるものと期待される。

スルホン化反応に関する新しい提案：Schuerch 氏⁽¹³⁾はスルホン化に与かるX基、Z基、B基の量や反応性に再検討の要があることを論じている。すなわち、「従来の知見によってスルホン化はまずX基に起こるのであろう。しかし、スルホン化の進行と共にリグニン網状組織へのバイサルファイトイオンの接近が妨げられて、スルホン化速度は遅くなり、遂には反応が完結する前にスルホン化の停止する可能性がある。しかも、リグニンは構造的に剛直であるから、このイオン排除は線状高分子物の場合より大きいかもしれない」という考え方である。この考えが正しいとすれば、現在、知られているX基、Z基、B基量は実際に存在する量よりも少ないことになり、リグニン化学構造に対する従来のスルホン化反応の寄与を考えると、Schuerch

第5図 Vanillyl alcohol および Syringyl alcohol のスルホン化 (文献12)
—— Vanillyl alcohol
---- Syringyl alcohol

第6図 サルフェート蒸解におけるリグニンの挙動

- 1) 保護作用説 (1948~): E. Hägglund→三川 礼 T. Enkvist
- 2) C-C 結合の開裂 (1962~): D. V. Tishchenko
- 3) ラジカル反応 (1962~): T. N. Kleinert
- 4) フェニルエーテル結合の開裂促進 (1963~): T. Enkvist(?) J. Giercer E. Adler 石津 敦
- 5) CH_3O_2^- の関与……一種の保護作用説 (1965): K. H. Ekman

第10図 α -(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-ethyleneglycol- β -guaiacyl ether からグアイアコールの開裂

第10表 アルカリ蒸解中のフェニルエーテルの開裂 (文献 26, 28, 29, 33, 34, 40)

構 造 型	ソーダ蒸解			サルフェート蒸解		
	開裂の有無	中間体	備 考	開裂の有無	中間体	備 考
XX	+	キノンメチッド	CH ₂ O の生成 スチルベン	+	キノンメチッド	CH ₂ O の生成 スチルベン
XXI	-			-		
XXII	+	キノンメチッド				
XXIII	+	エポキシッド	β -OH が必要			
XXIV	×	キノンメチッド	CH ₂ O の生成 エノールアリルエーテル	++	エピスルフィド	CH ₂ O の生成 エノールアリルエーテル
XXV	++	エポキシッド	α -OH または β -OH が 必要	++	エピスルフィド	
XXVI, XXVII	+	?	機構不明	++	?	機構不明

この場合は活性アルカリを一定にして (Na₂O として 50g/l) 硫化度を変えることにより、グアイアシルエーテルの開裂度をしらべたのであるが、この結果も硫化ソ

化合物 (XVIII : α -(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-ethyleneglycol- β -guaiacyl ether) をソーダ蒸解 (2 N 苛性ソーダ) およびサルフェート蒸解 (35 g 苛性ソーダ + 10 g 硫化ソーダ / l) したさいのグアイアシルエーテルの開裂度を示す。この結果ではサルフェート蒸解による β -グアイアシルエーテルの開裂がソーダ蒸解に較べて著しく早い。また、同じモデル化合物を用いた筆者らの未発表データにも類似の結果がある (第10図)。

ーダの存在はフェニルエーテルの開裂を促進している。なお、反応の間にエノール・アリルエーテル (XIX) の生成することが Gierer 氏⁽²⁸⁾や Adler 氏⁽³⁴⁾によって報告されているが、このエノール・アリルエーテルはもとのアリルエーテルに較べて、10 倍も安定である⁽³⁴⁾。

第10表は Gierer 氏, Adler 氏, 筆者らの結果を総括したもので、アルカリ蒸解中のフェニルエーテル (XX~XXVII) の開裂機構に一応の指針を与えている。なお pinoresinol dimethylether はサルフェート蒸解条件のもとでは変化しない。

以上のようにサルフェート蒸解における脱リグニン機構については種々の考え方があるが、現状では従来の保護作用説を全く否定することもできない。筆者はこの分野の研究を続ける一応の目安として、フェニルエーテルの開裂促進を主とし、保護作用説を従として

第11図 針葉樹サルフェートリグニンの化学構造模式図 (文献 37)

学構造を第 11 図に掲げる。この模式図にはサルフェート蒸解の研究で得られた従来の知見、また前述したエノール・アリルエーテルやスチルベン構造（第 10 表）などの最近の知見が含まれている。

IV. 漂白におけるリグニンの挙動

漂白過程においてリグニンがどのような分解を受け

第 12 図 リグニンの塩素化 (文献 49, 55~57)

