

## 第2章 リグニンモデル化合物のニトロ化反応と酸化的分解反応

### 1. 本章の目的

窒素酸化物をパルプ化やパルプの漂白へ適用する試みが古くからなされてきた。二酸化窒素によるクラフトパルプの前処理酸素漂白<sup>19-21</sup>、硝酸塩および亜硝酸塩を添加した希硫酸による漂白<sup>16, 28</sup>や亜硝酸塩を添加した硝酸による前処理酸素漂白<sup>27</sup>が提案されている。

一般に亜硝酸塩を添加した硝酸による有機化合物の酸化反応は硝酸酸化として知られており、ベンズアルデヒドへのベンジルアルコールの硝酸酸化が報告されている<sup>35</sup>。側鎖の反応としては、カルボニル基へのベンジル位水酸基の酸化が知られている。さらに、窒素酸化物とリグニンの反応は芳香核のニトロ化に関する報告は多く認められ、それに引き続く酸化反応も知られている<sup>30, 31</sup>。

一方、酸性条件下においてリグニンはエーテル結合の加水分解をおこす。特に、2N 塩酸水溶液/ジオキサン(1/9)混合液中のリグニンの低分子化はアシドリシスとして知られており、生成物としてヒバートのケトン類を与える<sup>9</sup>。β-O-4 型構造がヒバートのケトン類を与える機構は次のような機構で説明されている(Fig. 2-1)<sup>9</sup>。酸はβ-O-4 型構造のベンジル位水酸基に配位する。ベンジル位水酸基が H<sub>2</sub>O として脱離し、ベンジルカチオンを生じる。ベンジルカチオンの Cβ-位水素が引き抜かれ、Cα-Cβ 間に二重結合が生じる。この二重結合に水が付加し、β-エーテル結合が開裂してヒバートのケトン類を与える。

酸によって引き起こされる側鎖炭素間の二重結合に対する窒素酸化物の反応はまだ明らかになっていない。亜硝酸塩を添加した硝酸によるリグニンの酸化反応をクラフトパルプの無塩素漂白へ適用する場合、側鎖の反応、特に炭素間の二重結合に対する酸化反応に関する知見を明らかにする必要がある。

本章では、亜硝酸塩を添加した硝酸によるリグニンモデル化合物の反応を明らかにし、リグニンの低分子化をともなう側鎖の酸化反応を検討することを目的とする。

### 2. 実験方法

#### 2.1 材料

リグニンモデル化合物モノマーとして、ベラトロール(3,4-dimethoxybenzene)、ベラトリルアルコール(3,4-dimethoxybenzyl alcohol)、3,4-dimethoxytoluene を用いた(Fig. 2-2)。これらは、用いた β-O-4 型リグニンモデル化合物ダイマーの B 環または A 環を代表する構造である。

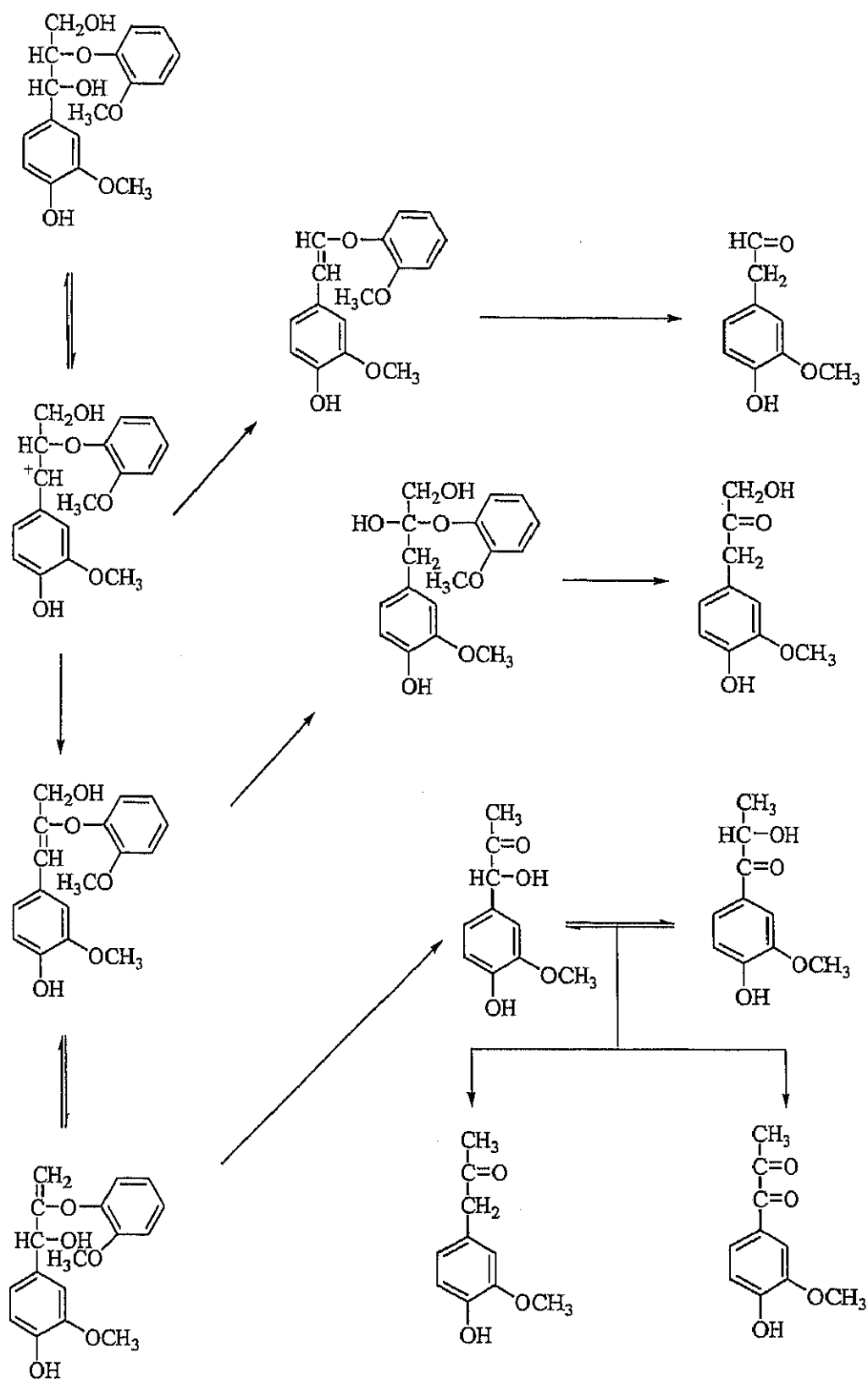
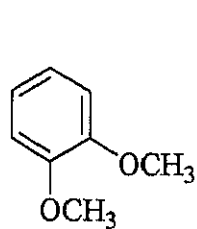
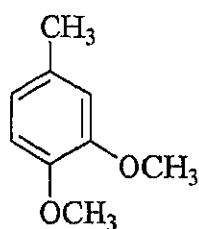


