

### 第3章 リグニン-糖複合体モデル化合物の C $\alpha$ -C $\beta$ 結合開裂

#### 1. 本章の目的

第2章で芳香核のニトロ化に伴う側鎖の開裂よりも C $\alpha$ -C $\beta$  結合の開裂が、亜硝酸塩を添加した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主要な分解反応の一つであることを明らかにした。

これまでに窒素酸化物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反応は、Ohi と McDonough<sup>37</sup> が明らかにした二酸化窒素による酸化反応やバラ<sup>33, 34</sup> がフェノール性および非フェノール性  $\beta$ -O-4 型リグニンモデル化合物を用いて明らかにした希硝酸によるニトロ化反応がある。しかし、この亜硝酸塩を添加した希硝酸による C $\alpha$ -C $\beta$  結合の開裂はこれらの反応と異なり、新規な反応である。

一方、木材やクラフトパルプ中に存在するリグニンはフェノール性水酸基を有する。亜硝酸塩を添加した硝酸による酸化反応をパルプ化やパルプの漂白へ適用する場合、フェノール性水酸基を有する化合物の反応も明らかにする必要がある。

さらに、クラフトパルプ残存リグニン中の重要な構造の一つは非フェノール性リグニン-糖複合体(LCC)構造である<sup>2</sup>。これらの構造の挙動を明らかにすることは亜硝酸塩を添加した希硝酸におけるリグニン分解反応に関する理解をさらに深めるためにも重要である。

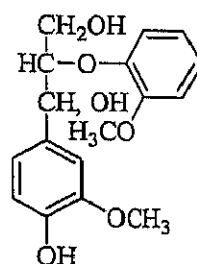
本章では、まず亜硝酸塩を添加した希硝酸によるフェノール性および非フェノール性リグニンモデル化合物の反応性を比較した。さらに、亜硝酸塩を添加した希硝酸によるリグニン-糖複合体(LCC)構造の挙動を明らかにし、脱リグニン機構を検討した。

#### 2. 実験方法

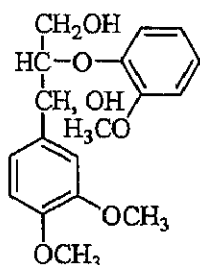
##### 2.1 リグニンモデル化合物およびリグニン-糖複合体モデル化合物

フェノール性  $\beta$ -O-4 型リグニン構造はアルカリに不安定である。しかし、亜硝酸塩を添加した硝酸による脱リグニンを木材に適用する場合、フェノール性  $\beta$ -O-4 型リグニン構造は重要な構造の一つである。フェノール性  $\beta$ -O-4 型リグニン構造としてグアイアシルグリセロール- $\beta$ -グアイアシルエーテル (GG: 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propane-1,3-diol)を用いた(Fig. 3-1)。GG は細谷ら<sup>40</sup>の文献の方法に従い合成した。

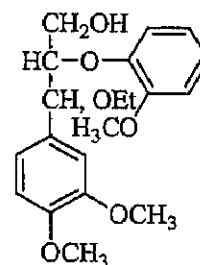
さらに、リグニンと糖との間の結合の一つはベンジルエーテル結合である<sup>39</sup>。この構造はアルカリ条件下で安定である<sup>5</sup>。 $\alpha$ -アルキルエーテル結合を有するモデル化合物として、



GG: Guaiacylglycerol- $\beta$ -guaiacyl ether  
 (1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propane-1,3-diol)



VG: Veratrylglycerol- $\beta$ -guaiacyl ether  
 (1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propane-1,3-diol)



VGE:  $\alpha$ -ethyl derivatives of VG  
 (3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-3-ethoxypropan-1-ol)

Fig. 3- 1. Phenolic and nonphenolic lignin models and lignin-carbohydrate complex model.

