

# ジオキサンリグニンの光酸化 (2)\*

被光した6種のジオキサン-塩酸

リグニンからのエーテル抽出成分

## Photooxidation of Dioxane-HCl Lignin (2)

Ether Extract from 6 kinds of Dioxane-HCl Lignin irradiated by Light

\*\* 佐分義正, 善本知孝, 南 享二

Yoshimasa SABURI, Tomotaka YOSHIMOTO and Kyōji MINAMI

### 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>でジオキサンリグニンが光の作用で低分子化することを明らかにした。今回は分解生成物のうちエーテル可溶成分について報告する。試料としてジオキサン-塩酸リグニン6種を

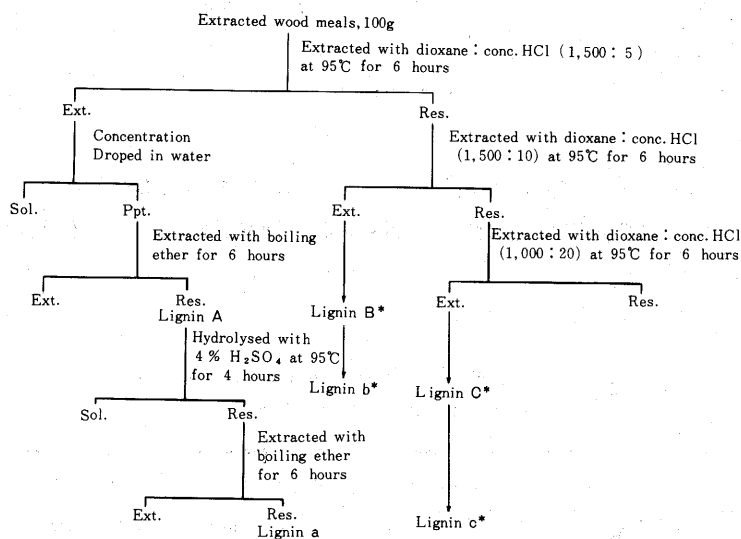


Fig. 1. Isolation of 6 kinds of dioxane lignin from wood meals

\* Those lignins were isolated in the same method as lignin A and lignin a were done.

\* 本報告の一部は、第16回日本木材学会大会（福岡）,1966年、で発表した。本報告を「木材の光分解（第25報）」とする。

\*\* 東京大学農学部林産学科 Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, University of Tokyo.

使った。酸処理の違いにより種々の性質をもつジオキサンリグニンがえられるが、筆者らは Pepperら<sup>3)</sup>の方法に準拠して塩酸処理を行い、さらに Nikitinら<sup>2)</sup>の方法に従い硫酸処理を行った。すなわち塩酸濃度0.04N, 0.08N, 0.24Nのジオキサン-水溶剤でヒノキ木粉から逐次抽出してリグニンA, B, Cをえ、さらにこれらリグニンそれぞれについて5%硫酸加水分解を行いリグニンa, b, cをえた。(Fig. 1)

## 2. 結果および考察

### 2.1 エーテル可溶成分量

1~8時間被光前後のエーテル可溶成分量はTable 1の通りであった。Table 1において、リ

Table 1 Ether extracts from 6 kinds of dioxane lignin, unexposed and exposed to light (mg)

Irradiation time (Hours)		0	1	2	4	8
Lignin	A	84.9	78.8	71.6	66.4	86.5
Lignin	B	4.1	9.5	5.7	4.8	3.7
Lignin	C	4.2	8.3	3.4	7.6	4.8
Lignin	a	3.2	3.5	4.4	6.9	8.1
Lignin	b	1.5	1.9	3.0	6.6	12.3
Lignin	c	0.5	1.6	2.7	2.9	5.2

\* Exposed area of lignin (1000mg) ; 70cm<sup>2</sup>

グニンA, B, Cでは8時間被光後の試料でも光の作用が明瞭には認められない。リグニンa, b, cでは4時間被光後の試料に光の作用が認められ、被光試料はより多くの抽出物を含んでいた。

