

Lignin의 化學構造^{*2}

榑 原 彰^{*3}

Chemical Structure of Protolignin^{*2}

Akira Sakakibara^{*3}

1. 緒 言

Lignin의 化學構造解明이라고 하는 問題는 天然 高分子化學의 分野에서는 가장 困難한 것이다. 그 理由는 lignin의 植物體內에서 生成되는 機構에 基因하기 때문이다. 現在 널리 알려져있는 lignin의 生成理論은 coniferyl-, sinapyl-, 및 p-coumaryl alcohols이 優先 酵素의 作用으로 脫水素되어 여러 種類的 radical을 生成하고, 繼續 이들이 酵素의 作用 없이도 coupling하여 lignin의 重合體를 形하게 된다는 것이다. 이 假說은 lignin 中에 많은 不齊炭素原子가 存在하는데도 불구하고 lignin 및 그 分解物이 光學的으로 不活性을 갖는가를 說明하고 있다. Fig. 1은 K. Freudenberg와 그의 共同研究者들에 依하여 coniferyl alcohol이 peroxidase에 依한 脫水素重合으로 얻어진 中間體들이고, Fig. 2는 그 生成機構의 代表例이다. 이와같이, Lignin은 같은 radical이 random으로 coupling하기 때문에 cellulose나 蛋白質과 같이 一定한 樣式의 結合으로는 되지 않으며, 炭素-炭素結合을 갖고있으므로 分解에 依하여 低分子化시켜 그 構造單位를 아는 것은 極히 困難하다. 그리고 까다로운 것은 木材로부터 lignin을 變化하지않게 全量을 抽出할 수는 없다. Björkman의 方法에 依하여 溶出되는 mill-wood lignin(MWL)은 거의 化學變化를 받지않

기 때문에 木材化學者에 따라서 有用한 lignin試料로 되고 있다. 그러나, 그 收率은 겨우 lignin의 50%에 지나지않기 때문에 그것을 가지고 全 lignin의 代表로 할 수는 없는 것이다. 이것이 이제까지 分析의 手段에 依하여 lignin의 化學的 構造를 確立할 수가 없었던 理由이다.

그러나, 前記의 Freudenberg 등에 依하여 약 1950年頃 부터 開始된 in vitro에 있어서 lignin 生成의 研究에 依하여 protolignin에 매우 비슷한 脫水素重合物(DHP)이 얻어지게 되었고, 同時에 많은 中間生成物이 單離되어 그 構造가 밝혀지게 되었다. 그 結果 처음으로 lignin 化學構造研究에 빛을 보게 되었다. Freudenberg는 이들의 結果를 基礎하여 lignin의 構造模型을 提案하고 있다.^{2, 3)}

그러나, in vitro에서 生成이라고 하는 것은 所謂, model實驗에 있어서 直接的 證據를 얻을 수 있는 것은 아니다. 直接的인 證明은 protolignin에 依하여 얻어지지 않으면 안되는 것이다. 分解物에서 識見을 얻은 것은 前記의 모양에 어려움이 있지만, 最近에는 器機分析의 手段이 顯著하게 進歩하고 있기 때문에 微量의 試料라도 詳細한 情報을 얻을 수 있도록 可能하게 되었다. 問題는 어떻게하여 2次的變化없는 分解物을 얻을 수 있는가이다. 強酸 혹은 強alkali에 依한 分解에서는 分解物 그것이 2次的으로 轉移, 重縮合을 일으키기 때문에 不適當하다. 本研究室에서는 木粉을 dioxane 水溶液에서 180°C로 加熱하는 것에 依하여 2次變化가 없는 分解物을 多種類 單離할 수 있었다. H. Nimz는 木粉을 물에 依한 percolation에 依하여 거의 本研究室과 같은 分解物을 單離하였다. 그렇지만 이들의 方法에 依한 分解物은 protolignin 中の 原形을 損傷하지않고

* 1 Received August 15, 1982.

* 2 本報는 木材科學國際學術심포지움(1982, 春川, 韓國)에서 發表.

* 3 北海道大學 農學部 Faculty of Agriculture, University of Hokkaido, Sapporo, Japan.