ベラトリルグリセロール- $\beta$ -グアイアシルエーテルの  $\alpha$ -エチル誘導体(VGE: 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-3-ethoxypropan-1-ol)を選んだ(Fig. 3-1)。なお、VGE およびベラトリルグリセロール- $\beta$ -グアイアシルエーテル(VG: 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)propane-1,3-diol)は Adler らの文献<sup>41</sup>の方法に従って合成した。

### 2.3 モデル化合物の亜硝酸処理および生成物の分析

モデル化合物 0.63mmol を 20m $\ell$  の 1,4-ジオキサンに溶解し、分液ロートの中にいれた。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、モデル化合物を溶解した 1,4-ジオキサンに 0.63mmol の亜硝酸ナトリウム水溶液 1m $\ell$  を混合し、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した。反応生成物は直接、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって分析した。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 50/50(v/v)の混合溶液、流速:1m $\ell$ /分。

## 3. 結果と考察

### 3.1 フェノール性および非フェノール性リグニンモデル化合物の反応性

亜硝酸塩を添加しなかった場合、GG、VG 両者とも 90 $^{\circ}$ C でも安定であった(Table 3-1)。バラ<sup>33, 34</sup>によると 1N 硝酸による処理では GG は 50 $^{\circ}$ C でも分解し、VG の分解は GG よりも少ないことが報告されている。このことは 1N 硝酸では 50 $^{\circ}$ C でも硝酸の自己分解によって NO<sub>2</sub><sup>+</sup>が発生するものの、それよりも薄い 0.071mol/ $\ell$  程度では硝酸が自己分解しないことを意味する。

一方、亜硝酸塩を添加した場合、GG はたった 15 分で完全に消失した。VG は 3 時間処理した後でも 70mol%の収率で回収された(Table 3-1)。この結果は、フェノール性のアリアルグリセロール- $\beta$ -アリアルエーテル構造は非フェノール性のそれと比較して速やかに分解

Table 3- 1. The yields of the reaction products from lignin model compounds by nitric acid treatments in the absence and the presence of nitrite.

Model compounds	Recovery yield		Reaction products by nitric acid treatment in presence of nitrite
	Absence of nitrite	Presence of nitrite	
GG	98 mol %	0 mol %	Unknown compounds
VG	98 mol %	70 mol %	Veratraldehyde (15 mol %)

Notes: GG, guaiacylglycerol- $\beta$ -guaiacyl ether; VG, veratrylglycerol- $\beta$ -guaiacyl ether.  
 Reaction conditions: model compound concentration, 0.007 mol/ l water; nitric acid concentration, 0.071 mol/ l water; sodium nitrite concentration, 0.007 mol/ l water; media, water/dioxane (9/2,v/v); reaction time, 3 hours; temperature, 90 °C; atmosphere, N<sub>2</sub>.

