

リグニンの熱分解ガスクロマトグラフィー\*

渡辺 康光\*\*・北尾弘一郎\*\*\*

Yasumitsu WATANABE\*\*, Koichiro KITAO\*\*\* : Pyrolytic Gas-Liquid Chromatography of Lignin

リグニンの熱分解生成物のガスクロマトグラフィーによる研究については、従来二、三の報文<sup>1)2)</sup>がある。ZAVARIN et al<sup>3)</sup>は *Sequoia sempervirens* 材の乾留生成物より、フェノールおよびグアヤコールの各種同族体を検出定量している。本実験は各樹種から同一の単離方法に従って調製したリグニン、同一の樹種から異なつた単離方法で調製したリグニンのそれぞれの熱分解生成物にいかなる差異が生ずるかを考察することにより、各種リグニンを特徴づけると同時にリグニンの熱分解機構と構造的知見を得ることを目的として、熱分解ガスクロマトグラフィーによる研究を行なつた。

試料木材として、針葉樹からはアカマツ、広葉樹からはブナ、モッコク、サクラの各材を用いたが、針葉樹と広葉樹とでは分解生成物にリグニン骨格に明らかに由来する大きな差異を認められた。すなわち、アカマツ材の単離リグニンの場合はグアヤシル同族体のみであるが、ブナ材、モッコク材の単離リグニンの場合はグアヤシル同族体のみならず、同様のシリングル同族体をも与えた。さらにサクラ材単離リグニンの場合はグアヤシル、シリングル同族体以外にフェノールの著しい生成を示した。

同一のアカマツ材から調製したリグニンの単離方法による差異は分解生成物の種類においては認められず、生成物の量比関係において認められた。

実 験

機器分析：YANAGIMOTO GCG-220 ガスクロマトグラフ、GCF-101 水素炎イオン化検出装置および熱分解装置を用いた。カラム (5φ×2000mm) 充填剤は Celite 545 の担体と DC 550 Silicone oil の固定相液体 (7 : 3 W/W) とで調製した。キャリアーガスとしてヘリウムを用い、180°C で操作した。熱分解の簡易性と再現性を考慮して、熱分解装置を直接にガスクロマトグラフの注入口に接続し、0.5~2.0mg の試料をヘリウム気相中 500°C で熱分解させた。生成物の同定は標品との保持時間の一致によりなされたが生成物間の量比の決定は標準物質として、ピロガロール-1, 3-ジメチルエーテルをとり、たとえばグアヤコールと 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 のモル比におけるメタノール溶液を調製し、注入液として、それぞれのクロマトグラムをとり、あらたに両者のピーク面積比を縦軸に、モル比を横軸にとり、検量線を作成し、熱分

\* 第15回日本木材学会 (1966年4月) にて発表

\*\* 京都大学農学部 (Faculty of Agriculture, Kyoto University)

\*\*\* 木材化学研究部門 (Division of Wood Chemistry)

解クロマトグラムの中の両者のピーク面積を求めて、検量線から逆に両者のモル比を決定した。他の化合物の場合もピロガロール-1,3-ジメチルエーテルを標準として同様に決定した。ただし、ピーク幅がせまいグアヤシル同族体とフェノールに対しては幅を一定とみなして面積のかわりに高さを用いた。

ニトロベンゼン酸化<sup>4)</sup>：脱脂木粉 3 g を 10% 水酸化ナトリウム水溶液 60ml とニトロベンゼン 2ml とともに、オートクレーブ中で 2 時間、165°C に加熱したのち濾過し、濾液をエーテルで抽出して中性部を除き、水層を希塩酸で酸性にし、エーテルで抽出し、エーテル溶液を乾固後過剰のベンゼンにとかし、不溶物を濾過し、濾液を濃縮したのちメタノールを加えて全容を 5ml として試料液とした。