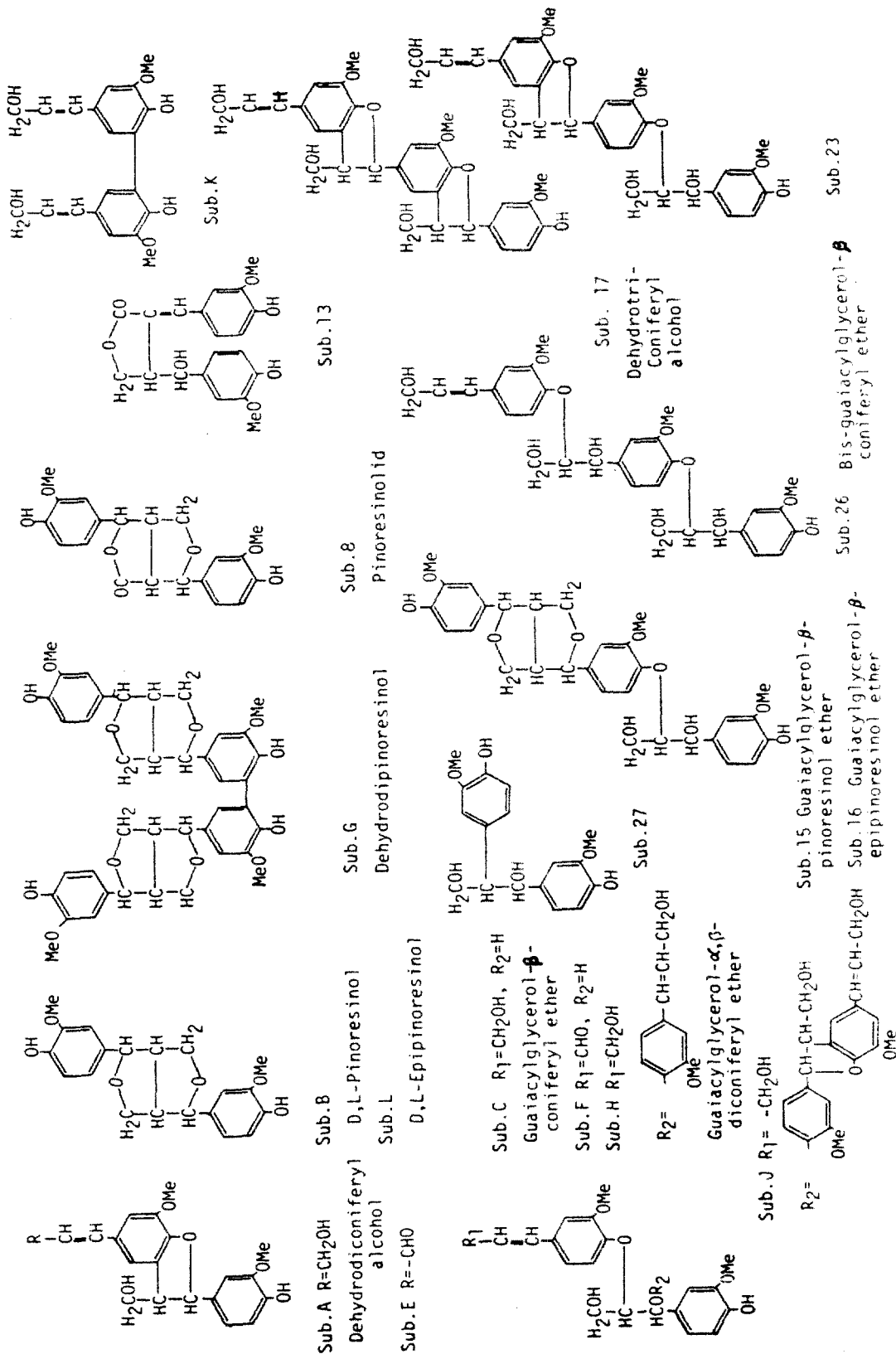


Fig. 1 Dehydrogenation polymerizates of coniferyl alcohol

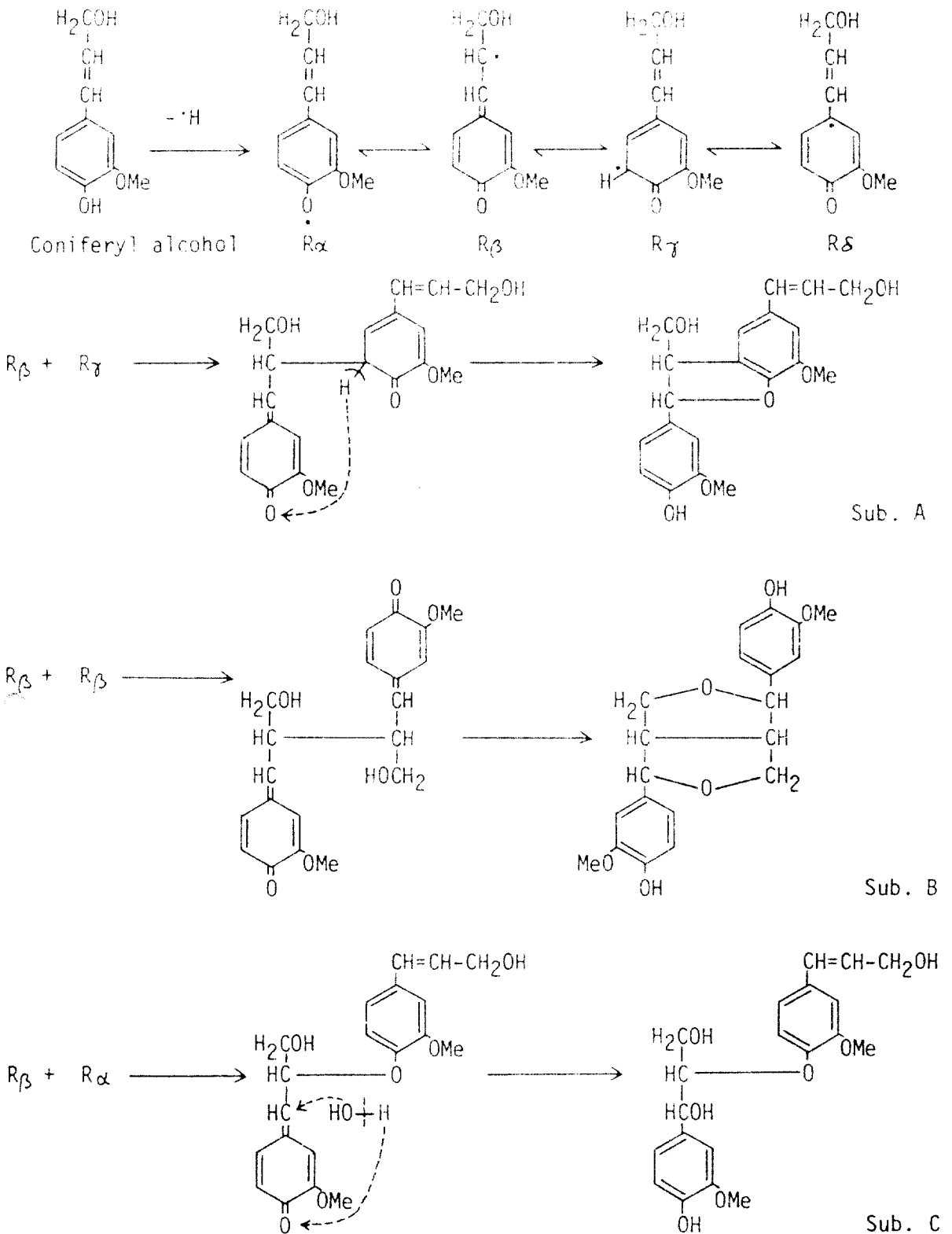


Fig. 2 Radical coupling of dehydrogenated coniferyl alcohol

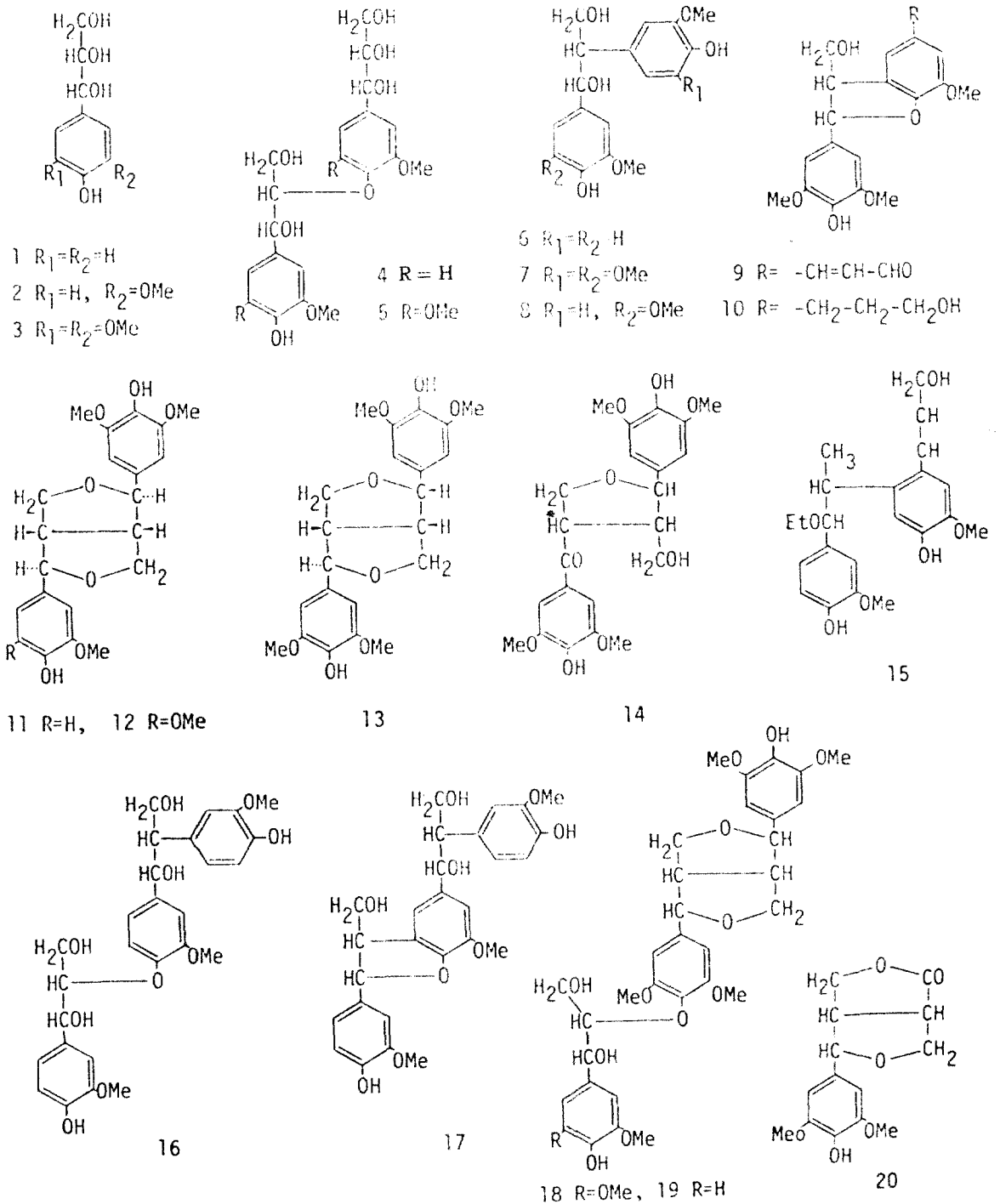


Fig. 3 Hydrolysis products of protolignin

保持하고 있으나 收量은 적은 편이라는 欠點이 있다. 本 筆者들은 이것과 平行하여 行한 分析法은 溫和한 水素化分解이다. 이 分解法에서는 主로 ether 結合이 開裂되고 側鎖의 一部의 水酸基는 還元되어 meth-

