MW リグニンおよびチオリグニンの高分解能 NMR スペクトルとリグニン構造解析法への応用^{*1}

(昭和 43 年 10 月 3 日 受理)

横山 晋^{*2}・岡本毅彦^{*3}・石井忠雄^{*2}・武谷 愿^{*2}

トド松、ブナ、ナラ樹皮の各 MW リグニンおよび赤松チオリグニン等の原リグニンには DMSO- d_6 を、また原リグニンのアセチル化誘導体にはクロロホルム- d を、それぞれ NMR 溶媒に用いて、高分解能 NMR スペクトルを測定した。次いでアセチル化誘導体の NMR スペクトルから求めたフェノール性、アルコール性水酸基含量の測定結果を併用して、原リグニンの NMR スペクトルから各種結合形態の水素の含量を測定した。

その結果 MW リグニンとチオリグニンとの間の各種水素の分布には特徴的な差異が見られた。すなわち MW リグニンはチオリグニンと比べてアルコール性水酸基水素および芳香族環側鎖の脂肪族水素 H_α , H_β (側鎖脂肪族 α , β , γ 位炭素に酸素が結合する) の含量が多い。これに対してチオリグニンはフェノール性水酸基水素および芳香族環側鎖の脂肪族水素 $H_{\alpha'}$, $H_{\beta'}$ (側鎖脂肪族 α , β , γ 位炭素に酸素が結合していない) の含量が多い。

高分解能 NMR スペクトル分析によって求めた各種結合形態水素の含量および元素分析値を用いて、リグニンの基本構造単位に関する構造指数を求める新たな構造解析法を導入した。

1 緒 言

種々の調製法によって得られるリグニンあるいはリグニン誘導体の構造研究に対して、これらに含まれる各種結合形態の水素含量を求めることができれば、リグニンの化学構造を研究する上に有力な知見が得られる。高分解能核磁気共鳴 (NMR) スペクトル分析はこの目的に適した優れた分析手段となる。

Bland ら^{1,2)} はメタノールリグニンに対して初めて NMR 分析を適用した。その後 Ludwig ら³⁾ はクロロホルムに可溶なアセチル化リグニンの NMR スペクトルを測定し、その結果から各種結合形態の水素およびその含量等について興味ある報告をしている。しかしこれらのリグニン試料はリグニン単離の過程に化学変化を受けたものや、リグニン誘導体などであり、プロトリグニンに近い単離リグニン試料に対する NMR スペクトルの研究は未だ見うけられない。

ジメチルスルホキシド (DMSO) は Milled Wood リグニン (MWL) に対して優れた溶媒であることが知られており⁴⁾、さらに NMR 分析において、フェノール性、アルコール性水酸基水素のシグナルが区別されて観測される等、NMR 溶媒としても特異的な性質を示す^{5,6)}。そこで著者らはリグニンの NMR スペクトル測定の溶媒として DMSO が特に有望であると考えた。

前報⁷⁾ で、リグニンモデル物質を用いて、NMR スペクトルに対する DMSO の溶媒効果等について報告した。本報では、MW リグニン、チオリグニンおよびこれらリグニンのアセチル化誘導体について、前者に対して DMSO- d_6 、後者に対してクロロホルム- d を溶媒として NMR スペクトルを測定し、前報の基礎資料をもとに MW リグニン、チオリグニンの各種結合形態の水素含量を求めた。

さらに各種結合形態の水素含量をもとに、含酸素基の含量、元素分析値を併用して、石炭誘導体の化学構造の研究に対して用いてきた平均構造単位の解析法⁸⁾ を適用して、これら各種リグニン試料の化学構造について研究した結果を報告する。

2 実 験

2.1 リグニン試料

トド松、ブナの各心材およびナラ樹皮から、Björkman⁹⁾ の MW リグニンの調製法にしたがって試料リグニンを得た。またチオリグニン試料には、赤松材の蒸解によって得られた東洋パルプ社製のトーパリン-P を用いた (以上 4 種のリグニンを次のアセチル化リグニンに対して原リグニンと言う)。

アセチル化リグニンは次のようにして調製した。トド松、ブナ、ナラ樹皮から得た各 MW リグニンおよび赤松チオリグニン試料をおのおの 300 mg とり、ピリジン 20 ml にそれぞれ溶解させ、無水酢酸 10 ml を加えて密栓する。室温のもとでかきまぜながら 24 時間反応させ、常法により後処理を行なってアセチル化リグニン 4 種を調製した。

2.2 リグニンの含酸素基の定量

リグニンのメトキシル基、全水酸基、カルボニル基の測定は以下の方法によって行なった。まずメトキシル基は Vieböck, Brecher の定量法¹⁰⁾ により求めた。全水酸基はアセチル化法によって定量した。すなわちピリジン・無水酢酸により水浴上 98°C で 24 時間アセチル化反応を行なう。得られたアセチル化リグニンを

*1 前報, 横山 晋, 石井忠雄, 武谷 愿, 榎原 彰, 工化, 72, 346 (1969).

*2 Susumu YOKOYAMA, Tadao ISHII, Gen TAKEYA 北海道大学工学部応用化学科: 札幌市北 12 条西 8 丁目.

*3 Takehiko OKAMOTO チッソ株式会社中央研究所: 横浜市金沢区釜利谷町.

