リグニンの酸化分解に関する研究

第5報 過酢酸によるリグニンモデル化合物の酸化

愛媛大学農学部 石川 久雄, 沖 妙, 大久保克美

Studies on the Oxidative Decomposition of Lignin

5. The Degradation by Peracetic Acid of Aromatic Compounds Structurally Related to Vanillyl Alcohol Elements Present in Soft Wood Lignin

Hisao Ishikawa, Tae Oki and Katsumi Ohkubo

(Faculty of Agriculture, Ehime University, Matsuyama)

Peracetic acid has been shown to be an effective agent for the bleaching of chemical and mechanical pulps. To gain a better understanding the mechanism of delignification during pulp bleaching, the degradation by peracetic acid of some aromatic compounds, such as vanillyl alcohol, guaiacylmethyl carbinol, vanillin, acetovanillone, vanillic acid and protocatechuic acid, was carried out in the agent solution at 35°C for a prolonged period.

The main degradation products obtained in this way were vanillin, protocatechualdehyde, 2-methoxy-*p*-hydroquinone and 2-methoxy-*p*-benzoquinone from vanillyl alcohol and guaiacylmethyl carbinol. It also appears that the formation of acetovanillone from guaiacylmethyl carbinol was accelerated in a peracetic acid solution. On the other hand, the products, such as 2-methoxy-*p*-hydroquinone and 2-methoxy-*p*-benzoquinone were formed from vanillin and acetovanillone under the same conditions. But, the formation of protocatechuic acid from acetovanillone by peracetic acid was not identified. The small amounts of muconic, maleic and oxalic acids were found in the all aromatic compound solutions after peracetic acid degradation.

From above results, a scheme for the main oxidative degradation by peracetic acid of some aromatic compounds used was suggested (shown in Fig. 6).

著者等は過酸化物による脱リグニン機作を研究する目的で、先に Na_2O_2 によるリグニンモデル化合物の酸化について報告した⁽¹⁾。

その結果、pH の違いによって芳香族化合物の Na_2O_2 による酸化の様相が著しく異なることが明らかになった。またリグニンモデル化合物の核構造が同じ場合、 Na_2O_2 酸化によって生ずる芳香族化合物の酸化生成物の量がその側鎖構造によって著しく変化することからみて、過酢酸 (PA) の芳香族化合物に対する攻撃の難易は、それに結合する側鎖構造によっても影響することが大きいものと推察される。

ここでは未晒パルプの PA 漂白時におけるリグニンの溶出反応を知る一つの研究として、PA によるリグニンモデル化合物の酸化分解について研究した。

実験の部

1. リグニンモデル化合物の調製

バニリン、バニルアルコール、アセトバニロン、グアヤシルメチルカルピノール及びバニリン酸は先報⁽¹⁾で使用したものと同じものを調製し、試料とした。

2. PA によるリグニンモデル化合物の酸化

各リグニンモデル化合物 0.03 モルを少量のアルコールに溶解し、これを 3% 及び 8% の PA 水溶液 250cc 中に加えて 35°C で、所定時間まで酸化した。反応終了後、反応液中に残存する PA を Na_2SO_3 で分解したのち、発生する SO_2 ガスは通気しながら除いた。

次いで反応溶液はエーテル抽出してエーテル抽出物を分離し、酸化生成物の単離と定量に用いた。

3. PA 酸化生成物の確認と定量

酸化生成物の一部分は第 1 表に示す溶媒で東洋濾紙 No. 50 を用いて展開し、主要生成物を確認するとともに、UV 吸収スペクトル法⁽¹⁾でその生成量を測定した。

Table 1 The Rf values of aromatic compounds and the oxidation products

Developing solvents	Vanillyl alcohol	Vanillin	Vanillic acid	Protocatechuic acid	Acetovanillone	2-MeO- <i>p</i> -hydroquinone	2-MeO- <i>p</i> -benzoquinone	Guaiacylmethylcarbinol	Protocatechuic acid
A	0.84	0.67	0.50	0.70	0.53	0.76	0.79	0.93	—
B	0.83	0.40	0.15	0.47	0.53	0.03	0.09	0.96	—
C	0.92	0.90	0.71	0.88	0.93	0.92	—	0.94	0.81
D	0.27	0.76	0.71	0.06	0.80	0.16	0.92	0.48	0.00
λ max., m μ	278	280,305	260,288	312	280,303	288	298	280	260

A: water saturated with benzene; B: butyl alcohol·conc. ammonium water (4:1V/V);

C: butyl alcohol·ethyl alcohol·2N ammonium carbonate (6:5:4V/V); D: benzene·acetic acid·water (2:2:1V/V).