ylen 基로 變化한다. 따라서, 이 方法은 側鎖의 微細構造는 一部 犧牲되지만 炭素-炭素結合을 主體로 한 2-3 量體가 多量으로 얻어지는 利點이 있다. 結局, 前記의 方法과 이 方法은 서로 相補的인 關係

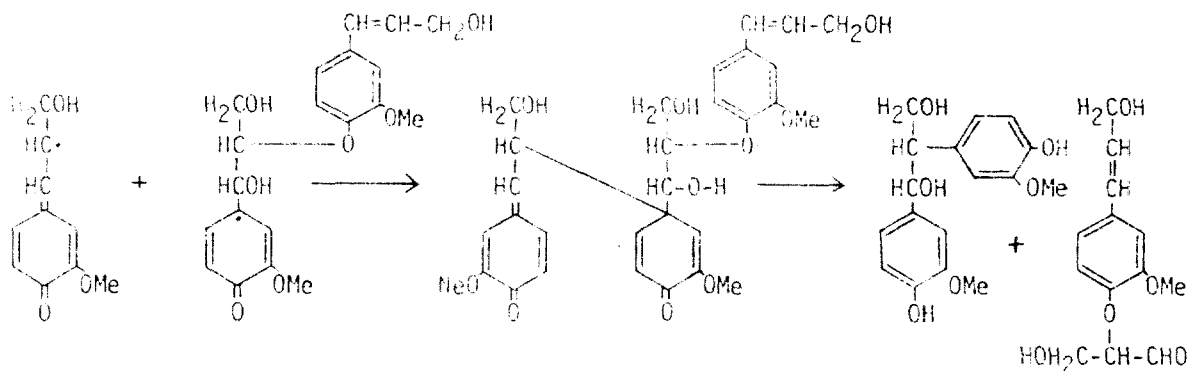
라고 할 수 있다.

여기서는 以上の 두 方法에 依하여 얻어진 lignin 分解物과 그의 生成機構에 對하여 論하였고, 다음에 이들의 結果를 基礎로 하여 構造模型도 새롭게 提案하였다. 이 構造模型은 從來의 lignin 에 關한 大部分의 識見에 合致하는 것이 示唆되었다.

