

木材の重水素化赤外線吸収スペクトル

谷 口 禎・原 田 浩

The Infrared Spectra of the Deuterated Japanese Cypress
(*Chamaecyparis obtusa* Endl.) Wood and its Components.*

Takashi TANIGUCHI and Hiroshi HARADA

目 次

要 旨	228	3. 実験結果および考察	229
1. 緒 言	228	引用文献	233
2. 実験材料および方法	229	Résumé	233

要 旨

木材の赤外スペクトルの帰属をするための一手段として、木材およびその主化学的成分すなわちホロセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンを重水素化しそれぞれの赤外スペクトルを測定した。

それらを検討した結果、次の事が明らかになった。1) 木材の赤外スペクトルで重水素化によって変化した個所は、3340 (OH 伸縮振動), 2510 (OD 伸縮振動), 1650, 1450, 1370, 1110 (OH 変角振動), 1060, 1040 および 810 cm^{-1} であった。2) ヘミセルロースおよびリグニンを重水素化湿潤状態で測定した赤外スペクトルでは、 2510 cm^{-1} の巾広い強い OD 伸縮振動の吸収に加えて 2790 cm^{-1} に吸収を生じた。これはヘミセルロースおよびリグニンがともに湿潤状態ではその OH 基の一部は水素結合しないでフリーな状態で存在していることを示すものと推定される。

1. 緒 言

赤外線分光法は細胞膜の微細構造——特に細胞膜を構成する成分分子の個々の結合や原子団——について直接的な知見が得られる意味で重要な方法として、木材の微細構造の研究に適用されてきた^{1)~4)}。

ある物質を赤外分析して得られる赤外線吸収スペクトル（以下赤外スペクトルと略記）から分子構造的にあるいは分析的に有意義な知見を得るためには、生じた吸収帯とそのもととなる原子団との関係を明らかにしなければならない。すなわち吸収帯の帰属を行なわなければならない。この場合帰属の対象となる物質が構造的に簡単な多原子分子のみから構成されているときには理論的な解析が可能である。しかしながら木材のようにその構成化学成分が多成分系でかつその成分（セルロース、ヘミセルロース、リグニンなど）がそれぞれ高分子物質である場合、分子構造上の著しい不斉や多形が選択律を複雑にし、個々の吸収帯を理論計算することは不可能である。

そこで木材の赤外スペクトルの帰属を行なうには経験則をもとにしなければならない。すなわち木

* This papers was presented at the 17th meeting of the Japan Wood Res. Soc., Tokyo, Apr., 1967.

材成分中の原子団と同じ原子団をもつ分子の吸収スペクトルを参考にし、木材の赤外スペクトルの一部は近似的に単位モノマー（セルロースに対するグルコースの如きもの）のもつ原子団から生ずるいろいろの吸収の混成されたものと考え吸収帯の帰属を行なう。さらに官能基の全部あるいは一部の置換反応を行ない、類推された吸収帯を確かめるというのが常法と考えられる。

木材の赤外スペクトルの帰属に関しては HARRINGTON¹⁾, LIANG²⁾ および祖父江³⁾ らの報告を見るが、ここでは赤外スペクトルの帰属を助けるために、木材そのものおよびその主化学成分をそれぞれ重水素化しこれから得た赤外スペクトルについて比較研究した。

なお本実験を行なうにあたり、御指導いただいた京都大学農学部中戸莞二教授に、測定機器（赤外分光器）の使用上御援助をいただいた同木材工学研究室佐道健助教授ほか研究室各位、ならびに Milled Wood Lignin 試料を御提供いただいた同研究室沢辺攻氏に深く感謝致します。