1) D. E. Bland, *Nature*, 196, 985 (1962).

2) D. E. Bland, S. Sternhell, *Australian J. Chem.*, 18, 401 (1965).

3) C. H. Ludwig, B. J. Nist, J. L. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1196 (1964).

4) F. E. Brauns, D. A. Brauns, "The Chemistry of Lignin", Academic press, New York (1960) p. 88.

5) D. E. McGreer, M. M. Mocek, *J. Chem. Educ.*, 40, 358 (1963).

6) O. L. Chapman, R. W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1256 (1964).

7) 横山 晋, 石井忠雄, 武谷 愿, 榎原 彰, *1 に同じ.

8) J. K. Brown, W. R. Ladner, *Fuel*, 39, 87 (1960).

9) A. Björkman, *Svensk Papperstidn.*, 59, 477 (1956).

10) F. Vieböck, C. Brecher, *Ber.*, 63, 3207 (1930).

水酸化バリウムによって加水分解し、ロ液をイオン交換樹脂アンバーライト IR-120 のカラムに流下させて、生成する酢酸を 0.1 N カセイソーダ水溶液で滴定して定量した。カルボニル基については、ピリジン-塩酸ヒドロキシルアミンとともに水浴上 98°C で 24 時間反応させ、生じたオキシムによる窒素の増加量から含量を求めた。

2.3 NMR 試料の調製

リグニン試料約 30 mg を NMR 試料管に秤取し、五酸化リンの乾燥剤上、減圧のもとに室温で一昼夜乾燥する。原リグニンには重水素置換 DMSO (DMSO- d_6 , Merck Sharp & Dohme of Canada 社製、純度 98%)、アセチル化リグニンには重水素置換クロロホルム (クロロホルム- d) 各 0.3 ml (濃度: 10 w/v%) を注入し、封管する。内部標準物質としてはテトラメチルシラン (TMS, 濃度: 0.4 v/v%) を用いた。

NMR スペクトロメーターは日本電子製 60 Mc. JNM-3 H-60 型である。

3 実験結果および考察

MW リグニン、チオリグニンおよびこれらのアセチル化誘導体の元素組成、メトキシ基、アセトキシ基の各含量、 C_6-C_8 当りの示性式を一括して表 1 に示した (表中のブナ MW リグニンは C_6-C_8 当りの酸素原子の個数がわずかに大きく、試料調製中に酸化をうけた可能性も考えられる)。

3.1 原リグニンの NMR スペクトル

図 1~4 に DMSO- d_6 溶媒におけるトド松、ブナ、ナラ樹皮の各 MW リグニン、および赤松チオリグニンの NMR スペクトルを示した。原リグニンの NMR スペクトルは全般的に幅広いスペクトルとして観測された。これは複雑な高分子混合物のために、同じ結合形態を持った水素であってもその近傍の構造が異なるので、水素の共鳴磁場がわずかに相違し、かつスピン-スピン結合が複雑に重複している理由等のためであろう。これに対してメトキシ基水素の共鳴磁場は狭い範囲 (モデル物質では $\delta=3.65\sim 3.95$ ppm) にあり⁷⁾、かつ 3 個のプロトンは磁氣的に等価のために鋭いシグナルとなって観測された。

原リグニンの NMR スペクトルにおいて領域 I~VI の各シグナルは、前報⁷⁾のリグニンモデル物質の NMR スペクトルを参考にすると、表 2 のように帰属される。なお、チオリグニンの構造中に存在するメルカプタン、チオエーテル等の硫黄原子の異方性効果の影響をうけたプロトンの帰属については、今後さらに検討を要する。

フェノール性水酸基水素のシグナルは、リグニンモデル物質の

表 1 リグニンおよびアセチル化リグニンの元素組成 (%)

リグニン試料	元素分析			含酸素基		示性式
	C	H	O _{diff.}	-OCH ₃ -	-COCH ₃ ^{a)}	
原リグニン						
トド松 MWL	61.9	6.1	32.0	15.7	—	$C_9H_{8.71}O_{2.88}(OMe)_{0.98}$
ブナ MWL	59.1	6.2	34.7	19.5	—	$C_9H_{8.83}O_{3.22}(OMe)_{1.32}$
ナラ樹皮 MWL	61.8	6.5	31.7	15.8	—	$C_9H_{9.48}O_{2.85}(OMe)_{0.99}$
赤松チオリグニン	68.6	6.2	25.2	13.6	—	$C_9H_{8.27}O_{1.93}(OMe)_{0.75}$
アセチル化リグニン						
トド松 MWL	60.7	5.6	33.7	12.0	19.5	$C_9H_{7.23}O_{3.03}(OMe)_{0.91}Ac_{1.07}$
ブナ MWL	59.0	5.7	35.3	15.1	23.0	$C_9H_{8.80}O_{3.16}(OMe)_{1.31}Ac_{1.47}$
ナラ樹皮 MWL	58.7	5.9	35.4	13.8	20.1	$C_9H_{7.90}O_{3.32}(OMe)_{1.12}Ac_{1.20}$
赤松チオリグニン	64.0	5.5	30.5	10.9	20.5	$C_9H_{6.66}O_{2.41}(OMe)_{0.78}Ac_{1.07}$