標品の調製<sup>5)</sup>：標品のうちフェノール、グアヤコール、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテルは市販品（東京化成）であり、4-オキシ-3-メトキシトルエン、4-オキシ-3-メトキシエチルベンゼン、4-オキシ-3,5-ジメトキシトルエン、4-オキシ-3,5-ジメトキシエチルベンゼンはそれぞれバニリン、アセトバニロン、シリンガアルデヒド、アセトシリンゴンを WOLFF-KISHNER 還元により、4-オキシ-3-メトキシプロピルベンゼン、4-オキシ-3,5-ジメトキシプロピルベンゼンはオイゲノール、4-オキシ-3,5-ジメトキシアリルベンゼン<sup>6)7)</sup>を ADAMS 白金により還元し、4-オキシ-3-メトキシビニルベンゼンはフェルラ酸の脱炭酸により、それぞれ合成した。

チオリグニンの調製：チップ 70 g を硫酸塩法蒸煮液（水酸化ナトリウム 11 g、硫化ナトリウム 12 g、水 280ml、硫化度 25%）とともに試験用蒸解釜にいれ約 1 時間で 165°C まで昇温し、同じ温度に 1 時間保つた。冷却後蒸煮廃液を酢酸で pH 5 にまで中和し、リグニンの沈殿物を濾別した。沈殿は希水酸化ナトリウム溶液にとかし、酢酸を加えて再沈殿させて精製し、デシケーター中で乾燥した。

ジオキサリグニンの調製：脱脂木粉 15 g を濃塩酸 1.5ml を含む 150ml のジオキサン中で 7~8 時間、80~90°C に加熱し、濾過後濾液を濃縮、粘ちよう物を少量の水酢酸に溶解し、多量の水に注入し、沈殿させ濾別した。沈殿物は再び酢酸にとかし、多量の水から再沈殿を行ない、濾別後水洗し、デシケーター中で乾燥した。

塩酸リグニンの調製：脱脂木粉 100 g に 42% 塩酸 2 l をかきまぜながら加え、1~5°C で 2 時間放置後氷水 650ml を加えて室温に 18 時間放置した。そののちさらに氷水 650ml を加えてうすめリグニンを濾過し、希塩酸、水、希炭酸ナトリウム溶液、水で順次洗浄し、デシケーター中で乾燥した。

エタノールリグニンの調製：脱脂木粉 20 g を濃塩酸 8ml を含む 99.5% エタノール 200ml とともに湯浴中で 5 時間還流煮沸し、濾過後濾液を濃縮し、粘ちよう物を少量の水酢酸にとかし、多量の水に注下し、沈殿させたリグニンは濾過後ジオキササンに溶解し、多量の水から再沈殿を行ない、濾別後水洗し、デシケーター中で乾燥した。

### 実験結果および考察

リグニンの熱分解生成物はきわめて種類が多く、ガスクロマトグラフィーにより検出され得るものはかぎられている。今回用いた DC 550 カラムで同定された化合物の保持時間をピロガ

Table 1. Retention Time and Relative Retention Time of Pyrolysis Products.

Products	Retention Time (min)	Relative Retention Time
phenol	2.2	0.16
guaiacol	4.0	0.29
4-hydroxy-3-methoxytoluene	6.0	0.43
4-hydroxy-3-methoxyethylbenzene	8.7	0.62
4-hydroxy-3-methoxyvinylbenzene	11.0	0.79
4-hydroxy-3-methoxypropylbenzene	12.5	0.89
pyrogallol-1,3-dimethylether	14.0	1.00
4-hydroxy-3,5-dimethoxytoluene	20.8	1.49
4-hydroxy-3,5-dimethoxyethylbenzene	28.8	2.06
4-hydroxy-3,5-dimethoxypropylbenzene	40.6	2.90