て可溶性になるかの化学変化の経路は、しだいに明らかになりつつある。この分野においてもモデル実験からの寄与は大きい。しかし、漂白によるリグニンの淡色化の機構は不明確であり、今後、リグニンの色の研究と共に重要な研究課題である。従来の研究を総括して、グアヤシルプロパンの芳香核および側鎖 α 位の挙動はかなり明らかにされたが、 β 位および γ 位の挙動

第 13 図 3-Methoxy-4-isopropoxybenzyl alcohol および 3,5-dimethoxy-4-isopropoxy-benzyl alcohol の脱イソプロピル反応 (文献 59)

はほとんど知られていない。

塩素処理

酸性での塩素処理によるリグニンの主な反応としては、(a) C₅ または C₆ 位への塩素の核置換、(b) 側鎖α位での塩素の側鎖置換、(c) エーテルの加水分解(フェニルエーテルやメトキシ基)、(d) 酸化反応などがあり、これによってリグニンは水溶性あるいはアルカリ可溶性になる。以上の反応経過は第12図に示すごとくで、この分野の研究は Sarkanen や Dence 氏⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾、佐藤氏⁽⁴⁹⁾らによるところが多い。

漂白処理によるリグニンのアルカリ溶解性の増加あるいは水溶性化の一因として、エーテルの加水分解を挙げることができよう。この場合、脱メチル反応も重要であるが、もしフェニルエーテルの加水分解も容易に起こるとすれば、アルカリ溶解性は一層、増加することになる。この経過をモデル実験で検討したのが Dence 氏⁽⁵⁹⁾で、モデル化合物 3-Methoxy-4-isopropoxybenzyl alcohol (XXVIII) および 3,5-dimethoxy-4-isopropoxybenzyl alcohol (XXIX) の脱イソプロピル反応を比較して、(XXVIII)の方が(XXIX)よりも脱離速度の早いことを明らかにし、この速度差はエーテル状酸素への塩素分子の接近の難易にもとづくとして説明している(第13図)。また図には示さないが、脱メチル反応は脱イソプロピル反応よりも早いことを見出し、この理由についても上述の立体障害を挙げている。

次に側鎖 α 位での塩素置換であるが、最近では Gierer 氏⁽⁵⁸⁾の報告がある。なお Sarkanen 氏^(55, 56)もこの問題を扱っているが、用いたモデル化合物が C_6-C_1 系のため、 β 位や γ 位置換基の影響は未解決のまま残されていた。Gierer 氏は一連の β -グアヤシルエーテル型のモデル化合物を用いて塩素化を行ない、

第 14 図 塩素化における β -アリルエーテル型
構造の挙動 (文献 58)

第14図のような結果を得ている。すなわち、アリルグリセロール- β -アリアルエテル型構造(XXX)は核の塩素置換と共に、側鎖 α 位での側鎖置換も起こり、 α 位はアルデヒド基(XXIX)に酸化される。一方、 α 位がアルキル化されていたり(XXXII), カルボニル基が存在すると(XXXIII), 核置換が主となり側鎖置換は少なくなる。これらの結果は塩素化反応におけるリグニン側鎖の挙動を一層、明らかにしたものであるが、この研究では塩素の媒体として氷酢酸を用いることにより、酸化反応を抑えたことに問題が残されている。

以上により、今後のリグニンの塩素化反応の研究は側鎖部分の挙動に向けられることはいうまでもない。またパルプ中のリグニン自体についての研究も必要である。

過酸化ソーダ処理

実際面からの研究は多いが、リグニンが処理中どのような変化を受けるかの研究は少ない。最近では石川氏⁽⁶⁷⁾と Pearl 氏⁽⁶⁸⁾の報告が見られるだけである。アルカリ性過酸化ソーダ処理に関する両氏のモデル実験の結果を総括すると、第15図のようになる。すな

第15図 過酸化ソーダ処理におけるリグニンの挙動 (文献 67, 68)

わち、側鎖 α 位にカルボニルが存在するか、あるいは処理過程でカルボニル基が生成すると、Dakin 反応によってヒドロキノンを生じ、さらにキノンに酸化される。また側鎖 α 位以外にカルボニル基を有するモデル化合物の検討も行なわれており、 β 位の場合は $\text{C}_6\text{-C}_1$ 系のアルデヒド基やカルボキシル基の生成する

ことが知られている。しかし、その他の側鎖構造については不明なところが多く、とくにモデル実験の結果からは過酸化ソーダ処理による白色度の向上を説明することも困難である。