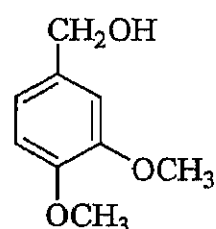
Fig. 2- 1. Formation mechanism of Hibbert's ketones from  $\beta$ -O-4 structures.<sup>9</sup>



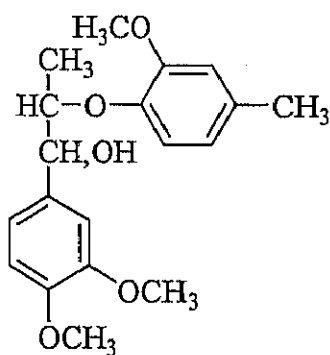
Veratrole



3,4-Dimethoxytoluene



Veratryl alcohol



1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-  
2-(2-methoxy-4-methylphenoxy)propan-1-ol:  
DMP *erythro/threo* mixture(92/8)

Fig. 2- 2. Lignin model compounds used.

さらに、非フェノール性  $\beta$ -O-4 型リグニンモデル化合物ダイマーとして、米国 IPST の McDonough 教授からご提供いただいた 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxy-4-methylphenoxy)propan-1-ol (DMP: 92%のエリスロ体と 8%のシネオ体の混合物)を用いた (Fig. 2-2)。

## 2.2 モデル化合物の亜硝酸処理と反応生成物の分析

モデル化合物 0.63mmol を 20m  $\ell$  の 1,4-ジオキサンに溶解し、分液ロートの中に入れて、90m  $\ell$  の硝酸溶液(0.071mol/  $\ell$ )を、分液ロート、および温度計、還流冷却管、サンプリングのためのコックをつけた 300m  $\ell$  容四つ口フラスコに入れ、攪拌しながらオイルバス中で加温した。窒素ガスを流しながら、反応液の温度が 90 $^{\circ}$ Cに達した後、分液ロートから試料を添加することによって反応を始めた。なお、亜硝酸塩を添加する場合は 0.63mmol 亜硝酸ナトリウム水溶液 1m  $\ell$  を、モデル化合物を溶解した 1,4-ジオキサンに混合し、添加した。

一定時間が経過した後、コックから反応混合液 2m  $\ell$  を採取し、2m  $\ell$  の 0.071mol/  $\ell$  炭酸水素ナトリウム水溶液/ジオキサン混合液(9/2, v/v)の添加によって反応を終了させた。反応生成物は直接、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)およびゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって分析した。くわえて、反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、ガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー(GC-MS)分析を行った。さらに、反応生成物を HPLC で分取し、プロトン核磁気共鳴分光法( $^1$ H-NMR)と炭素-13 核磁気共鳴分光法( $^{13}$ C-NMR)、GC-MS によって同定した。

GPC の条件は次の通りである。カラム:セファデックス LH-20( $\phi$  2.0cm $\times$ 34.5cm)、溶媒:1,4-ジオキサン/水(1/2)。溶出液を 5m  $\ell$  ずつフラクショコレクターで分取し、280nm の紫外線の吸収で検出した。

HPLC の分析条件は次の通りである。機器:島津 LC-3A、カラム:Dupont Zorbax ODS ( $\phi$  4.6mm $\times$ 25cm)、カラム温度:40 $^{\circ}$ C、検出器:280nm における UV 吸収、展開溶媒:メタノール/水混合溶液(60/40, v/v)、流速:1m  $\ell$  /分。