Table 2 The Rf values of organic acid identified

Developing solvents	Maleic acid	Oxalic acid	Muconic acid	β -Carboxy muconic acid
A	0.70	0.42	0.84	0.60
B	0.72	0.80	0.36	0.51
C				

A: phenol·formic acid·water (75:1:25V/V); B: butyl alcohol·acetic acid·water (4:1:5V/V); C: butyl alcohol·ethyl alcohol·2 N ammonium carbonate (6:5:4V/V).

他方上記のエーテル抽出物を常法に従って酸性部、アルデヒド部及びフェノール部に区分したのち、各区分をベンゼン・酢酸・水(2:2:1 V/V)混液を用いて PPC 法で展開し、各スポットを切り取り、これをアルコールで抽出する方法か、またはセルローズカラムにて同じ溶媒で流す方法で酸化生成物を分別し、得られたアルコール溶液及び流出液を減圧濃縮した。濃縮残渣はリグロインと石油エーテルで再結してバニルアルコール (MP 115°C), バニリン (MP 79~80°C), プロトカテキュアルデヒド (MP 152~154°C), バニリン酸 (MP 208~210°C), プロトカテキン酸 (DP 200°C), 2-メトキシ-*p*-ハイドロキノン (MP 82~83°C) 及び 2-メトキシ-*p*-ベンゾキノン (DP 145~147°C) を得た。かかる方法で単離した酸化生成物はいずれも標品の融点と一致し、混融試験を行なったが融点降下は認められなかった。生成する有機酸は第2表に示す PPC 法 (東洋濾紙 No. 50) で確認した。

4. アセトバニロンの P A 附加物の検索

10gr. のアセトバニロンを少量のアルコールに溶解し、このアルコール溶液を 8% の P A 水溶液 200cc 中に加え、35°C で約 3 時間酸化したのち、反応溶液は直ちに冷却し、これを氷冷したクロロホルムで抽出した。クロロホルム抽出液は冷水で数回良く洗滌したのち、無水 MgSO₄ で脱水後、CO₂ 気流中で減圧濃縮し、次いでエーテルで洗滌して未反応のアセトバニロンを

除き、デシケーター中で減圧乾燥して微黄色不定形物質を 3 gr 得た。そのうちの 90mg を 2 cc の氷酢酸に溶解し、この溶液に水 5 cc を加えたのち、飽和 K I 溶液 1 cc 加え、30 分間冷暗所に放置した。生成する I₂ は N/10 Na₂S₂O₃ で滴定した。一方アセトバニロンを同様に処理し、滴定値の差をもって過酸化物の量とした。同時にクロロホルム抽出物を水中にコロイド分散し、100°C、6 時間加水分解したのち、水蒸気蒸溜を行ない、溜出液中に含まれる酢酸を N/50 NaOH で滴定した。また上記の抽出物の IR 吸収スペクトルの測定を行なった。

実験結果

リグニンモデル化合物を P A 水溶液中にて 35°C で酸化分解し、生ずる生成物の確認と定量を行なった結果から、次に述べるような事実が判明した。

1. グアヤシルメチルカルビノール及びバニルアルコールの P A 酸化

グアヤシルメチルカルビノールを 8% P A 水溶液中で酸化分解し、分解生成物としてアセトバニロン、プロトカテキュアルデヒド、バニリン酸及び PPC で辛じて検出できる程度の 2-メトキシ-*p*-ハイドロキノンを確認した (第1図参照)。被酸化物は 30 分後に約 80% が酸化された。上記の酸化生成物の生成量が最大に達する反応時間はそれぞれ異なっていたが、個々の最大生成量は 15.41%, 4.98% 及び 2.00% であった。このほかに反応初期に未確認物約 35% が生成し、比較的短時間にしてこの化合物は消失した。上記の条件下でグアヤシルメチルカルビノールを約 6 時間酸化したところ、モデル化合物と酸化生成物は完全に分解されて、僅かにバニリン酸 1.50% を残存するに過ぎなかった。これに反し PPC 法で検出されたマレイン酸、蔞酸及びムコン酸の生成量は反応時間の経過とともに少しずつ増加した。一方 3% P A 溶液中でグアヤシルメチルカルビノールを酸化した場合、生ずる酸化生成物のうち、アセトバニロンの最大生成量が約 3%

Fig. 1 Degradation of guaiacylmethyl carbinol with peracetic acid at 35°C.