2. Protolignin의 温和한 加水分解

試料로서 *Picea jezoensis*, *Fraxinus mandshurica*, *Quercus mongolica*를 使用했으며 180°C에서 20分間 dioxane - water < 1:1 >로 加水分解하였다. 얻어진 分解物을 溶媒分離 및 各種의 silicagel column으로 分離하고 精製하여 單離한 物質을 元素分析, UV, IR, NMR 및 MS spectra에 依하여 그 構造를 確立하였다. 이들을 Fig. 3에 要約하였다. 이들은 coniferyl alcohol의 脫水素 重合物 中間體와 比較하여 極히 類似하다는 것을 알게 될 것이다. Dioxane - water에 依한 反應은 180°C에서도 加水分解反應은 温和하며 거의 2次의 反應을 일으키지 않는다. 그 證據로는 化學的

으로 꽤 不安定한 coniferyl alcohol이 多量으로 分解物中에 存在하고 있는 것으로 推定된다. 이 反應은 主로 α -ether 結合의 開裂에 依한 것이기 때문에 β -ether는 影響을 거의 받지 않는다는 것이 以前의 研究에서 알려져 있다. 이 結果에서 特徵적인 것은 glycerol 型的 것이 相當히 存在하는 點이다. 이러한 模樣의 側鎖는 in vitro의 生成實驗에서는 아직 없는 狀態이다. 그러나 存在하지 않는다고 하는 것은 아니고 이제까지 發見되지 않았다고 생각되며, 精密히 調査한다면 單離의 可能性이 있을지도 모른다. 酵素的 脫水素에 radical의 OH가 生成되는 可能性이 있으며, 이것은 glycerol 側鎖를 얻게될 可能性이 큰 것이다. 化合物 6, 7, 8은 所謂, diaryl propane 型化合物이라고 불리우는 것으로서 Nimz에 依해서 처음 單離되었다. 그 生成機構은 Fig. 4에 나타냈다. Nimz는 (b)의 機構를 提案하고 있는데 그것은 可能性이 희박하며 Lundquist 等の 提案(a)이 合理的인 것이다. Lignol 10은 側鎖가 還元된 狀態이다. 그러나, 이 反應에서의 還元은 생각되지 않으며 protolignin 中에 當初로부터 存在하고 있었던 構造일 것이다. Lignol 11은 lignin 構造에 처음 發見된 構造인데 植物의



MECHANISM 1 by Lundquist

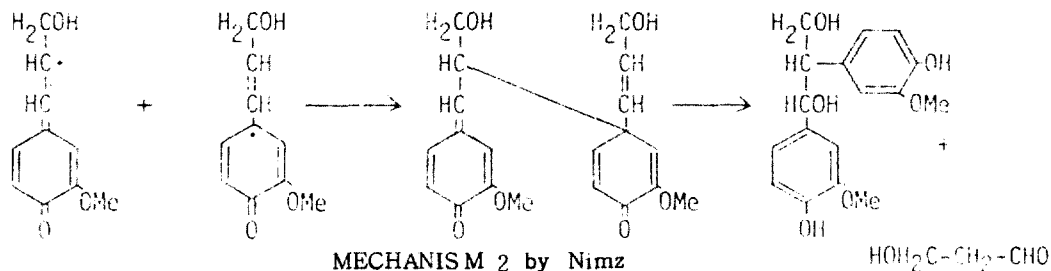


Fig. 4 Proposed mechanisms for the formation of diarylpropanes

抽出成分에서 單離되었다. Lignol 14는 역시 lignin에서 새로이 알려진 것이다. α -Carbonyl의 존재도 單離物中에서 實證되었다. 15의 化合物도 極히 珍奇한 構造를 갖는데 lignin 中에 木端 methyl基의 존재를 示唆한 것이다. 이것은 後에 NMR spectra 部分에서 論하지만 不明의 構造로 되어 있었던 것이다. 16, 17은 diaryl propane 型單位를 含有하는 3量體이며, 18, 19는 syringaresinol을 含有하는 3量體이다. 後者의 構造에서 guaiacyl 型의 것은 coniferyl alcohol 脫水素重合物에서 單離되고 있다. 20은 radical coupling 때 또는 分解反應中에 phenyl 基가 脫離된 것이라고 생각된다.

3. Protolignin의 水素化分解

Picea jezoensis 및 *Fraxinus mandshurica*을 dioxane-water (9:1)의 溶液中에서 Cu-CrO를 觸媒로 하여 水素初圧 80 kg/cm², 200 °C, 1hr, auto-clave 中에서 反應한다. 이런 操作에 依하여 lignin의 大部分은 溶出되고 一部는 單量體와 2-3量體로 된다. 이것을 加水分解와 거의 같은 様相의 方法으로 單離하고 各各의 構造를 밝혔다. 이들은 Fig. 5에 실었는데 이들 lignols는 加水分解와는 다르고, 側鎖의 2重結合 carbonyl 및 大部分의 benzyl alcohol(α -OH)은 還元되어 있다. 그러나, 開裂은 加水分解에 比較해서 廣範圍하게 일어나기 때문에 새로운 識見도 많이 얻고 있다. 加水分解에서 얻어진 7, 11, 18도 같은 様相으로 생각되어진다. 그 하나는 28과 같은 單位が α - β 開裂에 依하여 生成하는 可能性이 있다. 이 그림에서는 表示하지 않았지만 α -CH₃ 側鎖를 갖는 β -5型 및 5-5(biphenyl) 型 分解物의 存在는 그것을 示唆하는지도 모른다. 다른 可能性으로서는 Fig. 4에서 說明한 模樣으로 β -1 型化合物이 生成할때에 側鎖의 脫離가 일어나지만, 그 後 脫 carbinol 된다고 생각되어진다. 이 어느 것인가에 對하여서는 明確한 結論은 아직 없지만 第一의 可能性의 確이 클지도 모른다. Lignol 36은 pinoresinol이 還元的으로 開裂하여 生成하였다고 생각되어 지나 그 可能性은 勿論 적다고 생각되고, 그것은 水素化分解條件에서는 主로 alkyl-aryl ether가 開裂하고, alkyl-aryl ether는 安定하다는 것이 實驗에서 알려져 있기 때문이다. 即, 이 條件에서는 pinoresinol은 거의 全量이 變化하지 않고 回收된 것이다. NMR spectra 中에 針葉樹 lignin에서는 pinoresinol의 rad