ロール-1,3-ジメチルエーテルを標準とした相対保持時間とともに表示した (Table 1)。

熱分解温度は 500°C に統一した。これは分解生成物の収量がこの温度で最高になるという意味ではなくて、明確なクロマトグラムを得るためと、ラジカル反応を含む二次的分解あるいは結合反応をできるだけさけるためであつた。すなわち、400°C では分解が短時間に完了せず、従つてクロマトグラムは明確な分離を示さない。600°C または 700°C になると 500°C でえられるグアヤシル同族体はさらに分解が進み、多量のフェノールおよびグアヤコールを与える。同時にフェノールの多量の生成はフェノキシラジカルとメチルラジカルの結合の結果<sup>8)</sup>、*o*-クレゾールおよび *p*-クレゾールを副生する。リグニンの単離方法によつて、リグニンの熱分解生成物間にいかなる差異を生ずるかを確かめるために、アカマツ材から調製したチオリグニン、ジオキサニリグニン、塩酸リグニン、エタノールリグニンの各 1mg の熱分解クロマトグラムをとつた。その結果は Fig. 1. に示されている。これらの単離リグニンの熱分解生成物(グアヤコール、4-オキシ-3-メトキシトルエン、4-オキシ-3-メトキシエチルベンゼン、4-オキシ-3-メトキシビニルベンゼン、4-オキシ-3-メトキシプロピルベンゼン) はすべて同じであるが大きな違いはチオリグニンの場合、グアヤコールが他のグアヤシル同族体より大きなピーク面積を示し、それに対して、他の単離リグニンはグアヤコールよりむしろ4-オキシ-3-メトキシトルエンが最も大きなピークを示すことである。これはたぶんチオリグニンのフェニルプロパン骨格中の  $\gamma$ -炭素の置換基の違いに帰因すると考えられる。

広葉樹チオリグニンを熱分解するとグアヤシル同族体以外に、類縁のシリギル同族体が生成する (Fig. 2~4)。ブナ材のリグニンはシリギル核がグアヤシル核にくらべて多いとされ、モッコク材は逆に少ない代表例である。またサクラ材はニトロベンゼン酸化の際、*p*-オキシベンツアルデヒドが顕著に認められる一例である。この3種の広葉樹のチオリグニンの熱分解クロマトグラムを比較してみると明らかに次のことがわかる。ブナ材のリグニンの場合はシリギル同族体のピーク面積はグアヤシル同族体にくらべてかなり大きく、モッコク材のリグニンの場合は逆である。サクラ材リグニンの場合は前2者と異なり、フェノールの生成が明らかに確認される。以上の結果をそれぞれの樹種別に生成化合物間のモル比 (ピロガロール-1,3-ジメチルエーテル標準) として表わした (Table 2)。