Table 2 Ether extract from lignins, unexposed and exposed to light for 24 hours

		Unexposed	Exposed	Difference
Lignin	A	15.8 (mg)	40.7 (mg)	+24.9 (mg)
Lignin	B	14.0	29.2	+15.2
Lignin	C	10.1	37.4	+27.3
Lignin	a	5.2	36.8	+31.6
Lignin	b	5.5	32.6	+26.1
Lignin	c	5.7	69.6	+63.9

\* Exposed area of lignin (4000mg) ; 200cm<sup>2</sup>

24時間被光前後のエーテル可溶成分量はTable 3の通りであった。Table 3において、リグニンA, B, Cでも光の作用が認められ、被光試料はより多くの抽出物を含んでいた。リグニンa, b, cでは光の作用が明瞭に認められ、被光試料は被光前の試料とくらべ著しく多くの抽出物を含んでいた。

以上の結果から、リグニンa, b, cはリグニンA, B, Cよりも被光時にエーテル可溶成分を生じやすいと云える。2群のリグニンの性質<sup>2)</sup>から判断し、この結果はリグニンa, b, cが光反応をおこしやすいことに起因するのではなく、それらが比較的分子量物質であり、光の作用で低分子成分(エーテル可溶成分)を生じやすいことに起因すると考える。

リグニンAについては、エーテル抽出物量がTable 1とTable 2とでは著しくちがう。この原因はリグニンの構造によるだろうが、ともあれ、エーテル抽出物量の測定値は大きな誤差を含み再現性に乏しい。しかしFig. 2の手順で光照射、エーテル抽出の反復をリグニンAについて行ったところ、( )内のエーテル抽出物量をえ、光照射の効果がつねに認められた。したがってリグニンAも光照射によりエーテル可溶成分をますと云えよう。

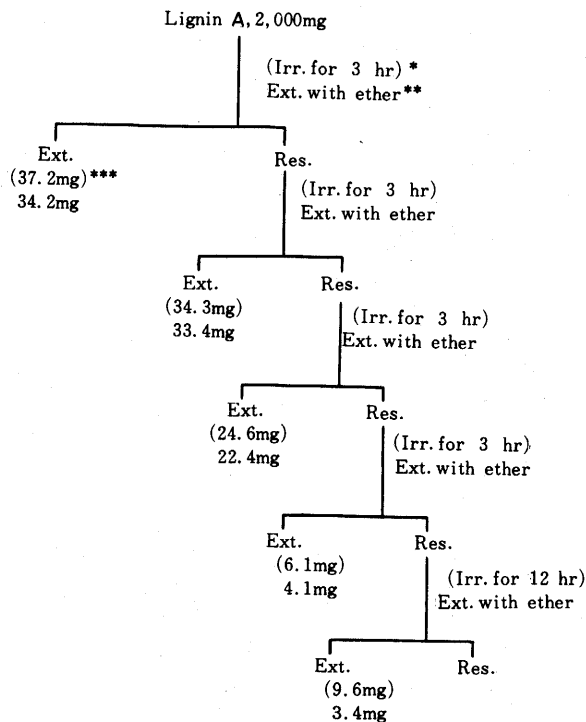


Fig. 2. Photo-produced ether extract from lignin A

\* (Irr. for 3 hr) ; One part of sample was irradiated by light for 3 hours.

\*\* Ext. with ether ; Both samples, unexposed and exposed to light, were extracted with boiling ether for 3 hours.

\*\*\* Values under Ext. ; Amount of ether extract from unexposed sample. ( ), one from exposed sample

## 2.2 光分解生成物

6種のジオキサンリグニンはいずれも被光24時間でエーテル抽出物含量を増すので、光分解生成物がエーテル抽出物中に含まれると判断し、それらの分別をこころみた。薄層クロマトで