その他

二酸化塩素や亜塩素酸塩漂白におけるリグニンの挙動については、最近では1962年のSarkanen氏^(65, 66)の報告が見られるのみで、すでに成書(Proceedings of the wood Chemistry, IUPAC, 1962)に解説されているので省略する。また最近注目を集めている過酢酸漂白は現在、主としてわが国および米国において活発に検討されているので、もう少し時間をまっとうえて総括する機会を得たい。オゾン漂白も興味があるが、最近では大沢氏⁽⁷⁴⁾や Erdtman 氏⁽⁷⁵⁾の研究が見られるだけである。

以上、漂白におけるリグニンの挙動を述べたが、この分野の研究は晒パルプの色戻りの問題を含めると、機構的には未解決の問題が多い。さらに最近では従来のstaticな漂白法にかわるdynamicな漂白、マシン上で漂白剤をスプレーするなどの迅速漂白法が提案されているが、これらの迅速漂白におけるリグニンの挙動を検討することも必要であろう。

むすび

ここでは最近のリグニン研究の全般を触れることなく、筆者が興味を有する分野のみに止め、各研究者の業績をできるだけわしく解説することに勉めた。分析機器の進歩にともなうリグニン研究の発展、蒸解機構や漂白機構にかんする現在の知見を理解していただけたと思う。

現在、リグニン研究者にとってリグニンとはこのような化学構造を有するだろうという大凡そを提示することは、それほど困難なことではない。しかし、長年にわたり研究されてきたリグノスルホン酸やサルフェートリグニンですら、その化学構造となると不確かな部分が多く、現在、提示されているような化学構造は多分に気休めなものといえよう。したがって、今後のリグニン研究においては従来の研究方法に加えて、リグニン中の官能基や各構造型を正確に定量する方法を確立することが重要である。また、従来の研究では主として針葉樹リグニンが用いられてきたが、広葉樹リグニンについても研究を進めなければならない。リグニン研究にはまだまだ未解決の部分が数多く残されており、筆者もここ当分の間は涯のない路をたどることになりそうである。

(原稿受付 昭41. 1. 18)

引用文献

リグニン研究に導入された物理的方法

ESR 関係

- (1) R. W. Rex: *Nature*, 188, 1185(1960) 木材, 単離リグニン中の安定なラジカル。
  - (2) E. Mueller, R. Mayer, H. D. Spanagel, K. Scheffer: *Ann.*, 645, 61(1961) 安定なフェノキシ・ラジカル。
  - (3) T. N. Kleinert, J. R. Morton: *Nature*, 196, 334(1962) 木材磨砕およびアルカリ蒸解過程におけるリグニン・ラジカルの生成。
  - (4) C. Steelink, T. Reid, G. Tollin: *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 4048(1963) リグニン中のセミキノ型ラジカルの存在。
  - (5) C. Steelink: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1615(1964) 安定なフェノキシ・ラジカルの存在。
  - (6) C. Steelink: *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 2056(1965) シリンギル型の安定なフェノキシラジカルの存在。NMR 関係。
  - (7) D. E. Bland, S. S. Sternhell: *Nature*, 196, 985(1962) メタノールリグニンの NMR。
  - (8) C. H. Ludwig, B. J. Nist, J. L. McCarthy: *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1186(1964), 8, 1196(1964) モデル化合物および単離リグニンの NMR。
  - (9) 武谷, 石井, 横山, 岡本: 日化, 第 18 年会にて発表, 講演要旨集, 551(1965) チオリグニンおよび MWL の NMR。
- 木材蒸解における脱リグニン機構**
サルファイト法関係
- (10) D. W. Glennie, J. S. Mothershead: *Tappi*, 47, 356(1964) スルホン化モノマーの単離。
J. S. Mothershead, D. W. Glennie: *Tappi*, 47, 519(1964) ビニルシリンギル・スルホネートの同定。
  - (11) J. R. Parrish: *Tetrahedron letters*, No. 11, 555(1964) スルホン化モノマーの単離, 同定。
  - (12) J. Janson, E. Sjöström: *Acta Chem. Scand.*, 19, 525(1965) 広葉樹リグニンモデル化合物のスルホン化反応。
  - (13) C. Schuerch: *I & EC Prod. Res. Develop.*, 4, No. 2, 61(1965) スルホン化時のリグニンのアクセシビリティ。
  - (14) I. Croon, B. Swan: *Svensk Papperstidn.*, 67, 177(1965) スルホン化のモデル実験
  - (15) A. N. James, P. A. Tice: *Tappi*, 48, 239(1965) リグノスルホン酸のカルボキシル基
  - (16) 林, 名村: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 512(1965) カテコール核の生成。
サルフェート法関係
  - (17) 坂田: *工化誌*, 66, 272, 499, 504(1963) 速度論的研究。
  - (18) H. D. Wilder, E. J. Daleski: *Tappi*, 47, 270(196