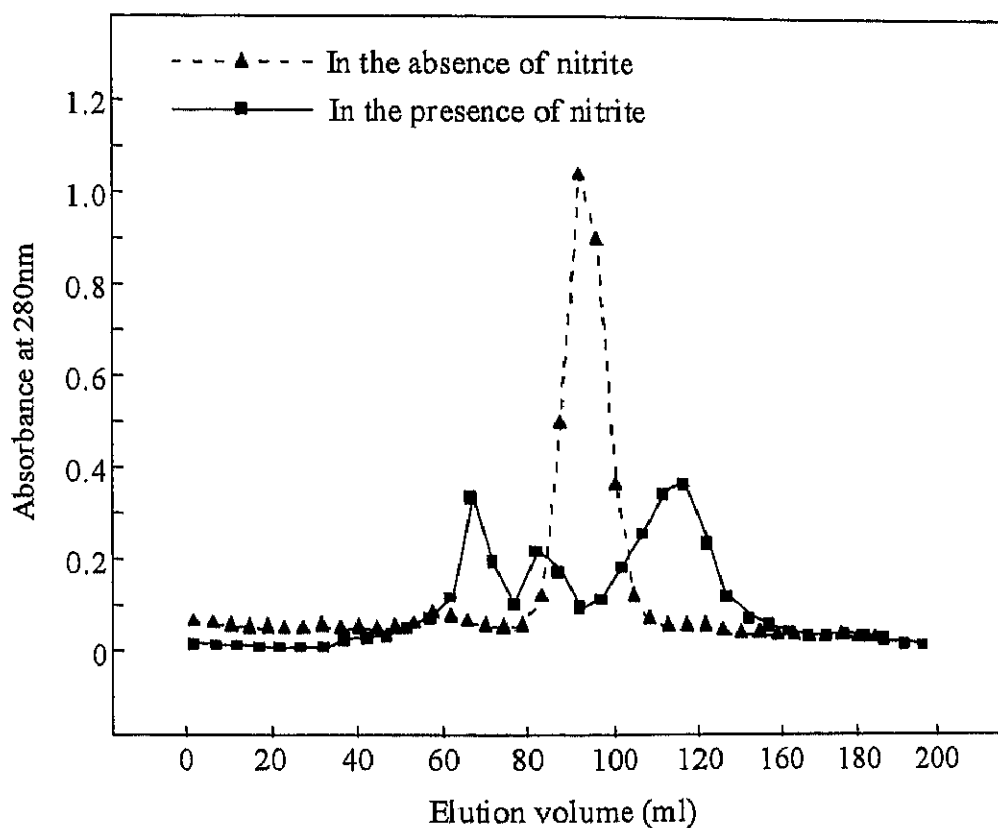


Fig. 3- 2. Gel permeation chromatograms of reaction products from GG with nitric acid in the absence and presence of nitrite at 25°C for 3 hours.

することを示している。

さらに GG を 90°C ではなく、25°C で亜硝酸塩を添加して硝酸処理した場合、GG は 2.9mol%の収率で回収され、280nm の吸収を持たない未知の有機酸と少量の 4-ニトログアイアコールを与えた。その GPC の結果は、GG の一部がたぶんラジカル反応を経て、重合したことを示す(Fig. 3-2)。

### 3.2 非フェノール性リグニン-糖複合体モデル化合物の C $\alpha$ -C $\beta$ 結合の開裂

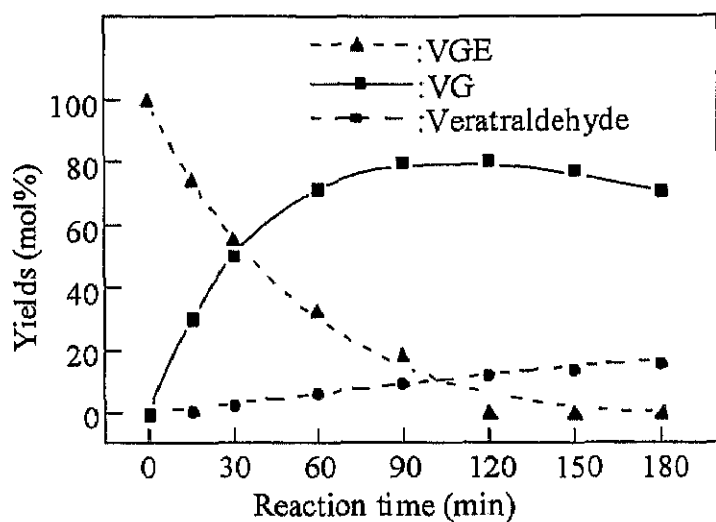
VGE は 90°C、3 時間の処理によって完全に消失し、VG を約 70mol%の収率で与えた(Fig. 3-3)。さらに、VGE はベラトルアルデヒドを約 15mol%の収率で与えた。VGE からのベラトルアルデヒドの生成速度は VG からの生成速度と同じであった。これらの結果は、VGE は酸加水分解によって VG を与え、その後ベラトルアルデヒドを与えたことを示唆する。