GC-MS の条件は次の通りである。機器:島津 GC-14B を接続した QP-1100EX、カラム:J&W Scientific DB-17( $\phi$  0.25mm $\times$ 30m, 膜厚 0.25  $\mu$ m)、キャリアーガス:ヘリウム(140kPa)、インジェクション温度:270 $^{\circ}$ C、イオン化エネルギー:70eV。なお、カラム温度は 150 $^{\circ}$ C で 1 分間保持した後 5 $^{\circ}$ C/分で 240 $^{\circ}$ C まで昇温し、240 $^{\circ}$ C で 1 分間保持した。その後 10 $^{\circ}$ C/分で 280 $^{\circ}$ C まで昇温した。

NMR の測定条件は次の通りである。機器：日本電子製 EX-270 ( $^1\text{H}$ : 270MHz,  $^{13}\text{C}$ : 67.5MHz)と ALPHA-500 ( $^1\text{H}$ : 500MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125MHz)、溶媒：重水素化クロロホルム( $\text{CDCl}_3$ )、内部標準：テトラメチルシラン(TMS)。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 リグニンモデル化合物モノマーのニトロ化と酸化

Bolker ら<sup>30</sup>は側鎖を持たないリグニンモデル化合物モノマーの反応を明らかにした。しかし、リグニンは  $\text{C}_6$ - $\text{C}_3$  のフェニルプロパンユニットを基本構成単位としており、側鎖を有する。

本研究では、側鎖を有しないベラトロールと側鎖としてメチル基を有する 3,4-ジメトキシトルエンおよびメチロール基を有するベラトリルアルコールの反応を比較した(Fig. 2-3)。ベラトロールは 4-ニトロベラトロールを 10mol%の収率であたえた。しかし、86mol%のベラトロールは未反応のまま回収された(Fig. 2-3)。

Bolker ら<sup>29</sup>は pH 1.0、100°C においてベラトロールに塩酸酸性下亜硝酸を作用させ、ニトロベラトロールが 7%の収率で得られたことを報告している。本研究のベラトロールの結果は Bolker ら<sup>30</sup>の結果と同様の結果であった。

側鎖としてメチル基を有する 3,4-ジメトキシトルエンの場合、未反応のまま回収された 3,4-ジメトキシトルエンは 9mol%であった(Fig. 2-3)。さらに、3,4-ジメトキシトルエンは 3,4-ジメトキシ-6-ニトロトルエンとベラトルアルデヒドをそれぞれ 55mol%と 5mol%の収率で与えた。この結果は、芳香核に結合したメチル基はニトロ化に大きな影響を与えることを意味する。しかし、リグニンや残存リグニンは側鎖としてメチル基を持たないため、このようなニトロ化はリグニンそのものや残存リグニンの反応としてあまり重要ではない。

一方、リグニンや残存リグニンはベンジル位水酸基を有する。側鎖としてメチロール基を有するベラトリルアルコールは 37mol%の収率で回収され、ベラトルアルデヒドと 4-ニトロベラトロールをそれぞれ 35mol%と 12mol%の収率で与えた(Fig. 2-2)。これはベンジル位水酸基を有する化合物の場合、ニトロ化反応よりも酸化反応を受けやすいことを示す。