- 4), 48, 293(1965) 速度論的研究。
- (19) 三川, 佐藤, 高崎, 海老沢: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 265(1956) 保護作用説の総括。
- (20) G. Chirkin, D. V. Tishchenko: *Zhur. Prik. Khimii*, 35, 153(1962) ジフェニルメタン構造の還元的開裂 (Tishchenko 説)。
- (21) V. P. Shchegolev, V. M. Nikitin: *Bumazh. Prom.*, 39, No. 7, 3(1964) Tishchenko 説を支持。
- (22) T. Enkvist, T. Ashorn, K. Hästbacka: *Paperi ja Puu*, 44, 395(1963) 保護作用説を支持, アリルエーテル結合の開裂促進を示唆 (T. Ashorn: *Paperi ja Puu*, 43, 655(1961) を参照)。
- (23) T. Enkvist: *Paperi ja Puu*, 45, 649(1963) Tishchenko 説を否定。
- (24) J. Gierer, B. Alfredsson: *Acta Chem. Scand.*, 11, 1516(1957) 第 1 報。
- (25) J. Gierer, I. Nore'n: *Acta Chem. Scand.*, 16, 1713(1962) 第 2 報, モデル実験, 苛性ソーダによるスチルベンおよび 1, 2-グリコールの生成。
- (26) J. Gierer, B. Lenz, I. Norén, S. Söderberg: *Tappi*, 47, 233(1964) 第 3 報, 苛性ソーダによる MWL 中のアリルエーテル結合の開裂。
- (27) J. Gierer, S. Söderberg, S. Thorén: *Svensk Papperstidn.*, 66, 990(1963) 第 4 報, Tishchenko 説を否定。
- (28) J. Gierer, B. Lenz, N. Wallin: *Acta Chem. Scand.*, 18, 1469(1964) 第 5 報, アリルエーテル結合の開裂促進, モデル実験。
- (29) J. Gierer, B. Lenz: *Svensk Papperstidn.*, 68, 334(1965) 第 6 報, 苛性ソーダによる MWL から 1, 2-グリコールの主成。
- (30) J. Gierer, B. Lenz, N. Wallin: *Tappi*, 48, 402(1965) 第 7 報, アリルエーテル結合の開裂促進。
- (31) J. Gierer, L. Smedman: *Acta Chem. Scand.*, 19, 1103(1965) 第 8 報, アリルエーテル結合の開裂機構。
- (32) J. Gierer および協力者: *Acta Chem. Scand.*, 15, 803(1961), 16, 1976(1962), 18, 1244(1964)
- (33) E. Adler, J. Marton, I. Falkehag: *Acta Chem. Scand.*, 18, 1311(1964) 第 1 報, フェニルクマラン型構造の挙動。
- (34) E. Adler, I. Falkehag, J. Marton, H. Halvarson: *Acta Chem. Scand.*, 18, 1313(1964) 第 2 報, アリルエーテル結合の開裂促進。
- (35) E. Adler, B. Wesslin: *Acta Chem. Scand.*, 18, 1314(1964) 第 3 報, 蒸解による MWL の低分子化。
- (36) J. Marton, T. Marton: *Tappi*, 47, 471(1964) チオリグニンの分子量。
- (37) J. Marton: *Tappi*, 47, 713(1964) チオリグニンの構造。
- (38) K. H. Ekman: *Tappi*, 48, 398(1965) 生成ホル