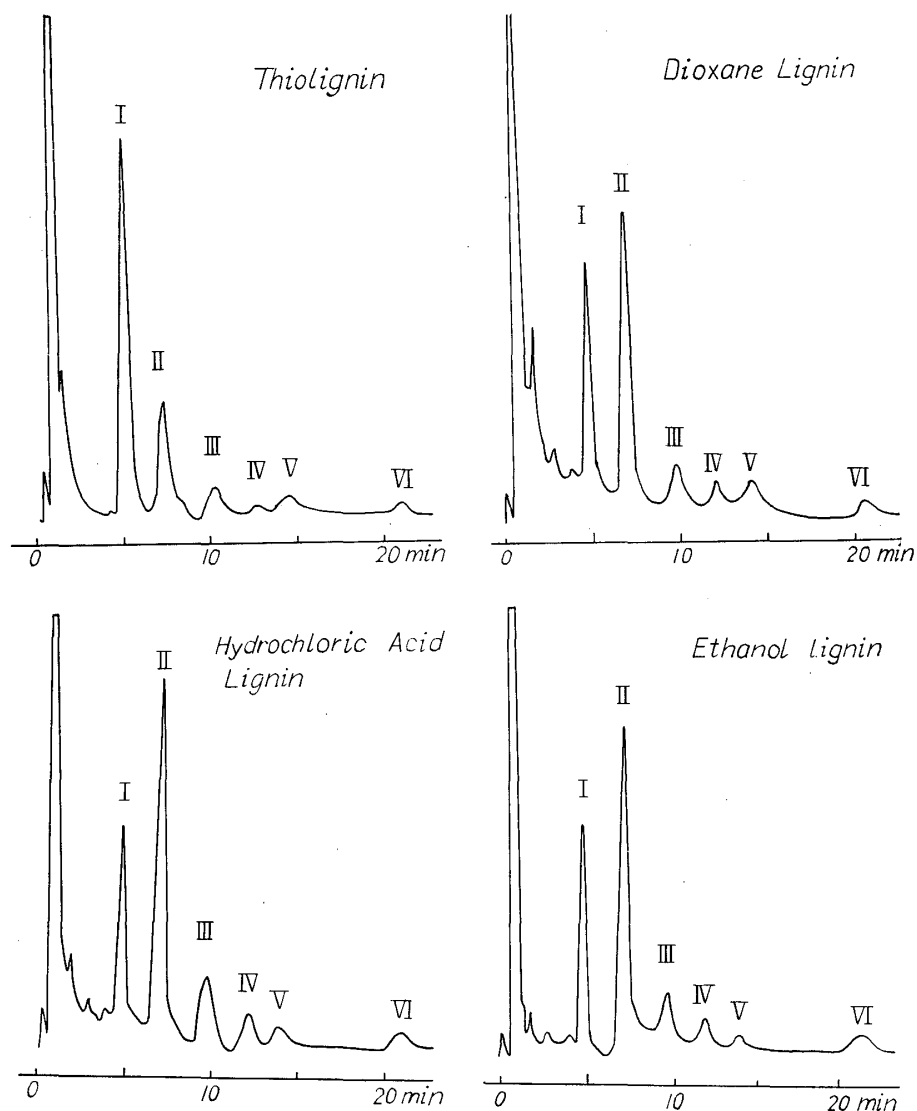


Fig. 1. Pyrolytic Gaschromatograms of AKAMATSU Wood Lignins.

- I. guaiacol
- II. 4-hydroxy-3-methoxytoluene
- III. 4-hydroxy-3-methoxyethylbenzene
- IV. 4-hydroxy-3-methoxyvinylbenzene
- V. 4-hydroxy-3-methoxypropylbenzene
- VI. unidentified, presumably *trans*-isoeugenol

Table 3. は熱分解から生成する主生成物であるピロガロール-1,3-ジメチルエーテルと4-オキシ-3,5-シメトキシトルエンの合計と、グアヤコールと4-オキシ-3-メトキシトルエンの合計とのモル比をアルカリ性ニトロベンゼン酸化の際に生成するシリングアルデヒドとバニリンのモル比と比較したものである。そのモル比は、サクラ材の場合はかなり異なるが明らかにブナ材、モッコク材の場合は同じ傾向を有することがわかる。熱分解反応は一般に過度に結合の切断や再結合をとまなうため、構造推定に役立たない場合があるが上の実験で示されたように、リグニンの場合は適当に選ばれた分解および検出装置や分解温度では、質的にも量的にも従来

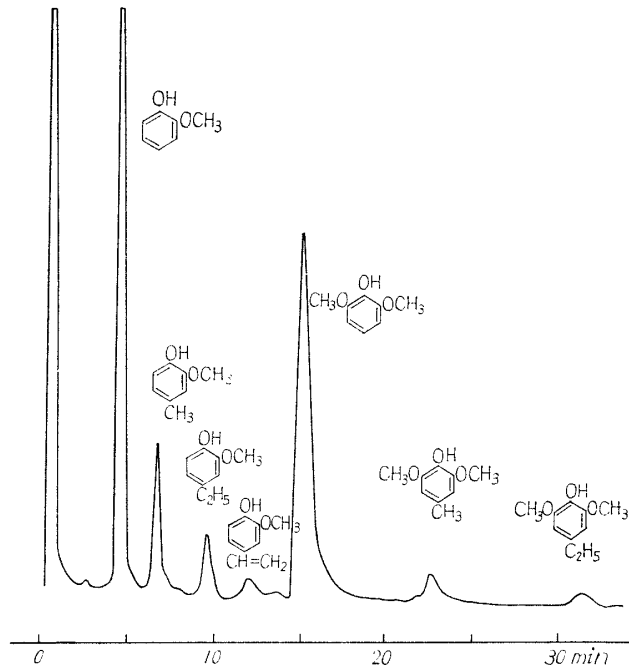


Fig. 2. Pyrolytic Gaschromatogram of BUNA Wood Thioglignin.