#### 3.2 非フェノール性 $\beta$ -O-4 型リグニンモデル化合物の酸化反応

##### 3.2.1 希硝酸による非フェノール性 $\beta$ -O-4 型リグニンモデル化合物のエリスロ体スレオ体の変換

アシドリシスは 2N 塩酸水溶液/ジオキサン(1/9)混合液中で行われる<sup>9</sup>。本研究で用いて

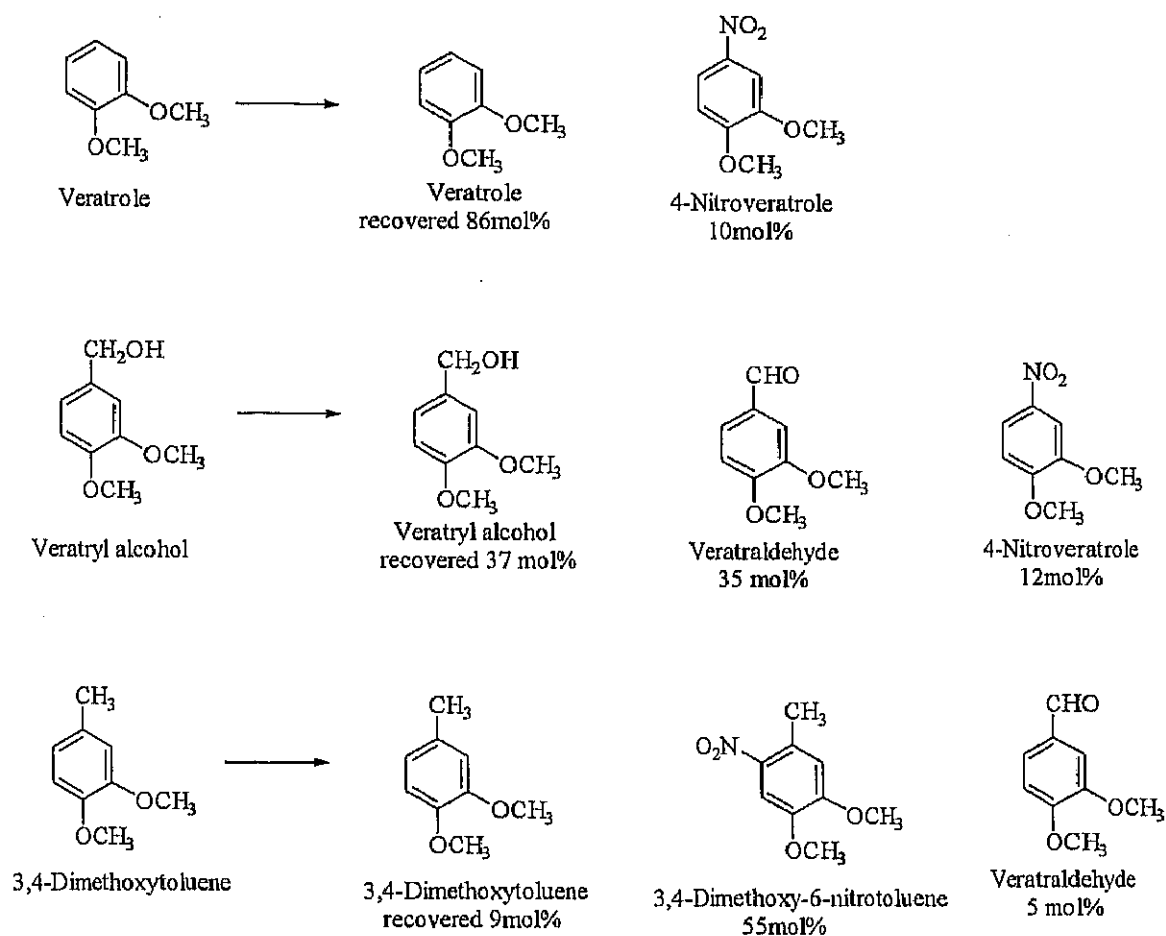


Fig. 2- 3. Reaction products from monomeric lignin model compounds by nitric acid treatment in the presence of nitrite.

Note: Model compound concentration, 0.007mol/ℓ water; nitric acid concentration, 0.071mol/ℓ water; sodium nitrite concentration, 0.007mol/ℓ water; media, water/dioxane (9/2, v/v); temperature, 90°C; reaction time, 3h.

いる 0.007mol/ℓ の亜硝酸塩を添加した 0.071mol/ℓ の硝酸はアシドリシスの条件と比べて非常に薄い濃度である。このような硝酸濃度によるリグニンモデル化合物ダイマーの反応は知られていない。そのため、亜硝酸塩を添加しない 0.071mol/ℓ の硝酸の反応を検討した。

亜硝酸塩を添加しない場合、反応生成物の GPC の結果は DMP の一部が重合していることを示した(Fig. 2-4)。さらに、エリスロ体スレオ体間の変換が確認された(Fig. 2-5)。エリスロ体とスレオ体は約 90 分で平衡に達し、3 時間後の両異性体をあわせた DMP の収率は 92mol%であった。

エリスロ体とスレオ体の変換は次の様な機構で説明される。C $\alpha$ -位の水酸基に酸が配位し、C $\alpha$ -位から H<sub>2</sub>O が脱離してベンジルカチオンを生じる。生じたベンジルカチオンの反対側から H<sub>2</sub>O が付加し、エリスロ体とスレオ体の変換が起こる(Fig. 2-6)。これらの結果は Fig. 2-6 に示すようなリグニンモデル化合物ダイマーのベンジルカチオンが生成することを示唆する。

一方、アシドリシス生成物であるヒバートのケトン類やニトロ化物は得られなかった。

アシドリシスの場合、塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)が  $\beta$ -位水素の受容体として働く<sup>15</sup>。本研究の場合、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)が  $\beta$ -位水素の受容体として作用せず、その結果二重結合の生成が妨げられ、ヒバートのケトン類が得られなかったと思われる。

また、1N の硝酸の場合、非フェノール性  $\beta$ -O-4 型リグニンモデル化合物はニトロ化物を与えることが報告されている<sup>34</sup>。しかし、本研究ではニトロ化物は得られなかった。本研究で用いた 0.071mol/ℓ の硝酸は非常に薄い硝酸であり、ニトロニウムイオンが生成しなかったと思われる。

以上の結果は、1N 硝酸と異なり、非常に薄い濃度の硝酸はニトロ化剤としてではなく、酸として働くことを示す。すなわち、水素イオンがベンジル位水酸基へ配位し、ベンジルカチオンを生成すること示唆する。

### 3.2.2 亜硝酸塩添加による側鎖 C $\alpha$ -C $\beta$ 結合の開裂

亜硝酸塩を添加した場合、DMP は完全に消失し、主要な生成物の一つとしてベラルアルデヒドを 35mol%の収率で与えた(Fig. 2-7)。これは、DMP の C $\alpha$ -C $\beta$  間の結合が酸化的に開裂したことを意味する。