さらに、90°C で 3 時間におよぶ VG と VGE の処理でも VG がまだ 70mol%も残っていた。そのため、硝酸と亜硝酸塩の濃度を変え、VG を可能な限り分解する条件を検討した。Table 3-2 に示されるように亜硝酸塩の濃度を増すと VG の収率は増え、ベラトルアルデヒドの収率は減少した。亜硝酸塩は VG の消失にあまり影響しなかった。これは、溶液の pH が上昇したためと思われる。一方、硝酸の濃度が増すにつれ、VG の収率は減少し、モデル化合物に対して約 30 倍の濃度で完全に消失した。ベラトルアルデヒドは約 25 倍の硝酸濃度まで増加したものの、それ以上の濃度では減少した。

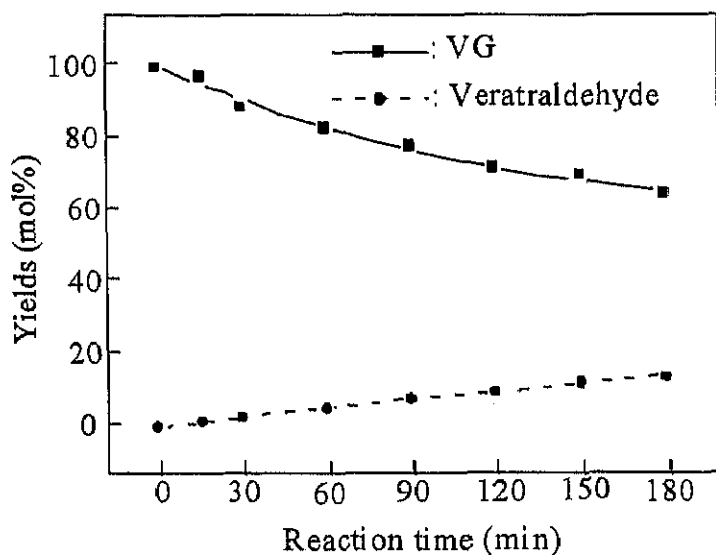
ばら<sup>33</sup> は VG が 1N 硝酸による 65°C、1 時間の処理によって、4-ニトロベラトロールや 4-ニトログアイアコール、ニトロ化されたベラトルアルデヒドのようなニトロ化物を与えることを報告している。したがって、ある一定以上の硝酸濃度ではリグニンモデル化合物の酸化よりもニトロ化が優先すると思われる。

一方、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一般に硝酸酸化として知られている。Ogata ら<sup>35</sup> はベンズアルデヒドへのベンジルアルコールの硝酸酸化を報告した。それによると、活性種は求電子性の強いプロトン化された二酸化窒素(H<sup>+</sup>NO<sub>2</sub>)がベンジル位水素を水素ラジカルの形で引き抜くとされている。本研究における C $\alpha$ -C $\beta$  結合の開裂がベンジル位水素の引き抜きによって生じることも考えられる。

このことを確認するため、ベンジル位水素を重水素化ラベルした VG を合成し、亜硝酸塩を添加した硝酸によって処理した。その結果、Fig. 3-4 に示すようにベンジル位水素を重水素化ラベルした VG は重水素化されたベラトルアルデヒドを与えた。この結果、C $\alpha$ -C $\beta$  結



(a)VGE



(b)VG

Fig. 3- 3. Yields of the reaction products from VGE and VG during 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, 0.007mol/ ℓ water; media, water/dioxane (9/2,v/v); temperature, 90°C; atmosphere, N<sub>2</sub>.

Table 3- 2. Recovery yields of VG and veratraldehyde under the conditions of various molar ratios of nitric acid and sodium nitrite.

Molar ratio VGE: nitric acid: sodium nitrite	pH of the solution	Relative yield <sup>a)</sup>	
		VG	Veratraldehy
1:10:1	1.20	1.00	1.00
1:15:1	1.00	0.97	1.65
1:20:1	0.85	0.42	1.74
1:25:1	0.75	0.11	1.85
1:30:1	0.65	0.00	1.51
1:10:0.5	1.12	1.07	1.32
1:10:2	1.30	1.19	0.85
1:10:3	1.35	1.24	0.64

<sup>a)</sup>: Relative yield was based on the yield of each compound at the molar ratio of 1:10:1.