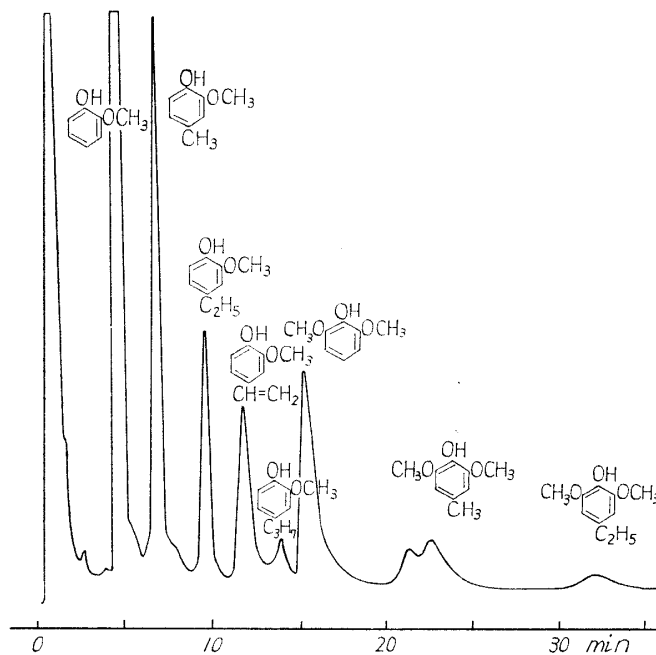


Fig. 3. Pyrolytic Gaschromatogram of MOKKOKU Wood Thioglignin.

の化学分解反応と関連の高い結果がえられ、特に熱分解ガスクロマトグラフィーでは微量の試料を用いて、生成物の同定と量比の決定が容易であることがわかった。

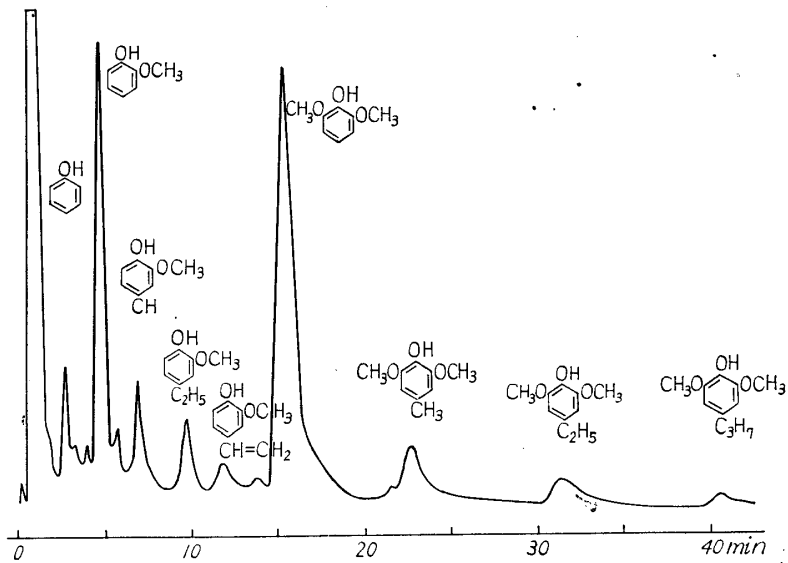


Fig. 4. Pyrolytic Gaschromatogram of SAKURA Wood Thiolignin.

Table 2. Mole Ratio of Pyrolysis Products of BUNA, MOKKOKU, and SAKURA Wood Thiolignin.

Products	Mole Ratio		
	BUNA	MOKKOKU	SAKURA
phenol	+	+	0.1
guaiacol	0.6	3.6	0.4
4-hydroxy-3-methoxytoluene	0.3	1.2	0.2
4-hydroxy-3-methoxyethylbenzene	—	—	—
4-hydroxy-3-methoxyvinylbenzene	—	—	—
4-hydroxy-3-methoxypropylbenzene	+	0.1	+
pyrogallol-1,3-dimethylether	1.0	1.0	1.0
4-hydroxy-3,5-dimethoxytoluene	0.3	0.6	0.4
4-hydroxy-3,5-dimethoxyethylbenzene	0.1	0.3	0.2
4-hydroxy-3,5-dimethoxypropylbenzene	+	+	0.1

Table 3. Comparison of Pyrolysis and Nitrobenzene Oxidation Products.