この C $\alpha$ -C $\beta$  結合の開裂は硝酸だけでは起こらなかった。亜硝酸塩は開始剤として働いていると考えられる。

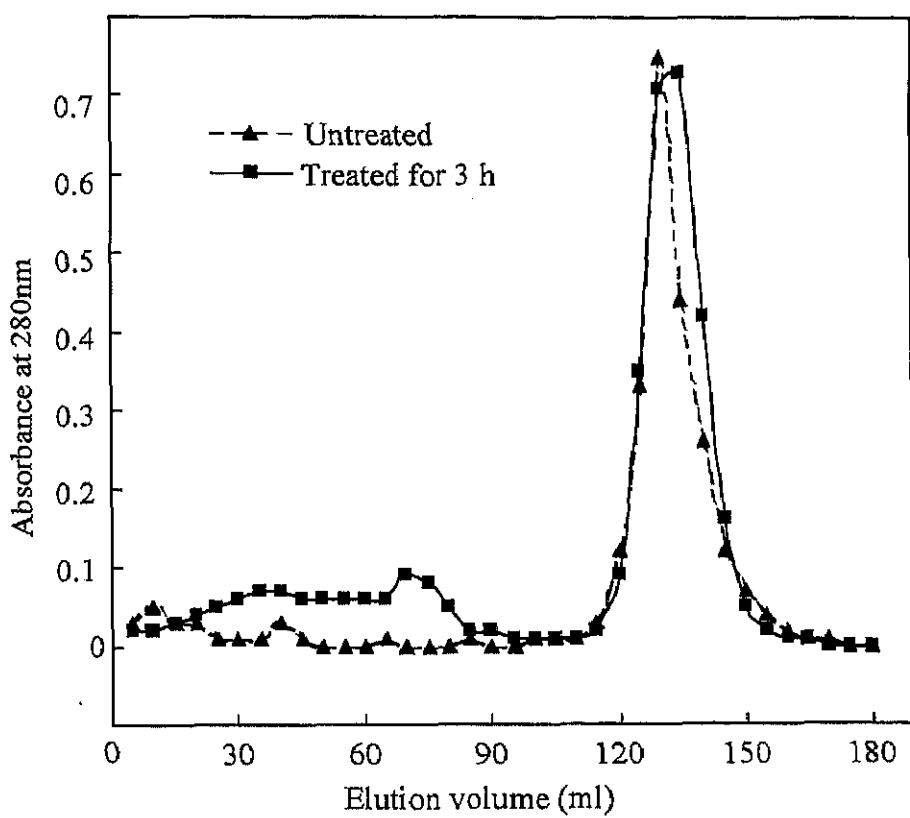


Fig. 2- 4. Gel permeation chromatograms of reaction products from DMP by nitric acid treatment in the absence of nitrite.



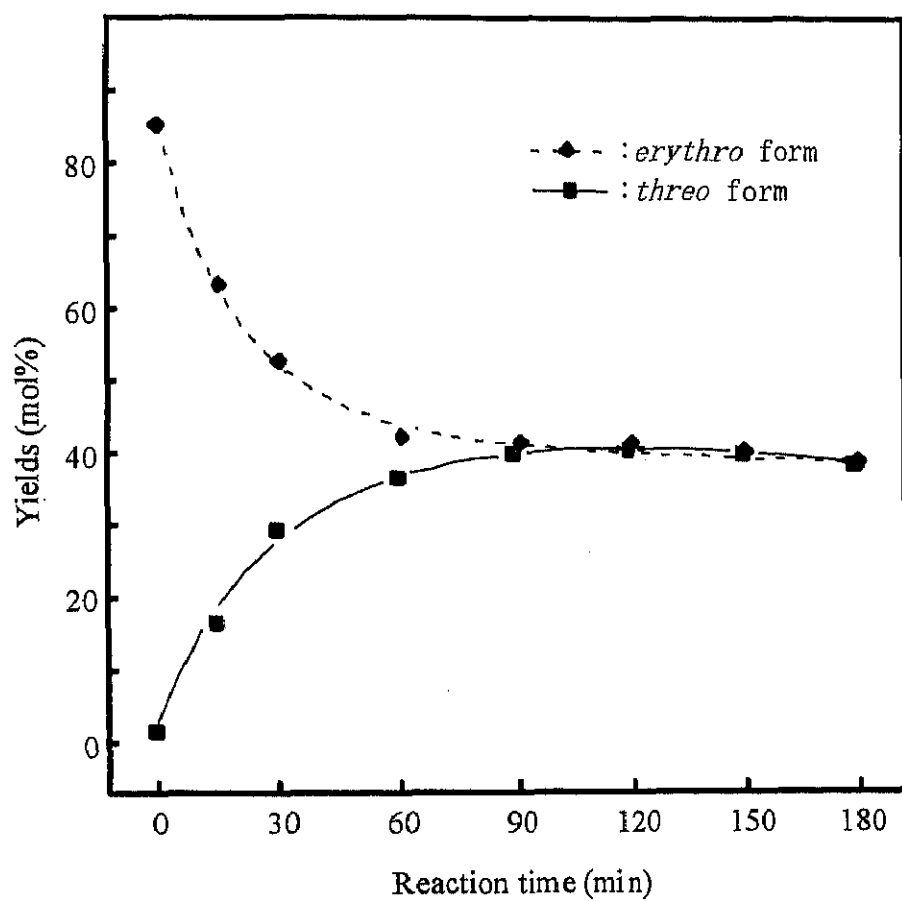


Fig. 2- 5. Reversible change of the compound DMP by nitric acid treatment in the absence of nitrite.