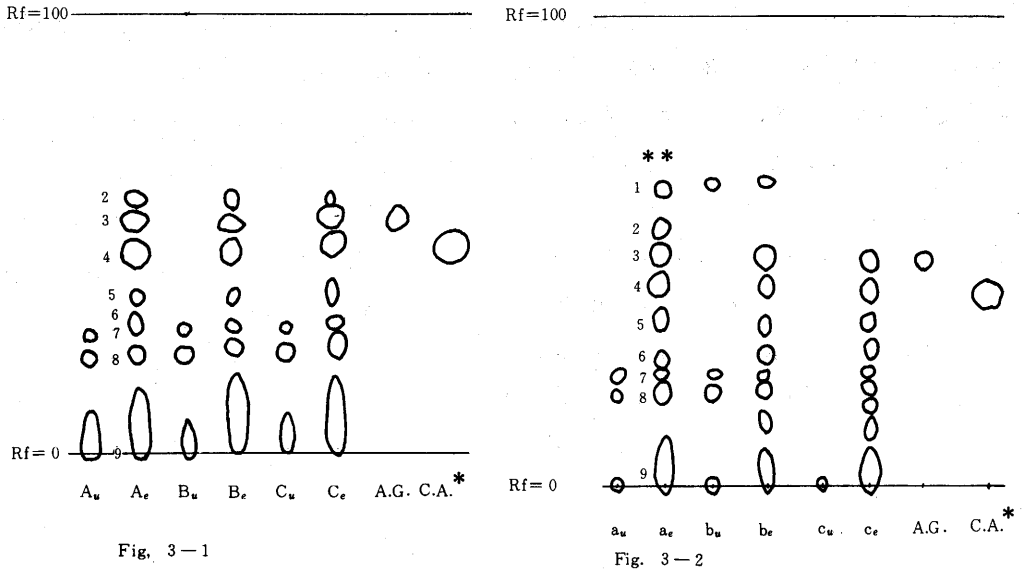


Fig. 3 Chromatograms (TLC) of ether extract from lignin A, B and C (Fig. 3-1), and from lignin a, b and c (Fig. 3-2) before and after exposure to light

\*  
u ; Unexposed  
e ; Exposed  
A. G. ; Acetoguaiacone  
C. A. ; Coniferyl aldehyde  
Solvent ; Benzene : Acetone = 4 : 1 v/v  
Layer ; Silica gel (0.25mm)  
Detection ; UV light (365m $\mu$ )  
; Coloring reaction

Reagent for detection	Fraction number	
	3	4
Phloroglucin-HCl	Orange pink	Red violet
2, 4 -dinitrophenylhydrazine	Orange yellow	Pale yellow
Diazotized benzenesulfonic acid	Red braun	Red braun
UV light (365 m $\mu$ )	Dark	Dark

\*\* In Fig. 3-2, each of chromatogram was numbered in order of decreasing of Rf-value. Each of chromatogram on lignin A was numbered, being corresponded to one on lignin a.

展開した結果は Fig. 3 の通りで、光分解生成物の種類は6種のリグニンで大差なかった。

主生成物を知る意図で、一例としてリグニンaをとりあげ、薄層クロマトをおこない、9ケのフラクションを検出し、分離・定量した。測定値はTable 3の通りであった。Table 3によると主生成物はNo 3, No 4, No 9である。

Table 3 Fractionation by TLC of ether extract from exposed lignin a

Fraction number	Weight of each fraction	Remarks
1	10.6 (mg)	
2	6.6	
3	12.6	Acetoguaiacone
4	15.3	Coniferylaldehyde
5	8.1	
6	5.2	
7	6.3	
8	7.9	
9	15.3	Acidic compounds
Total	88.0	

\* Irradiation for 24 hours

No 3, No 4 については、標品とともに薄層クロマトで展開し、各種呈色反応をおこない、夫をアセトグワイアコン、コニフェリルアルデヒドと推定した。No 9 はBCGで青変することから、酸性物質と推定された。これは前報<sup>1)</sup>で被光によりカルボキシル基が多量生じた事実と照合する。No 9 の化学構造は明らかにされなかった。なお、木材の光分解生成物として、バニリン<sup>4)</sup>とシリングアルデヒド<sup>5)</sup>が検出されているが、リグニンの光分解生成物として単量体が単離されたことは今迄報告されていない。