ical이 거의 檢出되지 않으며, 本研究室에서는 아직 分解物로서 檢出되어 있지 않다. 이것은 36과 같은 開環型 혹은 32와 같은 開環型이 많기 때문은 아니라고 생각된다. 38도 水素化分解中에 처음 發見된 것으로서 그 特徵은 β -6 結合을 갖는 것이다. Lignin의 KMnO₄ 酸化物中에 isohemipinic acid가 存在하는 것은 오래前부터 알려져 있었는데 그 由來를 說明하는 것이 lignol 38인 것이다. 그 生成機構를 Fig. 6에 나타냈다. 39의 α -0- γ 型結合은 pinoresinol을 제외하고는 매우 珍貴한 것이다. Glasser는 simulation에 依한 lignin 化學構造의 研究에서 아무리해도 이와같은 結合單位의 存在를 생각지 않을 수 없다고 主張하고 있었는데, 實際로 이것이 單離된 것으로서 實證되었다. 40은 똑같이 α -0- γ 型結合을 갖지만 β -6 結合을 含有하는 環狀化合物로서 그것도 從來 전혀 알려져 있지 않은 新物質이다. 이것은 針葉樹의 compression wood lignin에서 單離된 것인데 普通의 lignin 中에도 當然히 存在할 것이라고 생각된다. 그 生成機構는 Fig. 6에 나타냈다. Lignin 29는 γ -0-4 型이라고 하는데 興味 깊은 構造單位이다. 오래전 Freudenberg는 lignin 構造의 主要單位라고 생각하고 있었던일도 있었으나 後에 그 自身에 依하여 撤回되었다. 그 後, 1960년에 Brauns는 다시 이 構造를 lignin 分子中에 提案하였다. 그러나, 아직까지 實驗의 根據가 없기 때문에 取扱되는 않았었다. Lignin 分解物로서 29가 單離된 것은 무엇보다도 強한 證據이고, Freudenberg가 假定했던 것이 40數年後에 證明된 것이다. 이 生成機構를 Fig. 7에 나타냈다. 그것은 單純한 radical coupling은 아니고 轉移를 假定하지 않으면 說明할 수 없다. Lignin이 30도 전혀 새로운 結合型이다. 이 化合物이 生成되기 爲해서는 catechol核의 前驅物質을 假定하지 않으면 안된다. 그 機構를 Fig. 8에 나타냈다. 그러나 lignin의 生合成에 있어서는 hydroxylation보다도 methoxylation이 先行한다고 되어있으나, 이 物質의 單位에 依하여 반드서 그것은 不變의 process는 아니라는 것을 알게 되었다. Model 化合物 guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether의 dioxane-water에 依한 加水分解에 있어서 少量의 이와같은 環狀化合物이 單離되었다. 그것은 아마도 2次的 分解物이지만 水素化分解反應에 있어서는 이와같은 反應은 생각할 수는 없는 것이다.