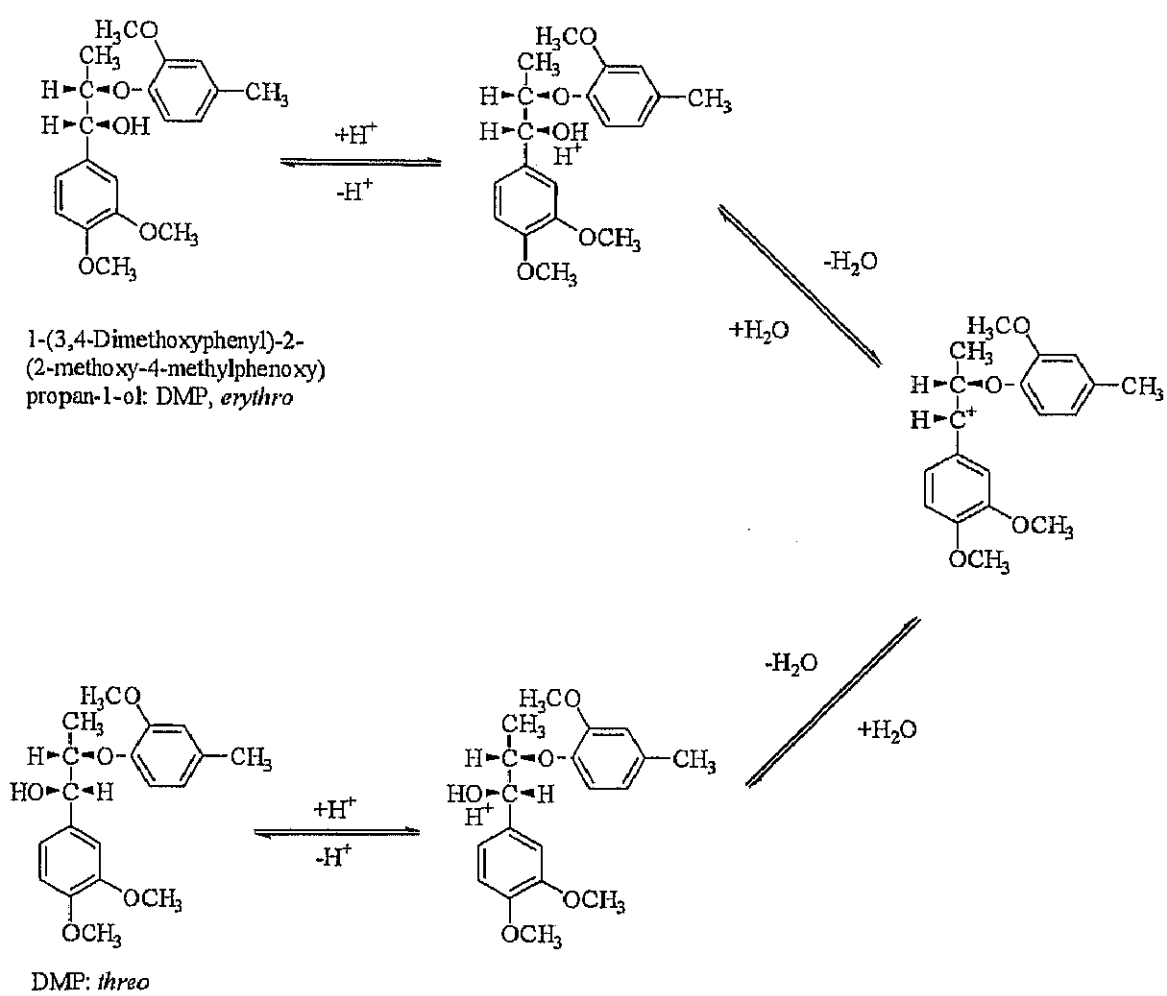


Fig. 2- 6. Conversion mechanism between *erythro* and *threo* forms of DMP by nitric acid treatment in the absence of nitrite.

ベラトルアルデヒドのほかに、DMP は 4-ニトロベラトロールを 6mol%の収率で、さらに DMP の 2-methoxy-4-methylphenoxy 基(B 環)がニトロ化された化合物(ニトロ化 DMP)のエリスロ体とスレオ体をそれぞれ 23mol%および 17mol%の収率で与えた。

前述したとおり、ニトロ化 DMP の生成は芳香環に結合したメチル基の影響を受けていると思われる。メチル基の影響を受けたニトロ化はリグニンの分解に寄与しない。一方、4-ニトロベラトロールの生成は、3,4-dimethoxyphenyl 基(A 環)の 1-位の炭素と C $\alpha$  との間の結合の開裂( $\alpha$ -1 開裂)であり、リグニンの分解に寄与する。リグニンの分解に寄与する  $\alpha$ -1 開裂による生成物と C $\alpha$ -C $\beta$  結合の開裂による生成物の収率を比較した場合、C $\alpha$ -C $\beta$  結合の開裂が  $\alpha$ -1 開裂よりの優先的に起こっていることが明らかとなった。