ムアルデヒドの関与。

- (39) T. N. Kleinert: Pulp Paper Mag. Can., 65, T 275 (1964) ラジカル反応の関与 (文献3を参照)。
- (40) K. V. Sarkanen, G. Chirkin, B. F. Hrutford: Tappi, 46, 375(1963) 苛性ソーダによる脱メチル反応。
- (41) 石津, 中野, 右田: 木材誌, 8, 139(1962) 第4報, アセトグアヤコン, プロピオグアヤコンの起源。
鍵野, 中野, 石津, 右田: 木材誌, 9, 85(1963) 第5報, α -ケトン基構造。
- (42) 石津, 仙頭, 中野, 右田: 木材誌, 9, 189(1963) 第6報, カルボニル基。
- (43) 石津, 中野, 右田: 木材誌, 11, 53(1965) 第7報, 縮合型バニリン酸構造。
- (44) 石津, 老田, 中野, 右田: 木材誌, 11, 114(1965) 第8報, アリルテール結合の開裂促進, Tishchenko 説の否定。
漂白時におけるリグニンの挙動
塩素関係
- (45) 佐藤, 海老沢, 三川: 工化誌, 61, 1090(1958) 第1報, リグノスルホン酸, チオリグニンの挙動。
- (46) 佐藤, 三川: 同, 35, 175(1962) 第2報, 佐藤, 小林, 三川: 同, 35, 483(1962) 第4報, 同 35, 662(1962) 第5報, 紙パ技協誌, 16, 42(1962) 第6報, N・USP 中の残リグノスルホン酸の性状。
- (47) 佐藤, 三川: Bull. Chem. Soc., Japan, 35, 477(1962) 第3報, リグノスルホン酸の挙動。
- (48) 佐藤, 小林, 三川: 紙パ技協誌, 16, 109(1962) 第7報, L・USP 中の残リグノスルホン酸の性状。
- (49) 佐藤, 小林, 三川: 紙パ技協誌, 16, 180(1962) 第8報, モデル実験, cf. 佐藤, 三川: Bull. Chem. Soc., Japan, 33, 1736(1960)
- (50) 佐藤, 小林, 三川: 紙パ技協誌, 17, 431(1963) 第9報, モデル実験。
- (51) 佐藤, 小林, 三川: 紙パ技協誌, 17, 647(1963) 第10報, 塩素化リグノスルホン酸の性状。
- (52) 佐藤, 小林, 三川: 紙パ技協誌, 18, 91(1964) 第11報, UKP 中のチオリグニンの挙動。
- (53) 中島, 大久保, 尾上: 紙パ技協誌, 18, 205(1964) 第1報, リグノスルホン酸の挙動。
- (54) 中島, 大久保, 尾上: 紙パ技協誌, 18, 228(1964) 第2報, 塩素化リグノスルホン酸の性状。
- (55) K. Sarkanen, C. W. Dence: J. Org. Chem., 25, 715(1960) モデル実験。
- (56) C. Dence, K. Sarkanen: Tappi, 43, 87(1960).

モデル実験。

- (57) K. Sarkanen, R. W. Strauss: Tappi, 44, 459(1961) モデル実験。
- (58) J. Gierer, H. Huber: Acta Chem. Scand., 18, 1237(1964) モデル実験。
- (59) C. W. Dence, J. A. Meyer, K. Unger, J. Sadowski: Tappi, 48, 148(1965) モデル実験。
- (60) 兼重, 伊藤, 武中, 近藤: 紙パ技協誌, 16, 521(1962) リグノスルホン酸, チオリグニンのアルカリ溶解性。
- (61) 田中, 河野, 伊藤, 近藤: 紙パ技協誌, 17, 599(1963) リグノスルホン酸, チオリグニンの性状。
- (62) D. H. Andrews: Pulp Paper Mag. Can., 65, T 92(1964) アルカリ溶解性。
- (63) A. Robert, C. Choudens: Assoc. Tech. Ind. Papetiere, Bull., 18, 107(1964) L材塩素化リグノスルホン酸の性状。
- (64) V. Lorås: Tappi, 48, 125(1965) N材塩素化リグノスルホン酸の性状。
二酸化塩素および亜塩素酸塩関係
- (65) K. Sarkanen, 筧井, R. A. Murphy, H. White: Tappi, 45, 25(1962)
- (66) C. W. Dence, M. K. Gupta, K. Sarkanen: Tappi, 45, 29(1962) 過酸化塩素関係。
- (67) 石川, 沖: 紙パ技協誌, 18, 477(1964), モデル実験, 19, 393(1965) リグニンの挙動。
- (68) R. H. Reeves, I. A. Pearl: Tappi, 48, 121(1965) モデル実験。
過酢酸関係
- (69) L. E. Weeks, C. W. Dence: 第3回国際漂白会議講演集, Seattle(1964) 過酢酸の消費。
- (70) 河野, 坂井, 近藤: 紙パ技協誌, 19, 27(1965) 脱リグニン。
- (71) 石川, 大久保, 沖, 渡辺: 紙パ技協誌, 19, 393(1965) モデル実験, リグニンの挙動。
- (72) 畠山, 中野, 右田: 工化誌, 68, 972(1965) モデル実験。
- (73) K. Sarkanen, J. Suzuki: Tappi, 48, 459(1965) 脱リグニン。
オゾン関係
- (74) 大沢, C. Schuerch: Tappi, 46, 79(1963) リグニンの挙動。(Tappi, 46, 84(1963) を参照)。
- (75) G. Aulin-Erdtman, 富田, S. Forsen: Acta Chem. Scand., 17, 535(1963) モデル実験。