2. 実験材料および方法

供試料はヒノキ (*Chamaecyparis Obtusa* Endl.) の春材とした。無処理材およびホロセルロースについて調べるための試料は、スライディングマイクロームにより得られた 30μ 厚の板目切片 (20×15 mm) を用いた。またヘミセルロースおよび Milled Wood Lignin (MWL と略記) について調べるための試料は $40 \sim 60$ メッシュの木粉を用いた。ホロセルロース試片は 30μ 厚の木材切片に WEISE 法⁴⁾ を適用した。なお脱リグニンの程度を知るためには脱リグニンの操作過程で赤外スペクトルの測定を行ない、リグニンの特性吸収といわれる 1500 および 1595 cm^{-1} 付近の吸収がスペクトルから消失したときのものをホロセルロース試料とした。MWL は BJORKMANN 法⁵⁾ でつくった。ヘミセルロース試料は次のようにして作った。すなわち WEISE 法により得られたホロセルロース粉末を窒素気流中で 5% KOH 水溶液で抽出、再生そして洗浄したヘミセルロースを水溶液としガラス板上でフィルム状とした。無処理材、ホロセルロースおよびヘミセルロース試料の重水素化赤外スペクトルの測定は、筆者らがまえに報告した薄膜の気相重水素化法⁶⁾ を用いた。また MWL の重水素化赤外スペクトルの測定は岩塩板上に MWL のジオキサン溶液を固化させ、フィルム状の MWL の付着した岩塩板を重水素化セル内に挿入し気相重水素交換することにより行なった。得られた赤外スペクトルは重水素化前乾燥状態のもの、重水素化後乾燥状態（試料に吸着した重水を除いた状態）のものおよび参考として重水素化湿潤状態（試料に吸着重水の存在する状態）のものである。測定に使用した赤外分光器は日立 EPI-G 型赤外分光器、重水素化セルは KRS-5 窓板付のものである。

3. 実験結果 および考察

1. 無処理材の重水素化 赤外スペクトル

Fig. 1 は無処理材の重水

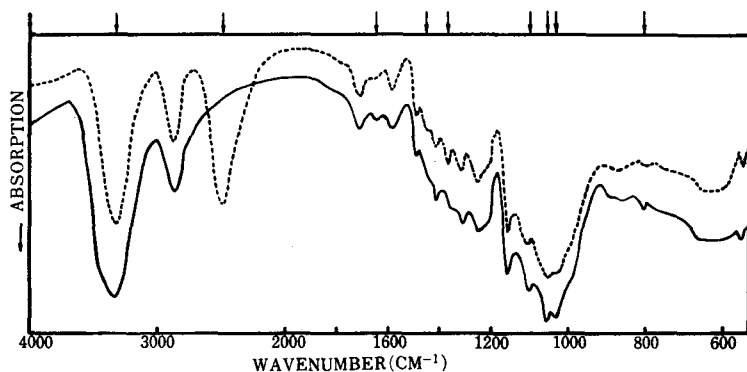


Fig. 1. Infrared spectra of wood section of Japanese cypress (*Chamaecyparis Obtusa* Endl.).

solid curve; undeterated and dry, broken curve; deuterated and dry.

The arrows show the variation of the spectrum on deuteration.