a) アセチル化リグニンの NMR スペクトルから測定した値。

図 1 トド松 MW リグニンの NMR スペクトル

図 2 ブナ MW リグニンの NMR スペクトル

図 3 ナラ樹皮 MW リグニンの NMR スペクトル

図 4 赤松チオリグニンの NMR スペクトル

NMR スペクトルを参考にすると⁷⁾、 δ 値 8.0 ppm より低磁場の I 領域に現われるはずであるが、8.0~16 ppm 付近までの I 領域を注意して測定したが、フェノール性水酸基と期待されるシグナルは観測されなかった。これは前報⁷⁾のモデル物質から予想されるように、フェノール性水酸基水素の共鳴シグナルが I 領域の広範囲にわたるために (リグニンモデル物質で $\delta=8.05\sim 10.15$ ppm)、あるいは水酸基の近傍に存在する求電子置換基の影

表 2 原リグニンの DMSO- d_6 溶媒における NMR スペクトルの帰属

領域 (δ ppm)	水素の結合形態	リグニンモデル物質の化学シフト ^{a)} (δ ppm)
I (8.0~)	アルデヒド基 フェノール性水酸基	HCHO 9.55~9.95 HOH(ph) 8.05~10.15
II (6.0~8.0)	芳香族 α -ビニル基の α -, β -水素	H _a 6.45~7.95 H _{vinyl} (α , β) 5.90~6.45
III (4.8~6.0)	側鎖脂肪族 α -水素 (α 位炭素に酸素の付く場合) α -カルボニル基の β -水素 (β 位炭素に酸素の付く場合)	H _{α} 4.80~5.10 5.40~5.80
IV (2.7~4.8)	α -アルコール性水酸基 メトキシ基 側鎖脂肪族 β -, γ -水素 (β -, γ 位炭素に酸素の付く場合) β , γ -アルコール性水酸基	HOH(α) 5.33~5.63 HOMe 3.65~3.95 H _{β} 3.50~4.50 HOH(β) 4.60~4.80
V (2.0~2.7)	側鎖脂肪族 α' -水素 (α 位炭素に酸素の付かない場合)	H _{α'} 2.30~2.70
VI (0.8~2.0)	側鎖脂肪族 β' -, γ' -水素 (β -, γ 位炭素に酸素の付かない場合)	H _{β'} 0.80~2.00

a) 文献 7)。

響によって、シグナルの線幅が著しく幅広くなった¹¹⁾ために観測が困難になったものと考えられる。

3.2 アセチル化リグニンの NMR スペクトル

3.2.1 アセチル化リグニンの NMR 溶媒 Ludwig ら¹²⁾はアセチル化誘導体の NMR 溶媒としてクロロホルム- d を用いている。本研究でも次の理由によりアセチル化リグニンの NMR 溶媒に同じくクロロホルム- d を用いた。すなわち原リグニンに用いている DMSO- d_6 をアセチル化リグニンの NMR 溶媒として使用すると、 $\delta=2.5$ ppm に同位体不純物の DMSO プロトンのシグナルがアセトキシ基水素のシグナルに隣接して現われる。そのために NMR スペクトルの面積強度から水素含量を測定する場合、アセトキシ基水素のシグナルの分離が困難になる。

DMSO とクロロホルムとの NMR 溶媒の違いによる各種結合水素の化学シフトは、前報⁷⁾のモデル物質の実験結果から検討したように、水酸基水素を除いて特に著しい相違は認められなかった。したがって DMSO- d_6 溶剤による原リグニンおよびクロロホルム- d 溶剤によるアセチル化リグニンの各 NMR スペクトルは直接に比較が可能である。

3.2.2 NMR スペクトルとその帰属 図 5~8 にクロロホルム- d 溶媒における各アセチル化リグニンの NMR スペクトルを示した。NMR スペクトルの各シグナルの帰属は、Ludwig ら¹²⁾のクロロホルム溶媒におけるリグニンモデル物質の NMR スペクトルの帰属を参考にして行なった。その結果を表 3 に示した。

化学シフト $\delta=2.05$ および 2.33 ppm の各シグナルは、それ

図 6 アセチル化ブナ MW リグニンの NMR スペクトル

図 7 アセチル化ナラ樹皮 MW リグニンの NMR スペクトル

図 8 アセチル化赤松チオリグニンの NMR スペクトル

ぞれ脂肪族アセトキシ基水素 ($H_{Ac(al)}$), 芳香族アセトキシ基水素 ($H_{Ac(ph)}$) の各シグナルである。また $\delta=6.00$ ppm のシグナルは、ベンジルアルコールのアセチル化により、この α -水