Note: VGE concentration, 0.007 mol/ l water; media, water/dioxane(9/2,v/v); reaction time, 3 hours; temperature, 90 °C; atmosphere, N<sub>2</sub>.



合の開裂はベンジル位水素の引き抜きを伴わない反応であることが明らかとなった。

一方、亜硝酸塩を添加した硝酸による酸化反応はカルボニル基へのベンジル位水酸基の酸化ではなく、 $C\alpha-C\beta$  結合の開裂である。第2章で述べたとおり、硝酸のみではアシドリシス生成物であるヒバートのケトン類は認められず、エリスロ体スレオ体の変換が認められた。これはベンジルカチオンの生成を示唆する。さらに亜硝酸塩を添加した場合もまた、反応生成物中にヒバートのケトン類は認められなかった。

Gierer と Nilvebrant<sup>36</sup> は  $C\alpha-C\beta$  間の二重結合の生成が酸性条件下の酸化的な  $C\alpha-C\beta$  結合の開裂に重要な役割を担っていることを報告している。また、アシドリシスの場合、 $\beta$ -位水素の受容体として塩化物イオン( $Cl^-$ )が働くことが知られている<sup>16</sup>。

本研究の場合、ベンジルカチオンの生成は示唆されているものの、それに引き続く  $\beta$ -位水素の脱離による  $C\alpha-C\beta$  間の二重結合の生成はまだ明らかにされていない。もし、 $\beta$ -位水素の受容体が存在すれば、 $C\alpha-C\beta$  間の二重結合が生成し、その後  $C\alpha-C\beta$  結合の開裂によってベラトルアルデヒドが生成すると考えられる(Fig. 3-5)。

#### 4. 本章の結論

本章では、フェノール性水酸基を有するグアイアシルグリセロール- $\beta$ -グアイアシルエーテル(GG)の亜硝酸塩を添加した硝酸による反応を検討した。亜硝酸塩を添加しなかった場合、GG は  $90^\circ C$  でも安定であったものの、亜硝酸塩を添加した場合、GG はたった 15 分で完全に消失した。また GG を  $25^\circ C$  で亜硝酸塩を添加した硝酸で処理した場合、GG は 2.9mol%の収率で回収され、280nm の吸収を持たない未知の有機酸と少量の 4-ニトログアイアールを与えた。その GPC の結果は GG の一部が重合したことを示した。

フェノール性のアリアルグリセロール- $\beta$ -アリアルエーテル構造は非フェノール性のそれと比較して速やかに分解するものの、一部は重合することが明らかとなった。

また、リグニン-糖複合体(LCC)モデル化合物として選択したベラトリルグリセロール- $\beta$ -グアイアシルエーテルの  $\alpha$ -エチル誘導体(VGE)の反応を明らかにした。

VGE を  $90^\circ C$ 、3 時間、亜硝酸塩を添加した硝酸で処理した場合、VGE は完全に消失し、VG を約 70mol%の収率で与えた。さらに、VGE はベラトルアルデヒドを約 15mol%の収率で与えた。VGE からのベラトルアルデヒドの生成速度は VG からの生成速度と同じであった。これは残留リグニン中の LCC 構造は酸によって加水分解された後、 $C\alpha-C\beta$  結合の開裂によって分解することを示唆する。