素化前（乾燥状態）および重水素化後（重水素化後吸着重水を除いた状態）の赤外スペクトルである。図中↓の記号で示したものは、重水素化前のスペクトルと比較して重水素化により吸収帯およびその強度に関して変化の生じたものを示す。無処理材において重水素化により吸収スペクトルに変化を生じた個所は、3340, 2510, 1650, 1450, 1370, 1110, 1060, 1040 および 810 cm^{-1} である。重水素化により吸収強度の減少した 3340 cm^{-1} をピークとする吸収帯は OH 伸縮振動にもとづくものであり、吸収強度の減少は重水に対してアクセシブルな OH 基が OH→OD と重水素交換をおこし、その結果 OH 基の存在量が減少したことにもとづくものである。新たに吸収帯の出現した 2510 cm^{-1} の吸収は重水素交換により生じた OD 基の OD 伸縮振動による吸収である。一般に質量 m , m' の 2 原子分子の伸縮振動の波数 ν は $\nu = \sqrt{f(m+m')/mm'}/2\pi c$ (c : 光速度, f : 結合の力の定数) であらわれ、X-H 結合の伸縮振動も近似的にこの式であらわされる。いま O-H, O-D の両結合で力の定数は変らなく、また H と D の質量比を 1:2 とするとその波数比は $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = \sqrt{1.8} \approx 1.34$ となる。このことから OD 伸縮振動の吸収は OH 伸縮振動の吸収のほぼ 1/1.34 の所に生ずることが知られ、先にのべた OH および OD 伸縮振動の吸収帯の位置関係が裏づけられる。しかし両吸収帯の波数比が計算による値 1.34 と実測による値 1.33 (3340/2510) と一致しない値を示すのは、OH 伸縮振動は特に固体の場合会合吸収として現われる場合が多く、厳密に調和振動子として扱えないからである。重水素化により吸収強度の減少した 1650 cm^{-1} の吸収帯は、LIANG ら²⁾ が木材薄片に Nujol 法を用いて得た結果によれば 1650 cm^{-1} の吸収帯は吸着水 H-O-H の変角振動にもとづくものとされ、一方 HARRINGTON ら¹⁾ が木材薄片に KBr 錠剤法を用いて得た結果によればこの吸収帯は吸着水とリグニンの C=O 伸縮振動にもとづくものとされている。今回の測定は気密セル中で試料を真空乾燥して行なったので重水素化前の状態では吸着水はわずかに結晶水として残存しているにすぎない。試料の含水率の増加に伴いこの吸収帯が増加するという実験結果²⁾ を考慮すれば、重水素化により 1650 cm^{-1} の吸収強度が減少するのは結晶水の H-O-H 変角振動に相当する部分が重水素交換されたためであり、重水素化後残った吸収は C=O 伸縮振動によるものと推定される。したがって本実験の結果からは HARRINGTON らの帰属が妥当であると考えられる。重水素化により吸収強度が増加した 1450 cm^{-1} の吸収帯は LIANG ら²⁾ の同上の結果によれば CH_2 symmetrical bending, CH_3 deformation および COH in plane deformation の振動に帰属されており、また HARRINGTON ら¹⁾ は 1455 cm^{-1} の吸収帯を CH_2 deformation およびベンゼン核による振動に帰属している。ところがこの吸収帯は参考として測定した重水素化湿潤状態の赤外スペクトルでは重水素化（重水素化後乾燥）スペクトルよりも吸収強度がさらに大きくなる。このことから重水素化スペクトルにおいてみられる 1450 cm^{-1} の吸収帯は前記^{1,2)} の帰属に加えて OD による変角振動またはその結合音あるいは倍音振動が関与しているものと推定される。また重水素化により吸収強度の増加した 1370 cm^{-1} の吸収帯は CH bending Vibration に帰属されている²⁾ が、重水素化により吸収強度の増加したのはさきの 1450 cm^{-1} の現象と同じものと思われる。次に重水素化により吸収強度の減少した 1110, 1060 および 1040 cm^{-1} の一連の吸収帯は、前記の研究者ら^{1,2)} によると 1110 cm^{-1} の吸収帯は as-associated OH bending vibration に、1050 と 1030 cm^{-1} は C-O stretching vibration にそれぞれ帰属されている。このうち 1110 cm^{-1} の吸収は OH→OD 変換により吸収強度が減少したのであるからこの吸収帯に OH bending vibration が関与していると考えるのは妥当である。また他の吸収 (1060, 1040 cm^{-1}) の変化は、OD 変換が隣接する原子の振動形に間接的に影響をおよぼしたため吸収強度が減少したものと推定される。重水素化により吸収強度の減少した 810 cm^{-1} の吸収帯は MARCHESSAULT ら³⁾ によればキシランのスペクトルにおいて 800~700 cm^{-1} での吸収を OH out of plane bending vibration に、HARRINGTON ら¹⁾ によれば木材のスペクトルにおいて 1, 3, 4, 置換ベンゼン核につく水素原子の out of plane bending vibration に帰属されている。重水素交換

により吸収強度が減少することから推定すれば、木材の赤外スペクトルにおいても OH out of plane bending がこの吸収帯に関与しているものと考えられる。

2. ホロセルロースの重水素化赤外スペクトル

Fig. 2 はホロセルロースの重水素化前後の赤外スペクトルである。重水素化に

より吸収帯の変化した個所は 3340, 2510, 1450, 1370, 1240, 1110, 895 および 810 cm^{-1} である。重水素化により吸収の変化した 3340, 2510, 1450, 1370, 1110, 810 cm^{-1} の各吸収帯は、先にのべた無処理材の重水素化赤外スペクトルにも認められたものであるからその原因も無処理材のものと同様と思われる。重水素化により吸収強度の減少を示した 1240 cm^{-1} の吸収帯について HIGGING ら¹⁰⁾ はセルロースの赤外スペクトルの帰属において OH in plane bending vibration に、また MARCHESSAULT ら⁹⁾ はキシランの赤外スペクトルの帰属で 1245 cm^{-1} の吸収帯を OH in plane bending vibration に帰属しており、また LIANG ら²⁾ はセルロースの赤外スペクトルの帰属において 1235 および 1250 cm^{-1} の吸収帯は未帰属である。しかしながら重水素化により吸収強度の減少した結果から考えると、1240 cm^{-1} の吸収帯はホロセルロースの赤外スペクトルにおいては OH in plane bending vibration と帰属するのが妥当である。なお無処理材の重水素化赤外スペクトルではこの重水素化による変化が顕著に認められなかった。これは木材の赤外スペクトルでは 1240 cm^{-1} 付近にはリグニンにもとづく C=O 伸縮振動が存在するためさきの OH in plane bending vibration と混成し、さらに吸光係数の大きい C=O 伸縮振動が卓越して現われていることに起因するものと考えられる。重水素化により吸収の消失した 895 cm^{-1} の吸収帯は C₁ group vibration に帰属されているが^{1,2,10)}、重水素化により消失する原因については目下の所不明である。ホロセルロースの重水素化による赤外スペクトルの変化は木材のそれと極めてよく類似しているが、これはホロセルロースが木材からリグニンをのみを除いたものであることを考えればうなずけることである。