表 3 アセチル化リグニンの $CDCl_3$ 溶媒における NMR スペクトルの帰属

領域 (δ ppm)	水素の結合形態	リグニンモデル物質の化学シフト ^{a)} (δ ppm)
I (8.00~)	アルデヒド基 カルボキシ基	HCHO 9.48~11.50 HCOOH
II (6.20~8.00)	芳香族 α -ビニル基の α -水素	H _a 6.67~7.70 H _{vinyl} (α) 6.47~6.72
III (5.65~6.20)	α -ビニル基の β -水素 フェニルマランの α -水素 ビノレジノールの α -水素 側鎖脂肪族 β -, γ -水素 エーテル型の β -, γ -水素	H _{CαOAc} 5.94~6.05 H _{vinyl} (β) 5.87~6.32 H _{α} 5.47~5.58 H _{α} 4.73~4.85 H _{β}
IV (2.70~5.65)	側鎖脂肪族 β -, γ -水素 エーテル型の β -, γ -水素 メトキシ基	H _{CβOAc} 2.72~4.90 HOMe 3.70~3.90
V (2.25~2.70)	芳香族アセトキシ基 側鎖脂肪族 α' -水素 (α 位炭素に酸素の付かない場合)	H _{Ac(ph)} 2.27~2.29 H _{α'}
VI (1.50~2.25)	脂肪族アセトキシ基 側鎖脂肪族 β' -, γ' -水素の一部	H _{Ac(al)} 1.98~2.09 H _{β'}
VII (0.50~1.50)	側鎖脂肪族 β' -, γ' -水素 (β -, γ 位炭素に酸素の付かない場合)	H _{β'} 1.91~0.78

a) C. H. Ludwig ら¹²⁾の測定値。TMS からの化学シフトを δ (ppm) で表わした。

図 5 アセチル化トド松 MW リグニンの NMR スペクトル

11) J. G. Traynham, G. A. Knesel, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4220 (1965).

12) C. H. Ludwig, B. J. Nist, J. L. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1186 (1964).

素 (H_{CaOAc}) が著しく低磁場シフトを起こしたためである。

アセチル化 MW リグニンでは、 $\delta=1.2$ ppm 付近に遮へい効果を受けた脂肪族水素 ($H_{\beta'}$) のシグナルが原リグニンより強く現われている。この現象はリグニンの側鎖脂肪族エーテル結合がアセチル化反応により開裂して、その結果側鎖脂肪族水素が酸素による磁気異方性の影響を受けなくなったためと考えられる。

3.3 アセチル化リグニンの各種結合形態水素の含量

アセチル化リグニンの NMR スペクトルにおいて、各領域のシグナルの面積強度はそれぞれに帰属される水素の含量に比例する。各領域のシグナルは表 3 に示すように、Ⅵ領域を除いてⅠ～Ⅴの各領域は異なる結合形態の水素のシグナルが互いに重複して現われている。したがってこの重複している結合形態水素のシグナルの面積強度をそれぞれ分離して評価しなければならない。

すなわちⅢ、ⅤおよびⅥ領域はそれぞれ H_{CaOAc} 、 $H_{Ac(ph)}$ および $H_{Ac(al)}$ のシグナルのほかに、Ⅲ領域で α -ビニル基の β 水素 ($H_{vinyl(\beta)}$)、Ⅴ領域では $H_{\alpha'}$ が、Ⅵ領域では $H_{\beta'}$ の一部がそれぞれ重複している。そこでこの重複しているシグナルの面積強度は次のようにして求めた。すなわち原リグニンの NMR スペクトルについて、アセチル化リグニンのⅢ、Ⅴ、Ⅵと同じ領域範囲の面積強度を求め、次いでこれをアセチル化リグニンの面積強度に換算することによって、アセチル化リグニンのⅢ、Ⅴ、Ⅵの各領域に重複する $H_{vinyl(\beta)}$ 、 $H_{\alpha'}$ 、 $H_{\beta'}$ のシグナルに相当するプロトン含量を求めた。

3.3.1 各種結合形態水素の含量 表 4 は各アセチル化リグニンの NMR スペクトルから、上記の方法によって求めた各種結合形態水素の含量である。

表 4 アセチル化リグニンの各種結合形態水素の含量(%)

領域	水素の結合形態	トド松 MWL	ブナ MWL	ナラ樹皮 MWL	赤松チオリグニン
I	HCHO	0	0	0	0
II	H_a	17.2	12.9	13.2	19.1
III	H_{CaOAc}	1.0	2.3	1.9	0.6
IV	H_{OMe} , H_{α} , H_{β} , $H_{C\beta OAc}$	45.9	49.4	44.9	35.5
	$H_{OMe^{a)}}$	20.8	26.1	22.9	19.4
	H_{α} , H_{β} , $H_{C\beta OAc}$	25.1	23.3	22.0	16.1
V	$H_{Ac(ph)}$	3.9	3.3	3.1	13.3
VI	$H_{Ac(al)}$	20.6	25.3	20.9	12.9
VII	$H_{\alpha'}$, $H_{\beta'}$	11.4	6.8	16.1	18.5

a) 化学分析法によって測定した値。

これによれば MW リグニンの芳香族アセトキシル基水素 ($H_{Ac(ph)}$) の含量は 3~4% であり、脂肪族アセトキシル基水素は 20~25% である。一方チオリグニンの $H_{Ac(ph)}$ および $H_{Ac(al)}$ の含量はほぼ 13% である。またベンジルアルコール型がアセチル化された構造の α 位炭素につく水素 (H_{CaOAc}) は、MW リグニンで 1~2.3%、チオリグニンで 0.6% である。すなわちチオリグニンは MW リグニンと比べて、脂肪族アセトキシル基が少なく、芳香族アセトキシル基が多い。この現象はリグニンの蒸解機構¹³⁾から考えて肯定される。