に減少するのに反し、プロトカテキュアルデヒドの生成量は約8%PAに増加したほかは、8%PA溶液中でこれを酸化したときと同程度の生成物が反応液中に含まれていた。

バニルアルコールを8%PA水溶液中で酸化した結果を第2図に示す。確認された酸化生成物はバニリン、プロトカテキュアルデヒド、バニリン酸、2-メトキシ-*p*-ハイドロキノンと2-メトキシ-*p*-ベンゾキノンであり、これらの最大生成量は反応開始後30分にして到達し、バニリン8.00%、バニリン酸4.85%、2-メトキシ-*p*-ハイドロキノン2.00%であった。プロトカテキュアルデヒド及び2-メトキシ-*p*-ベンゾキノンの生成量はPPC法で辛じて検出できる程度であった。また反応初期にバニルアルコールから未確認物約32%を生成した。PAの濃度を3%に変えた場合、バニルアルコールから生ずる主な酸化生成物の生成量は、グアヤシルメチルカルビノールをPA酸化した場合と同様に、PA濃度が8%のときと違ってバニリンの生成量が減少するのに反し、プロトカテキュアルデヒドの生成量は著しく増加した。バニルアルコールを長時間PA酸化すると、上記の酸化生成物は殆んど分解され、ムコン酸、マレイン酸及び蔞酸のみが検出された。

2. アセトバニロン及びバニリンのPA酸化

アセトバニロン及びバニリンを8%PA溶液中で酸

Fig. 2 Degradation of vanillyl alcohol with peracetic acid at 35°C.

化した場合の酸化生成物の消長と反応時間の関係について検討した結果、アセトバニロンに比べてバニリンの方がより早くPAによって酸化分解を受けた(第3図及び4図参照)。例えば、8%PA溶液中で反応開始15分後の両者の残存量はアセトバニロンは約90%、バニリンでは約3.3%であった。そしてアセトバニロンの主酸化生成物は2-メトキシ-*p*-ハイドロキノンと少量の2-メトキシ-*p*-ベンゾキノン及びバニリン酸であり、バニリンのそれは2-メトキシ-*p*-ハイドロキノン、バニリン酸と少量の2-メトキシ-*p*-ベンゾキノンであった。アセトバニロンから生ずる2-メトキシ-*p*-ハイドロキノンの最大生成量は8%PA溶液中で3時間酸化したときに52.1%であり、以後反応時間の経過とともにその生成量は減少した。一方バニリンを同様に酸化した場合は、反応開始後、15分で2-メトキシ-*p*-ハイドロキノンは既に最大生成量の43.4%に達した。そして約20時間バニリンを酸化すると2-メトキシ-*p*-ハイドロキノンは辛じてPPCで検出される程度まで酸化分解を受けて、バニルアルコールと同じくマレイン酸、蔞酸及びマコン酸のみが検出された。他方バニリン酸の生成量は2-メトキシ-*p*-ハイドロキノンのそれに比べると非常に少なく、最高収量のときでも5.22%が反応液中に存在するに過ぎなかった。またこの場合には、バニルアルコールのPA酸化で生

Fig. 3 Degradation of acetovanillone with peracetic acid at 35°C.

Fig. 4 Degradation of vanillin with peracetic acid at 35°C.