이상의 結果는 大體로 Freudenberg의 生合成理論을 支持하는 것이다. 그러나, 細部에 있어서는 多

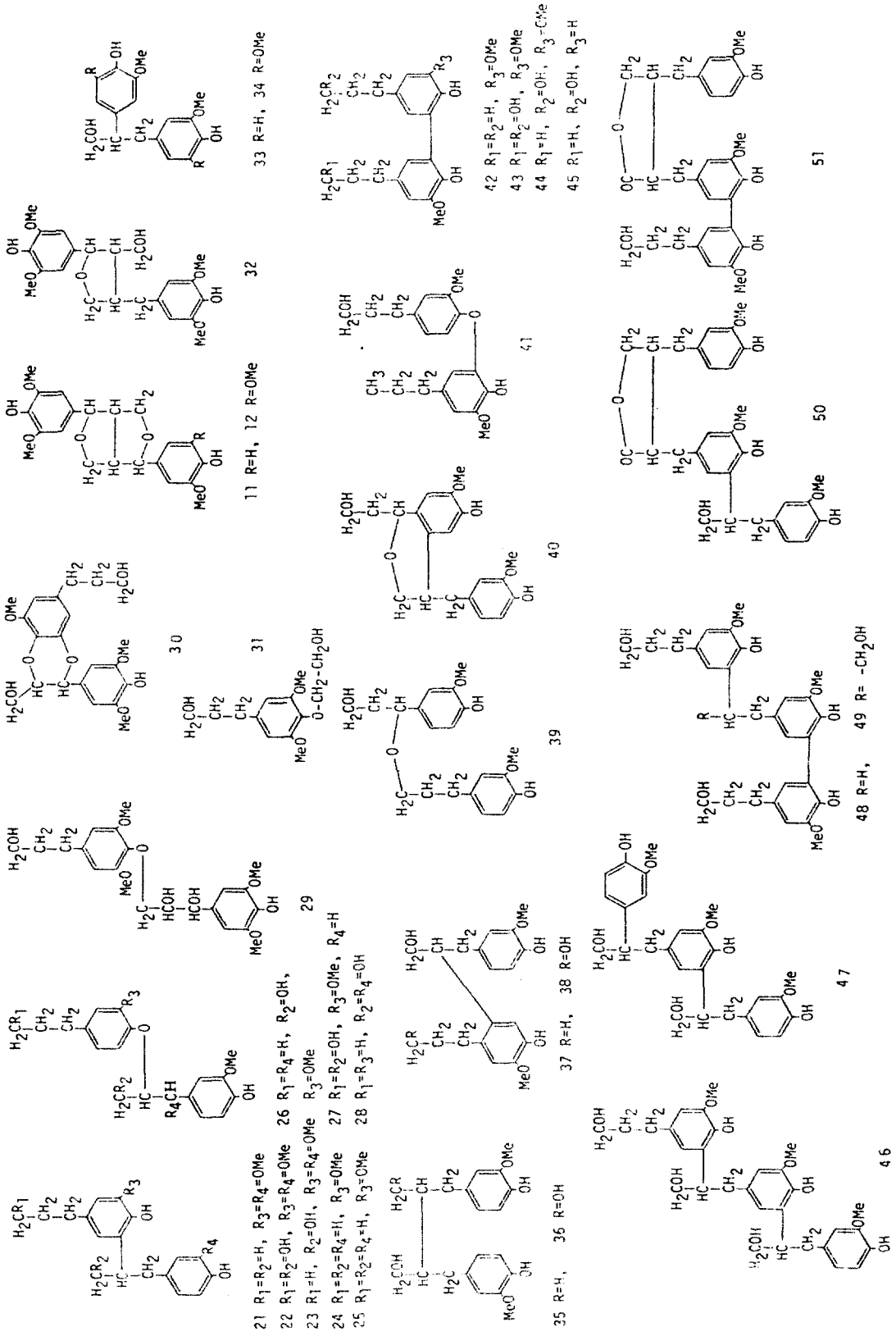


Fig. 5 Hydrogenolysis products of protolignin

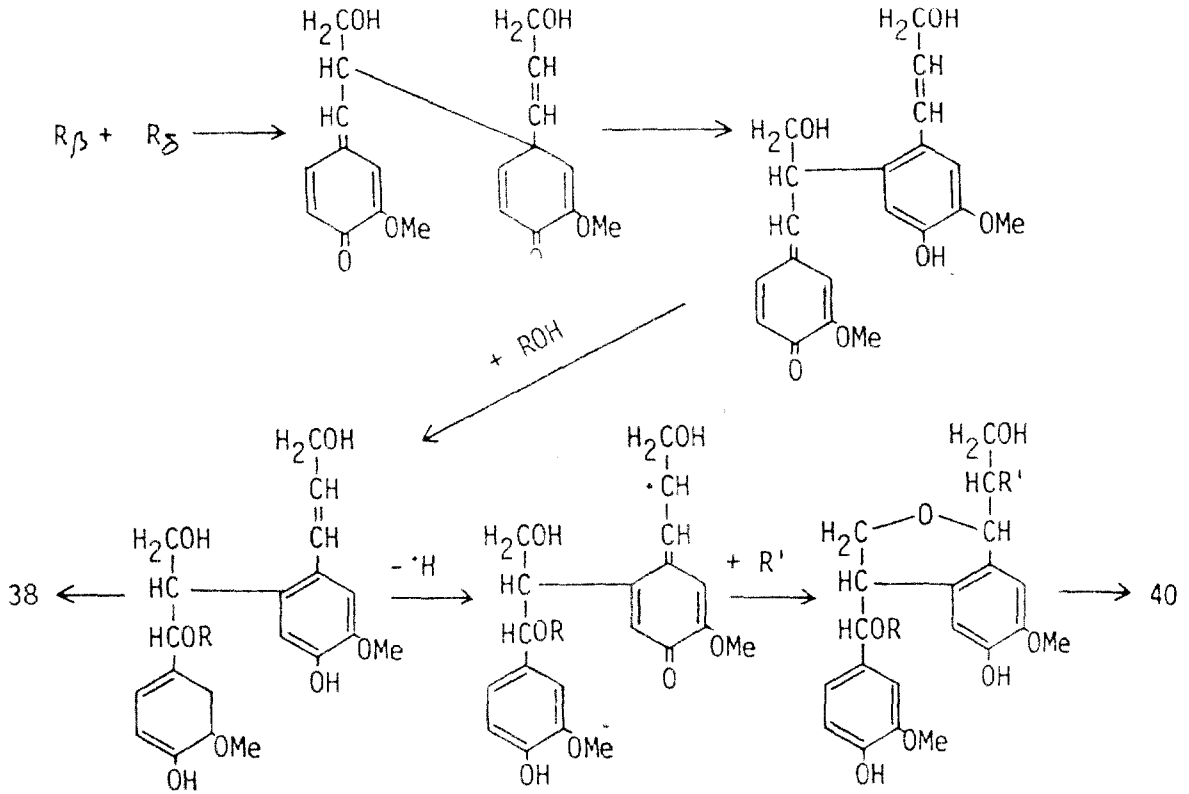


Fig. 6 A proposed mechanism for the formation of β -6 lignols

少相連가 보여지며, 單純한 radical coupling 만으로는 說明할 수 없는 結合型도 없지는 않다. 그것은 **coniferyl alcohol**의 脫水素重合物을 보다 詳細히 검색한다면 發見할 可能性도 있을 것이다. 그러나, 이 경우 그 中에 相當한 多量의 **pinoresinol**이 存在하고 있을지도 모르며 針葉樹 lignin 中에는 極히 微量밖에 認定되지 않지만, 本 研究室에 있어서는 結局 分解物中에 檢出할 수가 없었다. 이것은 역시 人工的으로 脫水素重合한 경우와 樹木의 複雜한 環境中에서 合成된 경우에서는 生成 lignin 에 若間의 相連를 가져오는 것이라고 생각하지 않을 수 없다. 이것이 lignin 分解物에 關한 研究의 結論이다.

4. 針葉樹 lignin 構造模型의 提案

이제까지 lignin 의 分解物로 單離되어 構造가 確立된 것은 50種 以上이다. 圖에 整理한 것은 代表的인 것이고 單量體나 側鎖가 切斷된 것은 除外하였다. 이 結合型을 組合시켜서 많은 lignin 에 關한 量的인 識見 分析的인 데이터와 잘 合致하는 構造模型을 組立하려고 試圖하였다. Lignin 分子中의 가

장 重要한 結合型은 β -0-4이고, 繼續하여 5-5 biphenyl, β -5, β -1 및 α -0-4型이다. β - β resinol 型單位는 針葉樹 lignin 에서는 微量밖에 存在하지 않지만 廣葉樹 lignin 에서는 極히 많다. α -0-7 및 γ -0-4 單位에 依해서는 아직 確立되어 있지 않다. 4-0-5 diphenyl ether 및 β -6 單位는 lignin 分解物中에 發見되고 있으며, 他的 結合單位는 그다지 重要하지는 않으며 微少單位에 屬한다. Fig. 11에 28單位로 되는 針葉樹材 lignin 의 構造模型을 提示하였다. 이들의 單位는 主로 前述의 加水分解 및 水素化分解에서 얻어진 結果에 基礎를 두고 있다. 勿論, 이 構造式은 將來 새로운 識見이 加해진다면 改變을 要하는 것이지만, 現在까지의 lignin 에 關한 많은 識見을 한개의 式으로 나타낸 것이다. 그리고 이 構造를 組立하는데 對하여 可能性이 있어도 不確實한 것은 除外하였다. 그러나, 이들의 結合型의 一部에 對해서 量的比率는 任意的으로 選擇하지 않을 수 없었다. 그것은 量的인 데이터가 不足하기 때문이다. 28單位라고 하는 數는 勿論 모든 單位間 結合型 및 官能基를 網羅하는데 充分치는 않다.