### 3. 実験方法

ヒノキ *Chamaecyparis obtusa* (千葉演習林産) を心辺材の区別なく20~60メッシュの木粉としてジオキサンリグニン調整に使った。

#### 3.1 試料の調整

脱脂木粉100gをジオキサン1ℓ (市販濃塩酸5mℓを含む) で95℃, 6時間抽出した。

抽出液は濃縮後、多量の水の中に注ぎ、生じた沈殿を十分に水洗した。乾燥後、ソックスレー抽出器により6時間エーテル抽出した。抽出残渣をリグニンAとし、これを更に4%硫酸で4

時間, 95℃処理し, ろ過, 水洗, 乾燥後, エーテル抽出し, 残査をリグニンaとした。その他のリグニンは, 類以の方法で, Fig. 1 の手順でえた。

### 3. 2 照射光源

光源にはウシオ電機(株)450W高圧水銀燈UM-450を用いた。このランプの分光分布特性はメーカー仕様によるとTable 4 の通りである。

Table 4 Energy distribution of Ushio, UM-450 lamp

Wave length (Å)	Relative strength
2652	13
2864	6
2894	4
2969	11
3022/3026	23
3126/3132	41
3741	7
3650/3663	89
4047	26
4358	45
5461	81
5770/5790	100

### 3. 3 光照射方法

試料は一定量が一定面積のシャーレに均質に拡げられ光照射された。重量と面積は実験ごとに各Tableに付した。

ランプと試料面の路離は35cmとした。

試料は固相で空气中光照射された。なお, 光照射による試料面の温度上昇については, 別に試料を乾燥機中100℃, 2時間処理し, 熱の作用がないことを確認した。

### 3. 4 薄層クロマトグラフィー (TLC)

被光前および被光後 (24時間) のリグニン6種について, エーテル抽出物をTLCにより比較した。

試料: エーテル抽出物, 1~10γ。

吸着剤: シリカゲルD-5 (カマゲ社製, 0.25mm厚)。

展開液: ベンゼン: アセトン = 4 : 1 (V/V)。

検出法：呈色試薬（フロロゲルシン—塩酸，2，4—ジニトロフェニルヒドラジン硫酸塩メタノール溶液，ジアゾ化ベンゼンスルホン酸試薬，96%ブロムクレゾールグリーンエタノール液），紫外ランプ（365m $\mu$ ）

## 文 献

- 1) 善本知孝，田口幸央，南享二：本誌，No. 67，1 (1975)
- 2) N. I. Nikitin and I. M. Orlova : J. App. Chem., 9, 2210 (1936), [C. A., 31, 4651 (1937)]
- 3) J. M. Pepper and M. Siddiqueullah : Can. J. Chem., 39, 1454 (1961)
- 4) L. V. Forman : Paper Trade J., Tappi section, 266 (1940)
- 5) W. Sandermann and F. Schlumbom : Holz als Roh-u. Werkstoff, 7, 245 (1962)

## Summary

A study was carried out on photodegradation of lignins isolated from Hinoki wood (*Chamaecyparis obtusa*) using a dioxane-water medium containing hydrogen chloride as a solvent. In order to isolate lignins, wood meals were treated as follows : (1) successive extractions in increasing concentrations of 0.04, 0.08 and 0.24 equivalents of HCl/one liter of solvent medium (Lignin A, B and C) : (2) further hydrolysis of each of the above lignins (Lignin a, b and c) (Fig. 1).

All the lignins so isolated were studied with respect to their yields of ether extract before and after irradiation of light. Lignin a, b and c were decomposed by irradiation for 4 hours to produce ether extract enough to be detectable. In lignin A, B and C, ether extracts from lignins irradiated for 4 hours were not always larger than those from unexposed lignins in quantity (Table 1). The increase of ether extract was, however, observed in those lignins irradiated for 24 hours (Table 2).

In lignin A, ether extracts were observed on samples obtained in the method as shown in Fig. 2 and were found to increase by irradiation of light.

Ether extracts from 6 kinds of lignin were developed by thin layer chromatography (TLC). Very similar chromatograms were observed from all of lignin (Fig. 3-1 and 3-2). Extracts from each chromatogram in the case of lignin a were measured (Table 3). Main products by irradiation were assumed to be acetoguaiacone, coniferyl aldehyde and acidic compounds by comparative TLC and color reactions.