3.3.2 フェノール性、アルコール性水酸基の含量 Ludwig ら⁸⁾ はアセチル化リグニンの NMR スペクトルから水酸基含量の測定を行なっている。ここではⅢ、ⅤおよびⅥ領域のシグナルの面積強度のうち、重複部分については前述 3.3 により補正して、フェノール性、アルコール性、およびベンジルアルコール性の各水酸基の含量を測定した。表 5 にその結果を示した。

表 5 原リグニンの各水酸基含量(%)

原リグニン試料	全水酸基 OH		NMR 分析法による各種水酸基の含量 OH			カルボニル基 O=C=O	エーテル O-O-(diff-)
	化学分析法	NMR 分析法	フェノール性	アルコール性	ベンジルアルコール性		
トド松 MWL	11.5	9.5	1.5	7.9	1.2	2.1	12.3
ブナ MWL	15.3	11.5	1.4	10.2	2.7	—	11.8 ^{a)}
ナラ樹皮 MWL	12.0	9.8	1.2	8.5	2.4	—	12.2 ^{a)}
赤松チオリグニン	12.7	10.5	5.3	5.1	0.7	3.0	4.6

a) カルボニル基含量を C₉ 当り 0.18 個として算出した。

さらに表 5 には化学的方法のアセチル化法によって求めた全水酸基の含量も比較のために掲げた。全水酸基の含量は、NMR 分析法によって求めた結果より、化学分析法から求めた値の方がやや過大になっている。これは化学分析法によるアセチル化反応温度が水浴上 98°C で行なっているために、エーテル結合の一部が開裂して、同時にアセチル化されたためであると考えられる。しかし両者は異なる反応経過および方法により求めたことを考慮するとほぼ良い一致と言える。また NMR 分析法から求めたフェノール性水酸基、アルコール性水酸基およびベンジルアルコール性水酸基の含量は、従来の化学分析法あるいは機器分析法から測定した結果と比較して妥当な値と言える。

本研究では、アセチル化リグニンの NMR 分析法から求めた水酸基の含量の測定値を以下の考察に使用した。

3.4 原リグニンの各種結合形態水素の含量

原リグニンの NMR スペクトルにおいて、ⅢおよびⅣ領域では 2 種類あるいはそれ以上の結合形態水素のシグナルが重複して現われている(表 2)。すなわちⅢ領域に $H_{OH(a)}$ 、 H_{α} のシグナルが、またⅣ領域に H_{OMe} 、 $H_{OH(\beta)}$ および H_{β} がともに重複している。そこでアルコール性水酸基 ($H_{OH(a)}$ 、 $H_{OH(\beta)}$) の含量には 3.3 のアセチル化リグニンの NMR スペクトルから求めた値(表 5)を用い、 H_{OMe} は別途化学的分析法によって定量した値を用いて、重複しているシグナルの各種水素の含量の内訳を求めた。

なお α -ビニル水素 ($H_{vinyl(\alpha,\beta)}$) のシグナルはⅡ領域の芳香族水素とともに、また α -カルボニル基の隣接 β -水素 (β 位炭素に酸素の付く場合) もⅢ領域に重複して現われることが予想される。しかしリグニン中の共役ビニル構造は C₆-C₉ 100 個当り約 6 個¹⁴⁾、 α -カルボニル基は約 6 個¹⁵⁾ ときわめて少ないのでこれを無視して考えた。

フェノール性水酸基水素のシグナルはⅠ領域には認められないが、前述の理由(3.1)によってⅠ領域に該当するものと解釈した方が妥当である。したがって NMR スペクトルから各種結合形態水素の含量を求めるには、元素分析によって求めた全水素からフェノール性水酸基水素を除いたものを、各領域のシグナル面積強度に按分比例させて求めた。

3.4.1 結合形態水素の含量 表 6 に原リグニンの各種結合形態水素の含量を示した。なおナラ樹皮 MW リグニンについて繰返して NMR スペクトルの測定を行なったが、分析結果に最大 5% の変化が認めれた。原リグニンの各種水素の含量分布は、アセチル化リグニンのアセトキシル基水素を除いた各種水素の含量分布と相関性がある。

MW リグニンの各種結合形態水素はトド松、ブナ、ナラ樹皮

14) B. O. Lindgren, H. Mikawa, *Acta Chem. Scand.*, 11, 826 (1957).

15) J. Marton, E. Adler, *Acta Chem. Scand.*, 15, 370(1961).

13) J. Marton, *Tappi*, 47, 713 (1964).