3. ヘミセルロースの重水素化赤外スペクトル

Fig. 3 はヘミセルロースの重水素化前後の赤外スペクトルである。重水素化により吸収の変化した個所は 3340, 2500 と 1140 cm^{-1} である。重水素化に

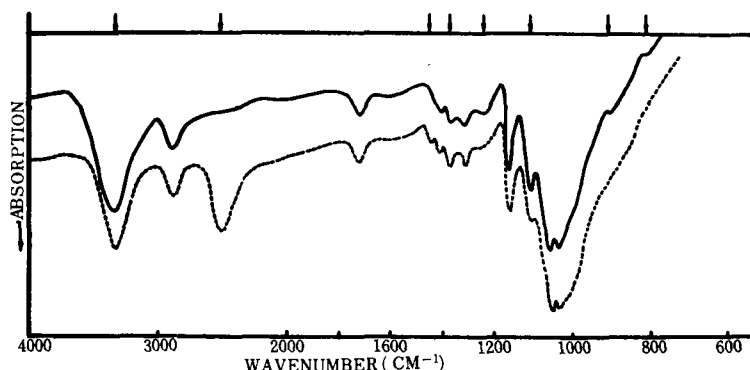


Fig. 2. Infrared spectra of holocellulose from wood of Japanese cypress.

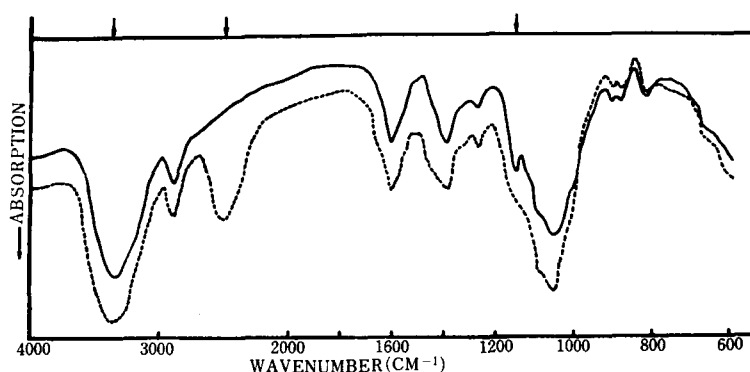


Fig. 3. Infrared spectra of hemicellulose from wood of Japanese cypress.

より吸収強度の変化した 3340 と 2500 cm^{-1} の吸収帯は無処理材においても同様に観察されたものであり、その要因も同じものであると考えられる。次に重水素化により吸収強度の減少した 1140 cm^{-1} の吸収帯について考えてみる。MARCHESSAULT ら⁹⁾ は 4-O-methyl-D-glucronoxylan の赤外スペクトルで 1130 cm^{-1} の吸収帯を antisymmetric in-plane ring stretching vibration に、 1165 cm^{-1} の吸収帯を antisymmetric bridge C-O-C stretching vibration に帰属している。さて重水素化により吸収強度の減少した 1140 cm^{-1} の吸収帯は OH 基にもとづく振動が関与しているのか、あるいは MARCHESSAULT らによって帰属された振動に重水素交換が間接的に影響（隣接する OH 基が OD 基に交換したため振動のエネルギー状態が変化すること）しているかは不明である。

なお今回得られたヘミセルロースの赤外スペクトルは単純な吸収形でしかも各吸収帯が非常にブロードな吸収帯となっているが、これは本実験に用いたヒノキからのヘミセルロースがキシラン、マンナンおよびガラクトタン等の構造の似かよった多糖類の混合物であるため、それぞれの構成原子団にもとづく吸収の相互作用により明瞭な赤外スペクトルが得られなかったものと思われる。したがってヘミセルロースの赤外スペクトルの帰属を行なうには、まず構成多糖類個々のスペクトルを検討せねばならないと考える。