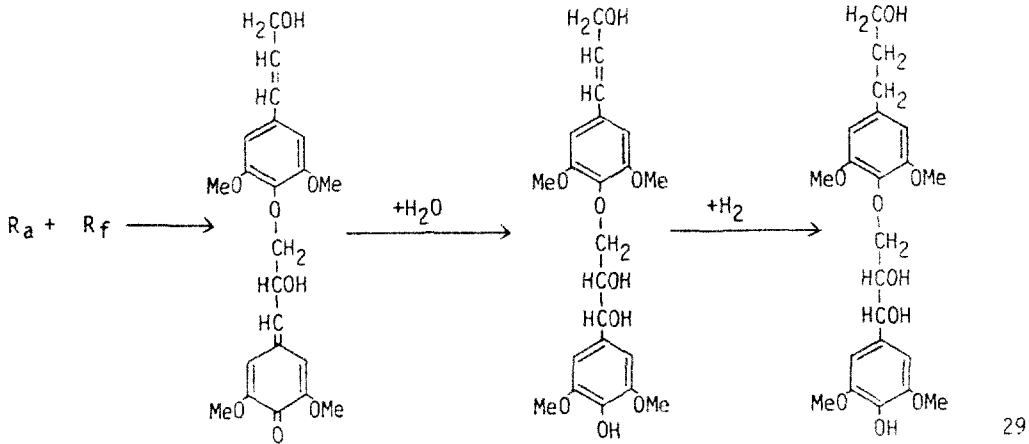
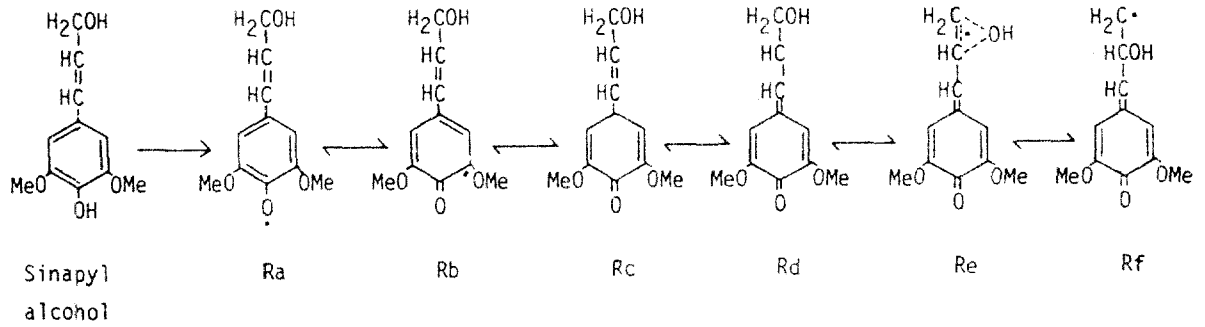
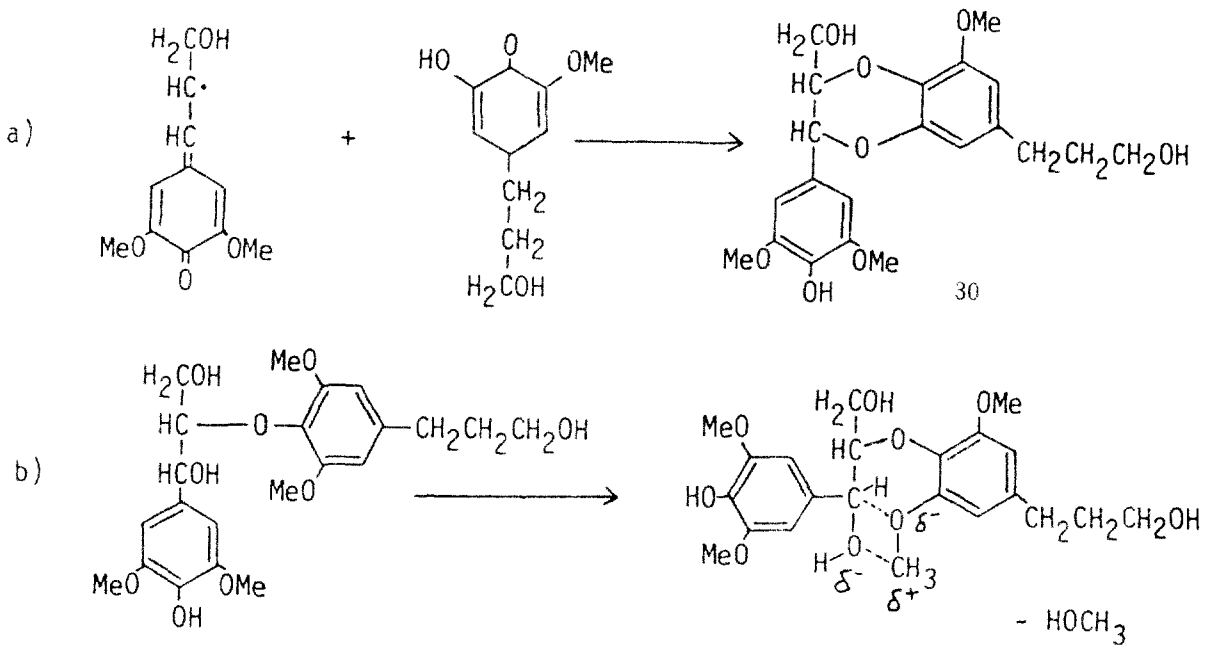
Fig. 7 A proposed mechanism for the formation of syringylglycerol - γ - dihydrosinapyl ether