表 6 原リグニンの各種結合形態水素の含量 (%)

領域	水素の形態結合	トド松 MWL	ブナ MWL	ナラ樹皮 MWL				赤松チ オリグ ニン
				1	2	4	4	
I	H _{OH} (ph) ^{a)}	1.6	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	5.4
II	H _a	22.1	19.1	18.3	18.7	17.4	14.6	27.4
III	H _a , H _{OH} (α)	9.5	11.0	9.2	7.5	7.0	7.3	4.8
	H _{OH} (α) ^{a)}			1.2	2.8	2.3		0.7
	H _a			8.3	8.2	6.9		4.1
IV	H _{OMe} , H _β , H _{OH} (β)	56.4	62.9	58.8	56.3	56.3	55.1	40.1
	H _{OMe} ^{b)}		25.2	30.9	23.7			21.4
	H _{OH} (β) ^{a)}		7.0	7.6	6.0			4.5
	H _β		24.2	24.4	29.1			14.2
V	H _{a'}	4.3	1.7	2.8	4.4	6.7	6.9	8.4
VI	H _{β'}	6.1	3.8	9.8	11.8	11.4	14.7	13.9

a) アセチル化リグニンの NMR スペクトルから求めた (3・3)。

b) 化学分析法によって測定した値。

ともほぼ同じ含量分布を示している。ただしメトキシル基水素の含量がブナ MW リグニンで多いのは、一部シリングル核によって構成されているためである。ナラ樹皮 MW リグニンで、芳香族環の側鎖脂肪族 α' 位および β', γ' 位炭素 (側鎖脂肪族 α および β, γ 位炭素に酸素が結合していない) に結合している α', β', γ'-水素 (H_{a'}, H_{β'}) が約 13% ほど存在している。これは樹皮リグニンの特殊な構造に原因しているものと考えられる。しかしトド松, ブナ MW リグニンでも H_{a'}, H_{β'} がわずかではあるが存在しており, 従来考えられているリグニンの化学構造から, この結合形態水素を説明するにはさらに検討しなければならない。

3・4・2 MW リグニンとチオリグニンの各種結合水素の含量

MW リグニンの側鎖脂肪族構造で酸素原子の異方性効果をうけている H_a, H_β の含量は, チオリグニンの H_a, H_β より多い。これに対してチオリグニンは酸素原子の異方性効果をうけていない H_{a'}, H_{β'} の含量が多い。また MW リグニンは, ベンジルアルコール性水酸基水素および β, γ 位アルコール性水酸基水素の含量がチオリグニンと比べて多い。一方, チオリグニンはフェノール性水酸基の含量が多い。すなわちアルコール性水酸基の含量が多いと, 脂肪族炭素に酸素の付いた脂肪族水素 (H_a, H_β) の含量も多くなり, これに対して脂肪族炭素に酸素が付いていない場合, すなわち H_{a'}, H_{β'} 含量の多い構造では, フェノール性水酸基の含量が多くなると言う現象が認められる。すなわち H_a, H_β および H_{a'}, H_{β'} の含量と, アルコール性およびフェノール性水酸基の含量との間には相関性がある。

この現象はリグニンの蒸解反応によるチオリグニンの生成の機構を次のように考えれば矛盾なく説明できる。すなわち蒸解反応によって, リグニン構造の側鎖脂肪族の水酸基の脱離とともに, フェニル・アルキルエーテル結合の解裂反応がともに起こる。この結果チオリグニン構造にフェノール性水酸基および脂肪族構造に酸素の結合していない H_{a'}, H_{β'} 構造が形成される。この説明は従来の蒸解機構の結論¹³⁾を裏付ける結果が NMR 分析によっても得られたことを示すものである。

3・5 リグニンの平均構造単位の解析

最近, 天然高分子物質の化学構造の解析に物理的手法による機器分析の応用がめざましく, 特に高分解能 NMR 分析を適応して, 複雑な高分子混合物の石油留分や石炭類の構造解析に優れた成果をあげている。そこでリグニンの平均的な基本構造単位をより簡便に解析する目的のために, 各種結合形態水素の含量および元素組成を基にして, Brown, Ladner⁸⁾ および著者ら¹⁰⁾が石炭類の平

均構造単位を求めるために行なってきた構造解析法を, リグニンの化学構造の解析に試みた。

3・5・1 芳香族構造に関する構造指数 リグニンの平均構造単位についての芳香族構造に関する構造指数としては, 石炭類の構造解析の場合と同じく, 1) 芳香族性 (f_a): 全炭素数に対して芳香族構造を構成する炭素数の割合, 2) 芳香族環縮合度 (H_{au}/C_a): 芳香族環が置換構造をとらないと考えた場合の, 芳香族水素と芳香族炭素の割合——を導入してリグニンの構造解析に適するように次式のように修正を加えた。

$$f_a = \frac{\frac{C}{H} - \frac{H_a}{H} \cdot \frac{1}{a} - \frac{H_{a'}}{H} \cdot \frac{1}{b} - \frac{H_{\beta}}{H} \cdot \frac{1}{c} - \frac{H_{\beta'}}{H} \cdot \frac{1}{d} - \frac{H_{OMe}}{H} \cdot \frac{1}{3}}{\frac{C}{H}} \quad (1)$$

$$\frac{H_{au}}{C_a} = \frac{\frac{H_a}{H} \cdot \frac{1}{a} + \frac{H_{a'}}{H} \cdot \frac{1}{c} + \frac{H_{\beta}}{H} + \frac{H_{OH(ph)}}{H} + \frac{O_{-O-}}{H} + \frac{H_{OMe}}{H} \cdot \frac{1}{3}}{\frac{C}{H} - \frac{H_a}{H} \cdot \frac{1}{a} - \frac{H_{\beta}}{H} \cdot \frac{1}{b} - \frac{H_{a'}}{H} \cdot \frac{1}{c} - \frac{H_{\beta'}}{H} \cdot \frac{1}{d} - \frac{H_{OMe}}{H} \cdot \frac{1}{3}} \quad (2)$$