成が確認されたプロトカテキアルデヒドは PPC でも検出できなかった。3% PA 溶液中でアセトバニロンとバニリンを酸化した結果、同じ主酸化生成物を生ずるが、その生成量から、PA の濃度を少なくすると酸化が緩慢に行なわれることが明らかになった。

3. バニリン酸及びプロトカテキン酸の PA 酸化

バニリン酸は PA に対して比較的安定であって、8% の PA を使って酸化を行なった結果、第 3 表に示す

ように、24 時間 PA 酸化を行なったのちでもなお 42% のバニリン酸が残存していた。酸化生成物としてプロトカテキン酸と少量のマレイン酸、蔞酸及びムコン酸が生成されることがわかった。バニリン酸からのプロトカテキン酸の生成量は酸化時間の経過とともに次第に増加し、24 時間後に約 3.2% となった。またプロトカテキン酸を 8% PA で 24 時間酸化し、その酸化生成物として β -カルボキシムコン酸、ムコン酸、マレイン酸及び蔞酸を PPC 法で検出した。

4. アセトバニロンの PA 付加物の検索

アセトバニロンを 8% PA 溶液中で酸化し、PA のアセトバニロンに対する付加物の単離を試みたが失敗した。この付加物の存在を知るため、クロロホルム抽

Table 3 Degradation of vanillic acid in a 8% peracetic acid solution at 35°C.

Degradation products (%)	Reaction time (hrs.)				
	0.5	1.0	4.0	6.0	24.0
Vanillic acid recovered	74.6	50.6	50.2	50.0	42.0
protocatechuic acid	0.65	0.73	0.98	2.00	3.26

出物を分離し、KI を作用して過酸化物の量を測定した結果、クロロホルム抽出物 1 gr 当たり 16.15mg の過酸化物が含まれており、加水分解によって過酸化物量に相当する酢酸を生成した。またこの抽出物の IR 吸収スペクトル測定結果から、アセトバニロン中の共軛系のカルボニル基の特性を示す 1650cm^{-1} の吸収が消失し、新たに 1750cm^{-1} に強い吸収が生じた (第 5 図参照)。さらにクロロホルム抽出物の IR 吸収スペクトルはバニルアルコールのアルコール性水酸基のアセチル置換体のそれと近似したスペクトルを与え、 1750cm^{-1} の吸収帯はアセチル基の $>\text{C}=\text{O}$ のそれと一致していた。

考 察

PA は未晒パルプ中のリグニンのみをかなり選択的に攻撃し、トポケミカル反応としての性格が弱いので新しい漂白剤として注目されている^(2,3)。しかし PA による木粉及び未晒パルプからのリグニン溶出反応に関する基礎的な研究は少ない^(4,5,6)。二酸化塩素漂白、過酸化物漂白及び PA 漂白の場合の著しい反応として、これらの漂白剤が求電子試薬としてリグニンの芳香族核を選択的に攻撃して開環を起し、水溶性の酸化リグニンを与える反応が知られている^(1,7)。

リグニンモデル化合物の PA 酸化の結果から、Weeks & Dence⁽⁸⁾ と近藤氏⁽⁹⁾ らは芳香族核に結合

Fig. 5 The IR absorption spectra of acetovanillone and a un-identified compound formed from it by the oxidative degradation.

する酸素置換基の性状によってPAの芳香族核に対する攻撃の難易が決定され、芳香族核酸化に関する限りリグニンのシリングル核はグアヤシル核よりPA酸化されやすいと考えている。著者⁽³⁾らは、未晒 CGP の残渣リグニンとパルプから分離したジオキサンリグニンのPA酸化生成物をニトロベンゼン酸化して生成するバニリンとシリングルアルデヒドの生成量から、上記の考察が正しいことを立証した。グアヤシル系化合物の Na_2O_2 酸化はその側鎖構造によって影響されることから^(1,10)、 Na_2O_2 より酸化力の大きいPA酸化の場合、リグニンの核酸化^(3,6)と共に側鎖酸化も水溶性の酸化リグニンを生ずるのに関与し、また側鎖構造がPAによるリグニンの核酸化に影響するところが大きいとみるべきであろう。フェノール化合物に対するPAの作用については、その分解生成物を確認する方法で種々の酸化経路が提案されている^(1,11,12)。