4. MWL の重水素化赤外スペクトル

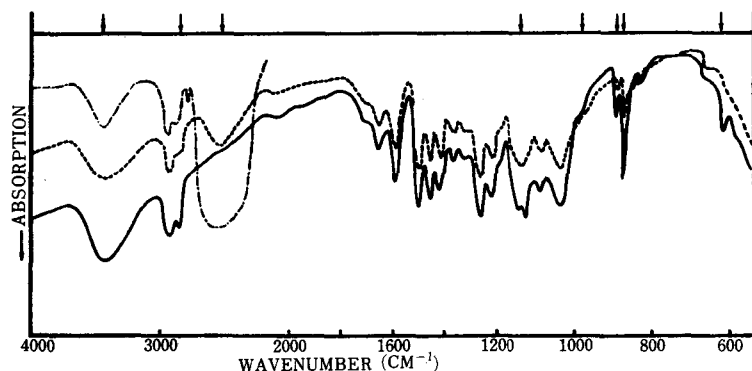


Fig. 4. Infrared spectra of milled wood lignin from wood of Japanese cypress.
broken curve with dot; deuterated and wet.

Fig. 4 は MWL の重水素化前後の赤外スペクトルおよび重水素化湿潤状態の $4000\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 域の赤外スペクトルを示す。まず重水素化前のスペクトルと重水素化後乾燥のスペクトルを比較してみると、重水素化により吸収の変化した個所は 3440 , 2860 , 2540 , 1140 , 1120 , 970 , 890 , 870 と 610 cm^{-1} である。これら変化のうち 3440 と 2540 cm^{-1} の変化は前述の無処

理木材、ホロセルロースおよびヘミセルロースで観察されたものと同じものであり、その帰属も同じくそれぞれ OH および OD 伸縮振動によるものである。重水素化により吸収強度の減少した 2860 cm^{-1} の吸収帯については BOLKER ら¹¹⁾ はメトオキシル基の CH 伸縮振動に帰属している。C-H 結合の H は重水素化によって交換されないから、重水素化により 2860 cm^{-1} の吸収強度が減少するとは考えられず、隣接の基が重水素交換されることによって間接的にその影響をおよぼしたものと推定するほかないが、何故この吸収帯が重水素化により変化したか、その詳細は不明である。 1120 cm^{-1} とショルダー型の 1140 cm^{-1} の吸収帯は重水素化により 1130 cm^{-1} をピークとする吸収帯となった。ARSENEAU ら¹²⁾ によれば $1200\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 域にあらわれる吸収は secondary あるいは tertiary alcoholic hydroxyl group にもとづく吸収とし、裸子植物系のリグニンにおいては $1130\sim 1135\text{ cm}^{-1}$ と $1140\sim 1145\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ一つずつ吸収帯をもつとしている。また HERGERT¹³⁾ は southern pine の native lignin の赤外スペクトルで 1125 と 1135 cm^{-1} は未帰属とし、BOLKER ら¹¹⁾ は spruce の MWL で得た赤外スペクトルについて $1200\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 域でただ一つ 1140 cm^{-1} に吸

収帯を観察し、これを dialkyl ether linkage にもとづくものとしている。しかしながら本実験で重水素化前で見られた $1200\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ の2つの吸収帯が重水素化により一つの吸収帯となったことについては目下の所わからない。重水素化により 970 cm^{-1} に吸収帯が出現し、890, 870 および 610 cm^{-1} で吸収帯の強度の減少が観察された。KOLBAE ら¹⁴⁾の spruce native lignin の重水素化赤外スペクトルでは 980 cm^{-1} の吸収帯は OD 基にもとづくものと帰属されているが、このことは本実験において 970 cm^{-1} に吸収帯が出現したと一致する。しかしかれらが 970 cm^{-1} の吸収帯に対応して重水素化により吸収の変化した 1370 cm^{-1} の吸収帯を OH deformation vibration と帰属しているが、本実験においては重水素化により 1370 cm^{-1} には何んら変化が認められなかった。また吸収強度の減少した 890, 870 および 610 cm^{-1} の吸収帯についてはいまだ帰属されていないが、従来の結果では 890 と 870 cm^{-1} は一つの巾広い吸収として報告されており、これら吸収帯の詳細な帰属は今後の研究にまたねばならない。