ここで C/H, O_{-O-}/H は元素分析およびメトキシル基以外のエーテル酸素の含量によって求められる原子比である。H_a/H, H_{a'}/H, H_β/H, H_{β'}/H, H_β/H および H_{OMe}/H はそれぞれの結合形態水素の全水素に対する割合であり, NMR 分析から求めることができる。また a, b, c, d はそれぞれ芳香族環側鎖脂肪族の α 位および β, γ 位炭素 (α, β, γ 位炭素に酸素が結合している), さらに α' 位および β', γ' 位炭素 (α, β, γ 位炭素に酸素が結合していない) に結合している水素の平均個数である。ここで a, b の値は α および β, γ 位炭素に酸素が結合しているので水素の結合し得る平均個数として a=1 および b=1.5 を採用するのが最も妥当である。これに対して c, d の値は α' および β', γ' 位炭素に酸素が結合していないので c=2, d=2.5 とした。

(1) および (2) 式を用いてリグニンの構造解析を行なうにあたり, 次のような構造上の仮定を設けた。1) メトキシル基およびエーテル酸素は芳香族環に付く。2) ビフェニルおよびジフェニル・エーテル構造は存在しない。3) N, S 元素は無視する。仮定 1 については, リグニン中にピノレジノール構造のようなアルキル-アルキルエーテル構造が存在するが僅少であるので容認される。仮定 2 については, Pew¹⁷⁾ は針葉樹リグニン中にビフェニル結合が約 25% 存在すると報告しており, さらにジフェニルエーテル構造がリグニン構造中に存在するという証拠がある。したがって仮定 2 につきさらに検討の要があるが, ここではこのような構造を無視して考えた。仮定 3 はチオリグニンの場合特に問題とすべきであるが, ここではとりあえず無視し得るものとみなして解析を進めた。

3・5・2 芳香族環の置換構造に関する構造指数 平均構造単位に関する芳香族環の置換構造に対してさらに次の構造指数が与えられる。3) 芳香族環の全置換指数 (σ_{tot}): 芳香族環の置換可能な位置総数に対して, 実際に置換構造をとる割合。さらにこの置換指数の内訳として, 4) メトキシル基置換指数 (σ_{OMe})。5) 脂肪族置換指数 (σ_{al})。また側鎖脂肪族基について, 6) 側鎖脂肪族の

16) 武谷 愿, 伊藤光臣, 鈴木 章, 横山 晋, 燃協誌, 43, 837 (1964)。

17) J. C. Pew, J. Org. Chem., 28, 1048 (1963)。

炭素鎖長さを表わす指数 (H_0/H_a)。これらの構造指数はそれぞれ (3), (4), (5), (6) の各式により求めることができる。

$$\sigma_{tot}=1$$

$$\left\{ \frac{C}{H} - \frac{H_a}{H} \cdot \frac{1}{a} - \frac{H_\beta}{H} \cdot \frac{1}{b} - \frac{H_{a'}}{H} \cdot \frac{1}{c} - \frac{H_{\beta'}}{H} \cdot \frac{1}{d} - \frac{H_{OMe}}{H} \cdot \frac{1}{3} \right\} \quad (3)$$

$$\sigma_{OMe}$$

$$= \frac{\frac{H_{OMe}}{H} \cdot \frac{1}{3}}{\frac{C}{H} - \frac{H_a}{H} \cdot \frac{1}{a} - \frac{H_\beta}{H} \cdot \frac{1}{b} - \frac{H_{a'}}{H} \cdot \frac{1}{c} - \frac{H_{\beta'}}{H} \cdot \frac{1}{d} - \frac{H_{OMe}}{H} \cdot \frac{1}{3}} \quad (4)$$

$$\sigma_{a1}$$

$$= \frac{\frac{H_a}{H} \cdot \frac{1}{a} + \frac{H_{a'}}{H} \cdot \frac{1}{c}}{\frac{C}{H} - \frac{H_a}{H} \cdot \frac{1}{a} - \frac{H_\beta}{H} \cdot \frac{1}{b} - \frac{H_{a'}}{H} \cdot \frac{1}{c} - \frac{H_{\beta'}}{H} \cdot \frac{1}{d} - \frac{H_{OMe}}{H} \cdot \frac{1}{3}} \quad (5)$$

$$H_0/H_a = \frac{\frac{H_\beta}{H} \cdot \frac{1}{b} + \frac{H_{\beta'}}{H} \cdot \frac{1}{d}}{\frac{H_a}{H} \cdot \frac{1}{a} + \frac{H_{a'}}{H} \cdot \frac{1}{c}} \quad (6)$$

上式の各構造指数を解析するに当り、構造上で設定される仮定は 3・5・1 で述べた仮定と同じである。ただし (3), (4), (5) 式は平均構造単位の芳香族構造がベンゼン環の場合にのみ適用できる。芳香族環に付く側鎖脂肪族の炭素鎖長さは、構造指数 H_0/H_a に 1 を加えた値 (炭素個数) として与えられる。またベンゼン環の置換個数は $\sigma \times 6$ により求めることができる。