### 3.2.3 二酸化窒素による反応との比較

亜硝酸塩を添加した硝酸による DMP の反応生成物を、Ohi と McDonough<sup>37</sup> によって報告されている二酸化窒素を用いた DMP の反応生成物と比較した(Fig. 2-8)。

前述したとおり、亜硝酸塩を添加した硝酸による反応生成物は C $\alpha$ -C $\beta$  結合の開裂によるベラトルアルデヒドの他にニトロ化された DMP および 4-ニトロベラトロールを同定した。

一方、20°C で DMP に対して 21 倍の二酸化窒素と反応させた場合、DMP は 63mol%が未反応のまま回収されている<sup>37</sup>。さらに、 $\alpha$ -カルボニル型のダイマー化合物が 21mol%の収率で主要な生成物として得られている<sup>37</sup>。C $\alpha$ -C $\beta$  結合の開裂によって生成するベラトルアルデヒドの収率はたった 3.5mol%である<sup>37</sup>。これらの結果は亜硝酸塩を含む硝酸による反応と二酸化窒素による反応が異なることを示す。

Samuelson<sup>38</sup> は S3 プロセスにおいて、再生する二酸化窒素がリグニンの改質に重要であると報告した。しかし、S3 プロセスの熟成過程の条件は本研究の亜硝酸塩を添加した硝酸による処理の条件と非常によく似ている。再生した二酸化窒素のほかに、S3 プロセスでは生じた亜硝酸も重要な役割を担っている。すなわち、S3 プロセスの熟成段階と亜硝酸塩を添加した硝酸による処理は C $\alpha$ -C $\beta$  結合の開裂を含む同様の機構によって説明される。

## 4. 本章の結論

亜硝酸塩を添加した硝酸によってリグニンモデル化合物モノマーは、酸化生成物であるベラトルアルデヒドとニトロ化生成物である4-ニトロベラトロールを主に与えた。特に、側鎖としてメチロールチロール基を有するベラトリルアルコールは 37mol%の収率で回収され、ベラ

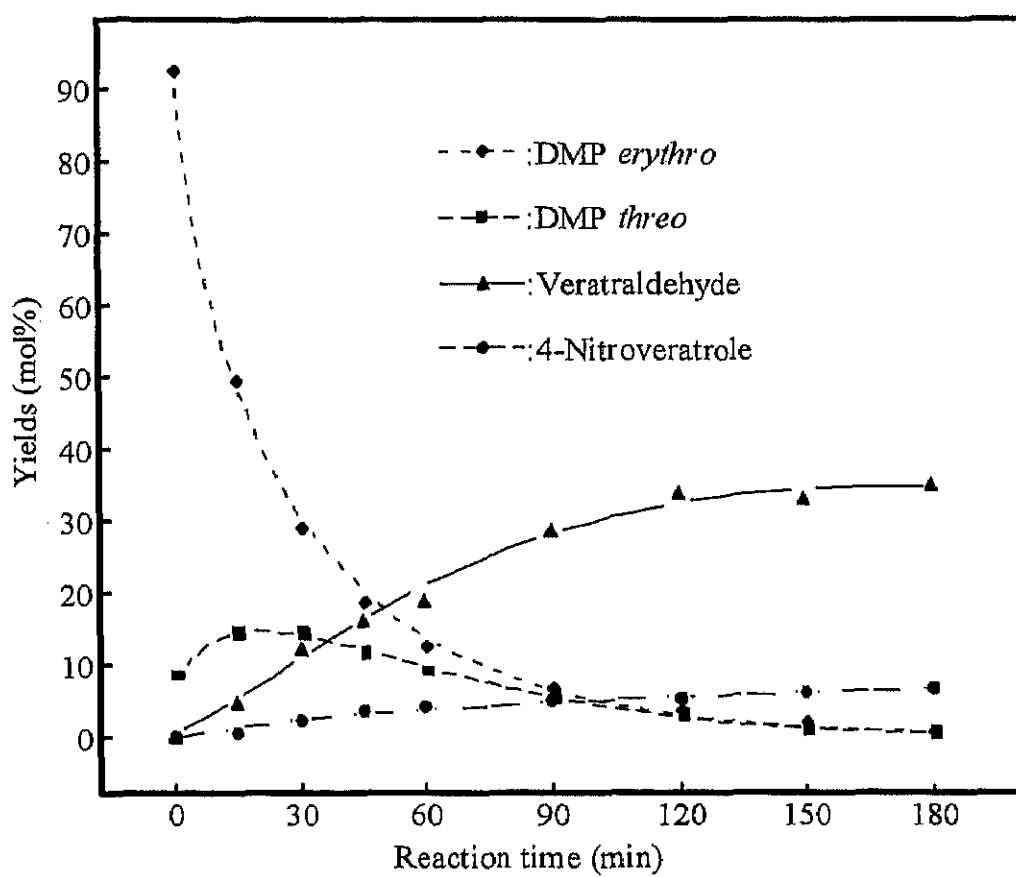


Fig. 2- 7. Degradation of DMP by nitric acid treatment in the presence of nitrite.