次に重水素化前のスペクトルと重水素化湿潤のスペクトルとを比較すると 2790 cm^{-1} に吸収帯が出現したが、これは今回実験を行なったヘミセルロースの重水素化湿潤の赤外スペクトルにも同様に観察された。この吸収帯は MARCHESSAULT ら⁹⁾がキシランの重水素化スペクトルにおいても観察しているがいまだ帰属されていない。重水素化湿潤状態では、重水素化により生じた OD 基の大部分は OD 基相互間および OD 基と吸着重水との間で水素結合しており、これが 2510 cm^{-1} をピークとする巾広い吸収となってあらわれている。一方一般に free な OH 基が水素結合するとその赤外スペクトルの吸収帯は低波数側に移動するということが認められている。このことから推定すると重水素化により出現した 2790 cm^{-1} の吸収帯は水素結合していない OD 基の伸縮振動にもとづくものと考えられる。したがって膨潤状態では内部表面が広げられ、その結果 OD 基の一部は水素結合せず free な状態で存在することを示しているものといえよう。PERI ら¹⁵⁾が γ -アルミナの表面水酸基と D_2 との交換の報告で水素結合していない孤立した状態の表面 OD 基の吸収が 2733, 2759 および 2803 cm^{-1} にそれぞれ吸収帯を生ずると述べているので本実験で観察された 2790 cm^{-1} の吸収帯も free な状態での OD 伸縮振動と解釈するのが妥当である。

引用文献

- 1) Harrington K. J., Higgins H. G. and Michell A. J.: *Holzforschung*, **18**, 108 (1964)
- 2) Liang C. Y., Basset K. H., MacCinnes E. A. and Marchessault R. H.: *Tappi*, **43**, 1017 (1960)
- 3) 山田 正・角谷和男・金谷紀行: *木材研究*, **38**, 21, (1966)
- 4) Taniguchi T., Harada H. and Nakato K.: *J. Japan Wood Res. Soc.*, **12**, 215 (1966)
- 5) 祖父江寛・福原節雄: *工化誌*, **62**, 236, (1959)
- 6) Weise L. E., Murphy M. and D'Addieco A. A.: *Paper Trade J.*, **122**, 35 (1946)
- 7) Björkman A.: *Svensk Papperstidn.*, **59**, 477 (1956)
- 8) 谷口 麟・原田 浩: 未発表
- 9) Marchessault R. H. and Liang C. Y.: *J. Polymer Sci.*, **59**, 357 (1962)
- 10) Higgins H. G., Stewart C. M. and Harrington K. J.: *J. Polymer Sci.*, **51**, 59 (1961)
- 11) Bolker H. I. and Somerville N. G.: *Pulp Paper Mag. Canada*, **64**, T187 (1963)
- 12) Arseneau D. F. and Pepper J. M.: *Pulp Paper Mag. Canada*, **66**, T415 (1965)
- 13) Hergert H. L.: *J. Org. Chem.*, **25**, 405 (1960)
- 14) Kolboe S. and Ellefsen ϕ .: *Tappi*, **45**, 163 (1962)
- 15) Peri J. B. and Hannan R. B.: *J. Phys. Chem.*, **64**, 1526 (1960)

Résumé

The deuterated infrared spectra were obtained from samples of wood sections, holocellulose, hemicel-

lulose and milled wood lignin (MWL) of Japanese cypress (*Chamaecyparis Obtusa* Endl.) to make a much more complete band assignment.

In the deuterated spectrum of wood sections, the absorption changes were found on the bands at 3340, 2510, 1650, 1450, 1370, 1110, 1060, 1040 and 810 cm^{-1} . (Fig. 1). The band at 3340 cm^{-1} , which was reduced in intensity on deuteration, is due to the OH stretching vibration. The bands at 1650, 1110 and 810 cm^{-1} . may arise partly from the OH deformation vibration because of the reduction of the intensity at the individual band on deuteration. The band at 2510 cm^{-1} . which appeared on deuteration is due to the OD stretching vibration and the bands at 1450 and 1370 cm^{-1} . which increased in intensity, may be assigned to the coupling band of the OD and other atomic groups. However it has not been possible to give a reasonable assignment to the other bands changed on deuteration.

The effect of deuteration on the spectra of holocellulose, hemicellulose and MWL was confirmed (Figs. 2, 3 and 4). The infrared spectra of MWL in the region of 4000—2000 cm^{-1} . were measured both in the wet and dry states after deuteration (Fig. 4). The band at 2790 cm^{-1} . observed in the wet state probably arises from the OD stretching vibration of the OD groups which are not engaged in the hydrogen bond. Then this evidence suggests that there are a few free OH groups in MWL swollen with H_2O .