3・5・3 リグニンの平均構造単位 各リグニンの芳香族性 f_a および芳香族環縮合度 H_{au}/C_a の構造指数を表 7 に示した。なおグアヤシルプロパンの各構造指数も参考のために最後欄に示した。

表 7 MW リグニンおよびチオリグニンの平均構造単位の指数

リグニン試料	f_a	$\frac{H_{au}}{C_a}$	σ			$\frac{H_0}{H_a} + 1$
			σ_{tot}	σ_{OMe}	σ_{a1}	
トド松 MWL	0.56	1.14	0.54	0.17	0.22	2.8
ブナ MWL	0.54	1.19	0.56	0.24	0.21	3.0
ナラ樹皮 MWL ^{a)}	0.51	1.15	0.55	0.19	0.20	3.8
赤松チオリグニン	0.67	0.85	0.56	0.11	0.14	2.8
グアヤシルプロパン	0.60	1.00	0.50	0.17	0.17	3.0

a) 表 6 の 1) の結果を用いて各構造指数を求めた。

芳香族物質の環縮合度 H_{au}/C_a はベンゼン環で最大 1.0 であり、1 以上の値になることはない。MW リグニンで環縮合度が 1 以上わずかに大きいのは、構造解析の上で用いている仮定に適正を欠く点があるためと考えられる。しかし H_{au}/C_a 値がほぼ 1 に近いこと、および用いている仮定を考慮すると、MW リグニンの芳香族構造はベンゼン環によって構成されているものと言える。次にこの MW リグニンの平均的な基本構造単位に関する芳香族環側鎖置換構造につき考察を進める。

トド松 MW リグニンの置換指数 $\sigma_{tot}=0.54$ から、ベンゼン環において約 3.2 カ所で置換構造をとっていることがわかる。さらにこの置換基の種類に注目すると、メトキシル基置換基は $\sigma_{OMe}=0.17$ から約 1 カ所、脂肪族置換基は $\sigma_{a1}=0.22$ から約 1.3 個となる。またこの脂肪族置換基の側鎖炭素個数は H_0/H_a+1 から

約 2.8 個である。すなわちトド松 MW リグニンはほぼフェニルプロパンの骨格構造を持ち、かつ芳香族環には、メトキシル基置換、含酸素置換を各 1 個を持つ基本構造単位から構成されていることがわかる。この基本構造単位の f_a の値は、実測値とほぼ満足する一致を得た。

ブナ MW リグニンも構造指数 H_{au}/C_a および σ_{a1} から同じく骨格構造はフェニルプロパンであることがわかる。しかしメトキシル基置換は 1.4 個とやや大きく、一部シリリング核のようにメトキシル基が 2 カ所で置換されたものも存在する。これに対してナラ樹皮 MW リグニンの側鎖脂肪族の炭素個数は 3.8 とやや大きく、したがって芳香族性 f_a は 0.51 と他の MW リグニンより小さい。これは樹皮リグニンの特長として、タンニンその他の脂肪族構造がリグニンと結合して存在するといわれており、このことを加味すると上述の結果はうなずける。

チオリグニンの H_{au}/C_a は 0.85 とやや低く、一部ナフタリン環の存在を意味するような結果が得られたが、これを結論するにはさらに検討の要がある。しかしメトキシル基、側鎖脂肪族基の置換は MW リグニンよりかなり少なくなっており、必然的に芳香族性 f_a は 0.67 と大きい。すなわち蒸解反応によりリグニンの側鎖脂肪族構造の一部において脱アルキルやさらに脱メトキシル反応を伴っているものと解釈される。

以上のリグニンの平均構造単位の解析結果は、従来述べられているプロトリグニンの化学構造とほぼ一致している。しかし構造解析上用いている仮定や、NMR スペクトルの帰属の面などで、リグニンの構造上の細部にわたり考慮をはらっていないので、フェニルプロパンの構造指数とわずかに相違するのはこの影響のためと考えられる。したがって、一層詳細な化学構造の解析には α -カルボニル基、共役ビニル構造等の正当な評価、さらに用いている構造上の仮定等についても検討の要がある。

リグニンの化学構造は、芳香族環や側鎖脂肪族の部分で各種の含酸素活性基の構造をとるか、あるいは酸素によるエーテル結合により他の基本構造単位と重合構造を形成している。従来この含酸素活性基や基本構造間の結合様式に関する研究は、主として選択的な化学反応や、UV, IR 等の機器分析により研究されてきた。リグニンの NMR スペクトルでは、このような酸素による磁気異方性の影響を受けたプロトンが特異な化学シフトを持つので、リグニンの酸素に関する結合の様式について重要な知見が得られる。

また NMR 分析による基本構造単位の解析法は、現段階ではリグニン構造について幾つかの仮定を含んではいるが、元素分析値、含酸素基の測定結果、NMR スペクトルの各種結合形態水素の相対的な含量等の確実な実測値を根拠として組立てたものである。したがって今後各種のリグニンおよびリグニン誘導体の構造解析に対しても、この構造解析法が有効に適用できるものと思われる。

(昭和 40 年 4 月、日本化学会第 18 年会並びに昭和 41 年 4 月、日本化学会第 19 年會に発表)

本研究を行なうに当り種々の有益なる御助言をいただいた北海道大学農学部榎原 彰教授、北海道大学工学部下川繁三氏に対し厚く感謝する。