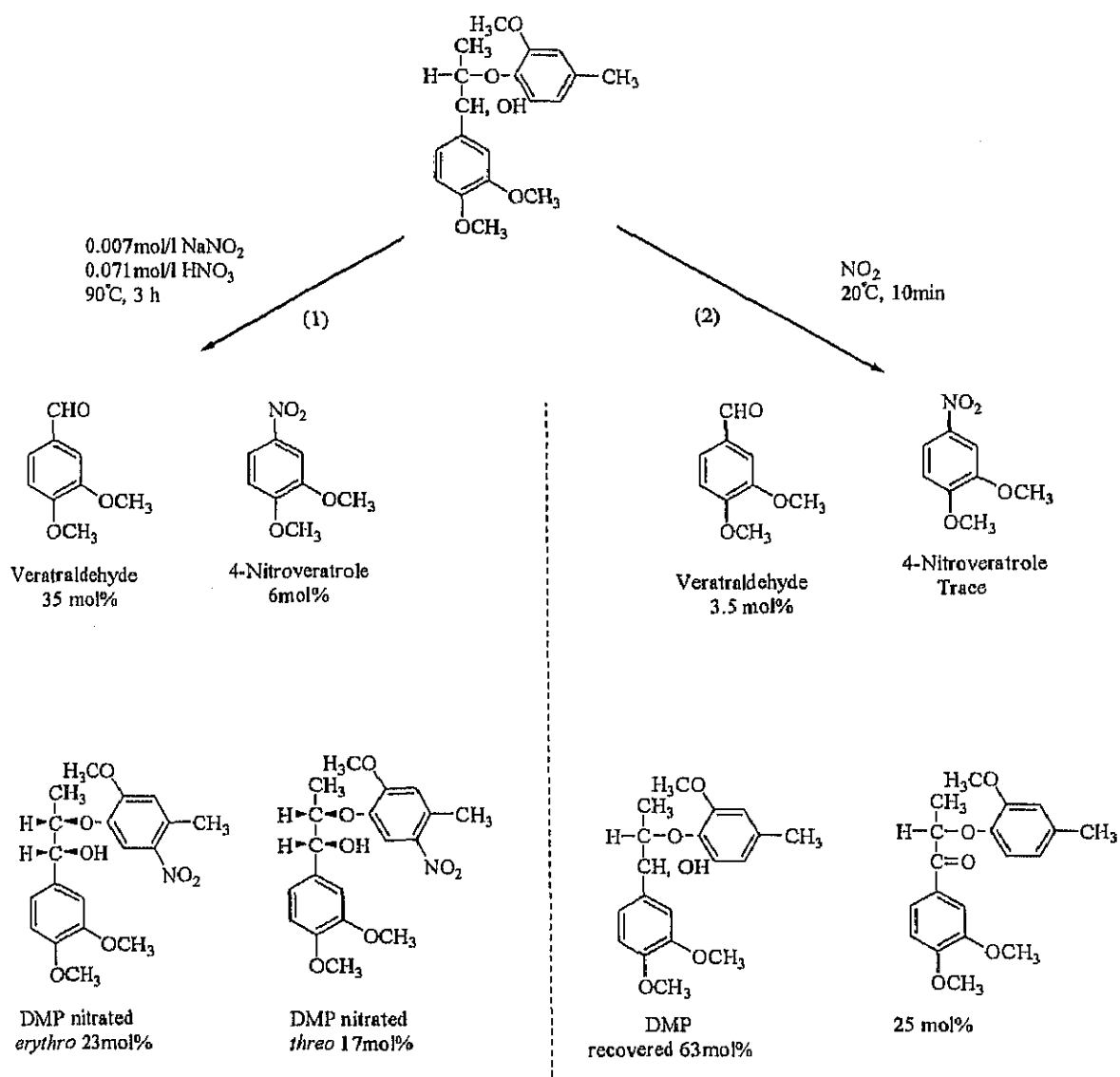


Fig. 2- 8. Reaction products from DMP by treatment with nitric acid containing nitrite (1) and nitrogen dioxide (2).

トルアルデヒドと 4-ニトロベラトロールをそれぞれ 35mol%と 12mol%の収率で与えた。これはベンジル位水酸基を有する化合物の場合、ニトロ化反応よりも酸化反応を受けやすいことを示す。

さらにリグニンモデル化合物ダイマー(DMP)の場合、DMP は完全に消失し、主要な生成物の一つとしてベラトルアルデヒドを 35mol%の収率で与えた。この  $C\alpha-C\beta$  結合の開裂は硝酸だけでは起こらなかった。

これは、DMP の  $C\alpha-C\beta$  間の結合が酸化的に開裂したことを意味する。さらに、亜硝酸塩が開始剤として働いていることが明らかとなった。

また、 $C\alpha-C\beta$  結合の開裂を主反応とする亜硝酸塩を含む硝酸による反応は、カルボニル基へのベンジル位水酸基の酸化が主反応である二酸化窒素による反応と異なることが明らかとなった。