リグニン中のベンジルアルコール基の性状を示すモデル化合物、バニルアルコールやグアヤシルメチルカルビノールをPA酸化すると、メトオキシル基の脱落と側鎖の酸化が起り、プロトカテキアルデヒドを生成する一方、各モデル化合物の α 位のHが酸化されてバニリンやアセトバニロンを生成した。そのほか少量のバニリン酸、2-メトキシ-*p*-ハイドロキノン、2-メトキシ-*p*-ベンゾキノン、ムコン酸、マレイン酸、及び蓚酸の生成が確認された(第1図及び2図参照)。

上記のモデル化合物の酸化生成物であるバニリンや、アセトバニロンの主なPA酸化生成物は2-メトキシ-*p*-ハイドロキノン、メトキシ-*p*-ベンゾキノンと少量のバニリン酸、マレイン酸、蓚酸及びムコン酸であった。しかしこれらのカルボニル化合物からのプロトカテキアルデヒドの生成は認められなかった(第3

及び4図参照)。アセトバニロンのPA酸化生成物からグアヤシルアセートとPA付加物の単離を試みたが何れも失敗した。しかしアセトフェノンからフェニールアセートが得られていること⁽¹²⁾、芳香族カルボニル化合物のPA付加物の構造が次第に判明していること⁽¹³⁾とアセトバニロンとPAの付加物としての過酸化物の存在が間接的に立証されたことから、バニリン及びアセトバニロンのPAによる主な酸化反応としてBayer-Villiger反応が起り、芳香族環と側鎖の結合が酸化分裂して2-メトキシ-*p*-ハイドロキノンを生じ、2-メトキシ-*p*-ベンゾキノンを経て分解重合することが明らかとなった。一方バニリン酸をPA酸化するとメトオキシル基が脱落したプロトカテキ酸を生成した(第3表参照)。そしてプロトカテキ酸は更にPAで開環し、酸化されて、 β -カルボキシムコン酸、ムコン酸、マレイン酸及び蓚酸に酸化分解された。

このことは既にMorgan⁽¹⁴⁾がプロトカテキ酸のPA酸化でカルボキシ-*o*-ベンゾキノンと β -カルボキシムコン酸を得ていることから妥当な考察といえよう。

以上のべたことから、リグニンモデル化合物はその側鎖構造の違いが、PA酸化の難易と主反応の酸化経路を決定するのに大きく影響を与えることが明らかとなった。

総 括

リグニン中のバニルアルコール基を代表するモデル化合物をPA酸化し、その酸化生成物の確認と定量を行なった結果、リグニンモデル化合物はPA酸化中に第6図に示す酸化経路によって酸化分解されることを

Fig. 6 A scheme for the degradation by peracetic acid of aromatic compounds structurally related to softwood lignin.

提唱するにいたった。

引用文献

- 1) 石川, 沖: 紙パ技協誌, 18, 479 (1964)
- 2) 河野, 近藤: 紙パ技協誌, 19, 347 (1965)
- 3) 石川, 大久保, 沖, 渡部: 紙パ技協誌, 19, 393 (1965)
- 4) B. Leopold: Tappi, 44, 230 (1961)
- 5) L. E. Weeks and C. W. Dence: Tappi, 47, No. 10, 105A (1964)
- 6) K. V. Sarkanen and J. Suzuki: Tappi, 48, 459 (1965)
- 7) K. V. Sarkanen: I.U.P.A.C., "Wood chemistry" p. 219 (1962) London.
- 8) L. E. Weeks: Tappi, 47, No. 10, 105A (1964)
- 9) 坂井, 近藤: 木材誌, 12, 57 (1966)
- 10) R. H. Peevs and I. A. Pearl: Tappi, 48, 121 (1965)
- 11) 畠山, 中野, 右田: 工化誌, 68, 972 (1965)
- 12) C. H. Hassall: "Organic Reaction" Vol. 9, p. 73 (1957)
- 13) T. Yokoyama and F. Nakara: Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1498 (1962)
- 14) L. R. Morgan Jr.: J. Org. Chem., 27, 1208 (1962)

(原稿受付 昭和 41. 4. 4)

6月号の正誤

35 ページ下から 2 行目

(コオリ全シート乾燥) → (試験採取側の上または下半分 $\frac{1}{2}$ 全シート乾燥)

36 ページ下から 3 行目

$$y_1 = q(a+1)^2 h^2 - q(a+1)h + r \longrightarrow y_1 = p(a+1)^2 h^2 - q(a+1)h + r$$