Mole Ratio	BUNA	MOKKOKU	SAKURA
pyrogallol-1,3-dimethylether plus 4-hydroxy-3,5-dimethoxytoluene to guaiacol plus 4-hydroxy-3-methoxytoluene	1.4	0.3	2.3
syringaldehyde to vanillin	1.7	0.5	1.1

要 約

DC 550 を固定相液体とするカラムを用いて熱分解ガスクロマトグラフィーにより、アカマツのリグニンの熱分解生成物からグアヤコール、4-オキシ-3-メトキシトルエン、4-オキシ-3-

メトキシエチルベンゼン, 4-オキシ-3-メトキシビニルベンゼン, 4-オキシ-3-メトキシプロピルベンゼンを, ブナ材等の広葉樹リグニンからフェノール, グアヤコール, 4-オキシ-3-メトキシトルエン, 4-オキシ-3-メトキシエチルベンゼン, 4-オキシ-3-メトキシビニルベンゼン, 4-オキシ-3-メトキシプロピルベンゼン, およびピロガロール-1,3-ジメチルエーテル, 4-オキシ-3,5-ジメトキシトルエン, 4-オキシ-3,5-ジメトキシエチルベンゼン, 4-オキシ-3,5-ジメトキシプロピルベンゼンを分離同定した。ブナのリグニンとモッコクのリグニンの場合はグアヤシル同族体とシリギル同族体の生成比がニトロベンゼン酸化の際のバニリンとシリンガアルデヒドの生成化に類似することを確認した。サクラのリグニンの場合はフェノールの生成が顕著であり, これはニトロベンゼン酸化の際の *p*-オキシベンツアルデヒドの生成が著しい事実と対応すると考えられる。

### Summary

Lignin preparations from AKAMATSU (*Pinus densiflora*), BUNA (*Fagus crenata*), MOKKOKU (*Ternstroemia japonica*), YAMAZAKURA (*Prunus jamasakura*) were subjected to pyrolytic gas chromatography at 500°C using column packed with 30% silicone DC 550 on celite 545. In the pyrolysis products, besides other unidentified peaks, following products were confirmed by comparison with retention times of specimen. Guaiacol, 4-hydroxy-3-methoxytoluene, 4-hydroxy-3-methoxy-1-ethylbenzene, 4-hydroxy-3-methoxy-1-vinylbenzene, 4-hydroxy-3-methoxy-1-propylbenzene were confirmed from softwood lignins, and from hardwood lignins, besides these products, pyrogallol-1,3-dimethylether, 4-hydroxy-3,5-dimethoxytoluene, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-1-ethylbenzene and 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-1-propylbenzene. The mole ratio of 4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl derivatives to 4-hydroxy-3-methoxyphenyl derivatives in the pyrolysis products had analogy with the ratio of syringaldehyde to vanillin in the alkaline nitrobenzene oxidation products of the same wood. Lignin from YAMAZAKURA gave phenol remarkably on pyrolysis, corresponding to the fact that the same wood gave considerable amount of *p*-hydroxybenzaldehyde in nitrobenzene oxidation.

### 文 献

- 1) SANDERMAN W. et al., Holz als Roh- und Werkstoff, **22**, 377 (1964).
- 2) HRUTFIORD, F. Tappi, **48**, 48 (1965).
- 3) ZAVARIN E. et al., Tappi, **46**, 320 (1963).
- 4) 北尾弘一郎, 木材研究, No. **34**, 54 (1965).
- 5) SCHUBERT W. J. and F. F. NORD, J. Org. Chem., **26**, 5089 (1961).
- 6) MAUTHNER, F. J. PRAKT. Chem., **2**, 121, 256 (1929).
- 7) HAHN and WASSMUTH, Ber., **67**, 696 (1934).
- 8) MULCAHY M. F. R. and D. J. WILLIAMS, Aust. J. Chem., **18**, 20 (1965).