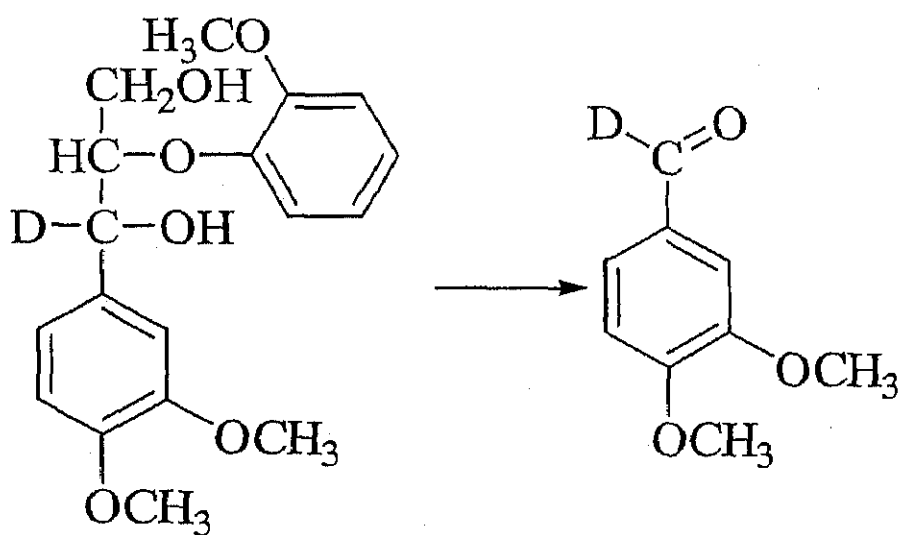
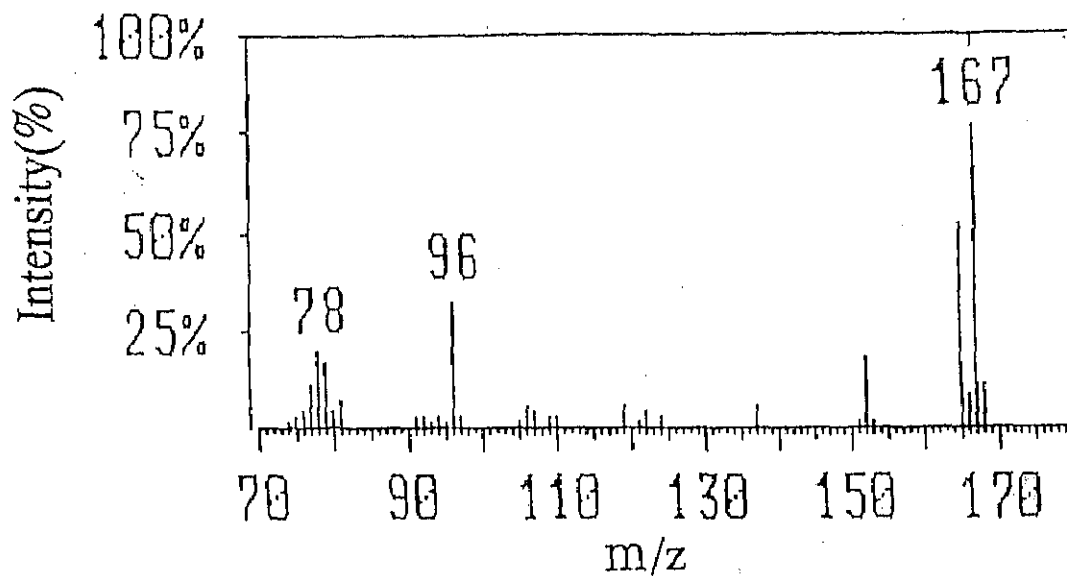


Fig. 3- 4. Mass spectrum of veratraldehyde given by deuterium labeled veratrylglycerol- $\beta$ -guaiacyl ether at benzyl position.

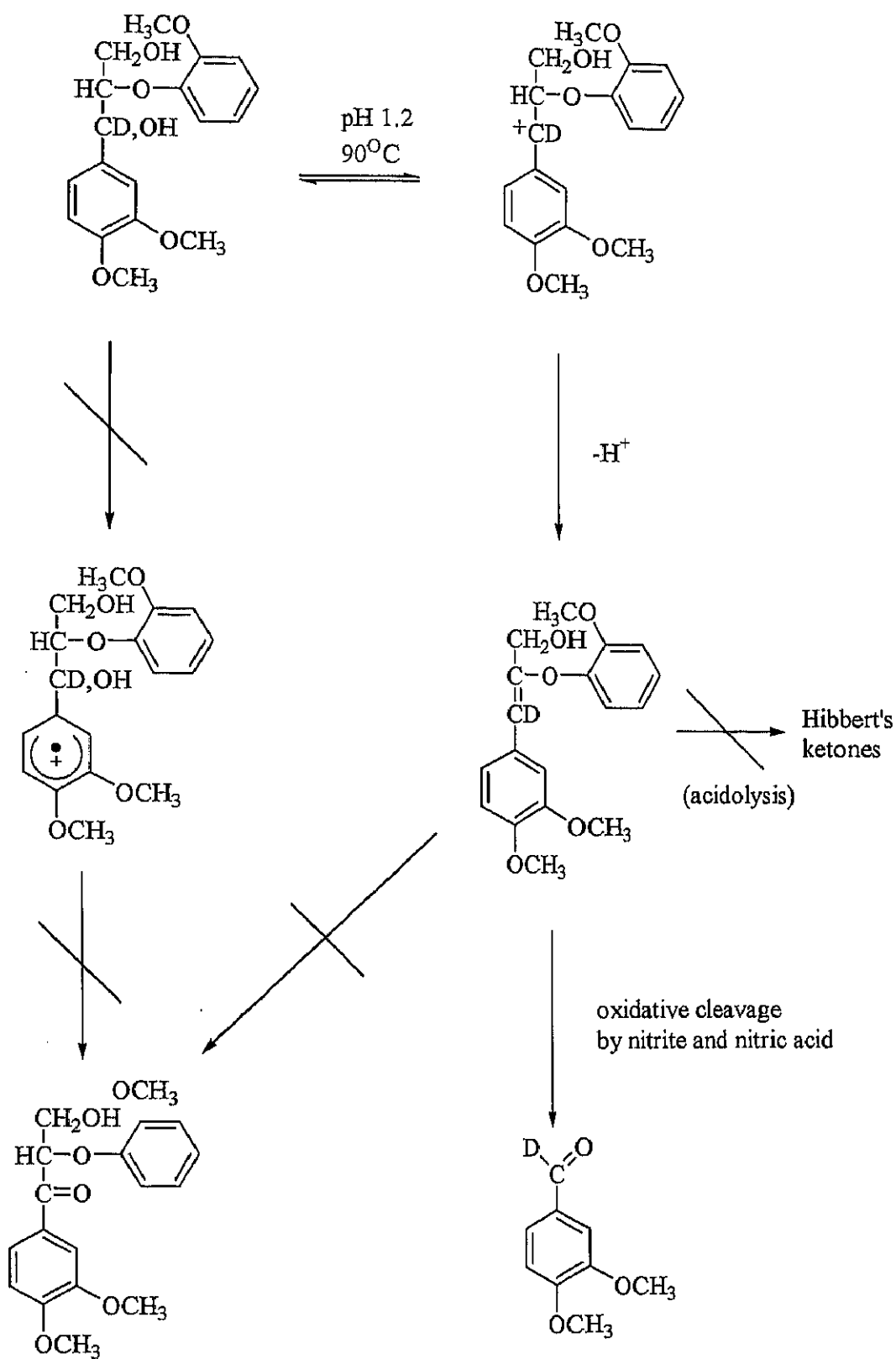


Fig. 3- 5. Possible mechanism of the  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  cleavage in the lignin model compound.

亜硝酸塩を添加した硝酸による  $C\alpha-C\beta$  結合の開裂は新規な反応である。その機構はまだ明らかになっていない。そこで、ベンジル位水素を重水素ラベルした VG から生成するベラトルアルデヒドの質量を検討した。生成したベラトルアルデヒドは重水素ラベルされたベラトルアルデヒドであり、 $C\alpha-C\beta$  結合の開裂はベンジル位水素の引き抜きを伴わない反応であることが明らかとなった。

さらに第 2 章の結果をもとに、 $C\alpha-C\beta$  間の二重結合が生成し、その後  $C\alpha-C\beta$  結合の開裂によってベラトルアルデヒドが生成する機構を提案した。