Fig. 8 Proposed mechanisms (a & b) for the formation of 1-(2-hydroxy propyl)-methoxy-4,5-[1-hydroxymethyl-2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethylenedioxy]-benzene (compound 30)

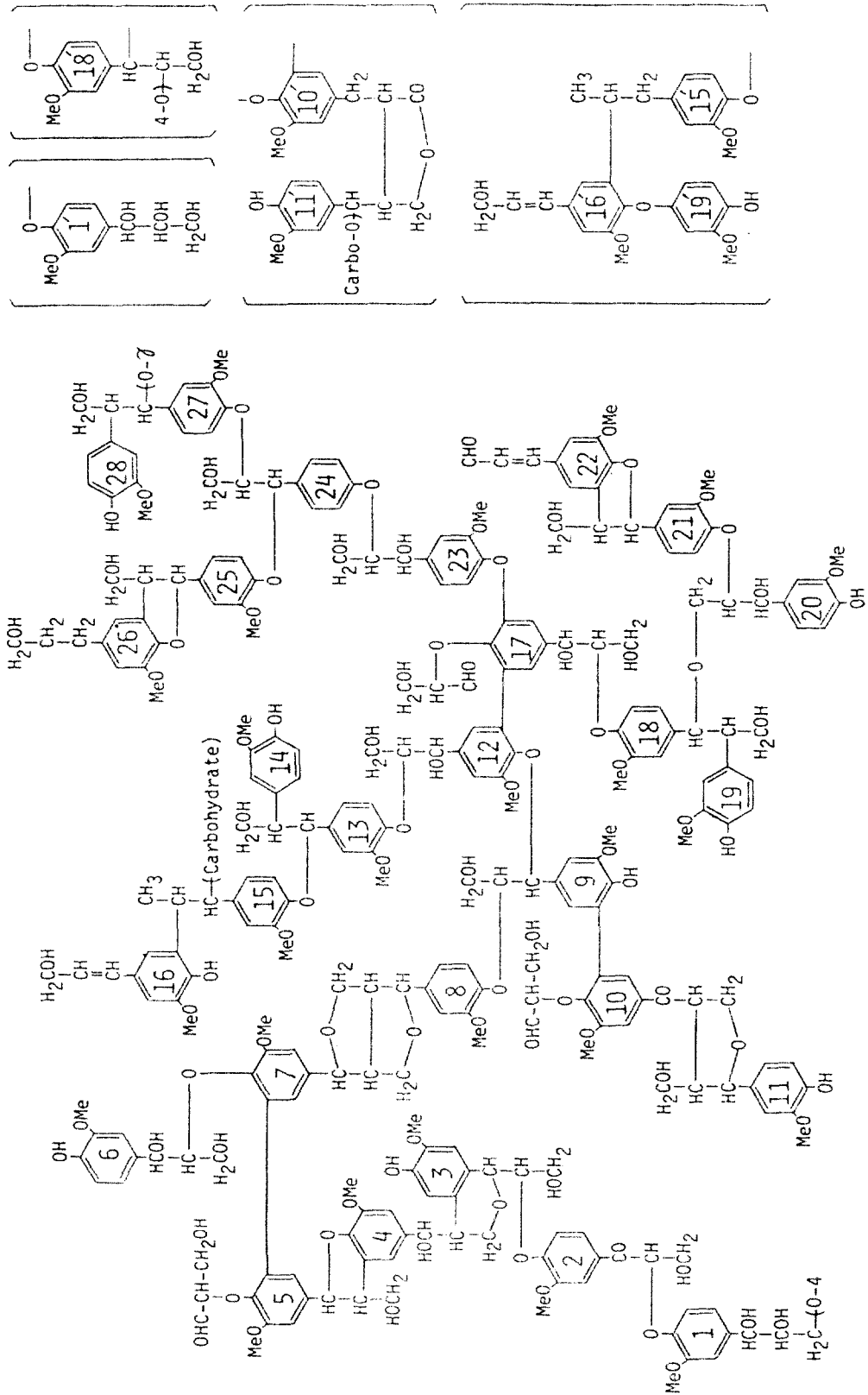


Fig. 9 A structural model for softwood lignin


		A		B		
C_γ C_β C_α 	γ -OH	CONIFERYL ALCOHOL	0.04	1	0.04	1
	γ -OH	DIHYDROCONIFERYL ALCOHOL	0.03	1	0.03	1
	γ -OH	GUAIACYL GLYCEROL	0	0	0.04	1
	γ -OH	OTHER PRIMARY ALCOHOL GROUPS	0.67	19	0.57	16
	γ -O	CONIFERYL ALDEHYDE	0.04	1	0.04	1
	γ -O α	IN PINORESINOL, LARICIRESINOL, PHENYLISOCHROMAN AND OPEN UNITS	0.18	5	0.18	5
	γ -H ₃	METHYL GROUP	0.04	1	0.04	1
	γ -CH ₂ O-	γ -LACTONE	0	0	0.03	1
	γ -CO-	γ -LACTONE	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0.03</u>	<u>1</u>
		TOTAL	1.00	28	1.00	28
	β -O-4	TOTAL	0.46	13	0.46	13
	β -5	TOTAL	0.14	4	0.14	4
	β -6		0.04	1	0.04	1
	β - β	TOTAL	0.14	4	0.14	4
	β -1	TOTAL	0.12	3	0.08	2
	β -C α	CONIFERYL ALCOHOL AND ALDEHYDE	0.07	2	0.07	2
	β -H ₂ -	DIHYDROCONIFERYL ALCOHOL UNITS	0.03	1	0.03	1
	β -OH	GUAIACYL GLYCEROL	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0.04</u>	<u>1</u>
		TOTAL	1.00	28	1.00	28
α -OH	β -O-4 AND β -1 AND GUAIACYL GLYCEROL	0.25	7	0.25	7	
α =O	α -O-KETO GROUPS	0.07	2	0.04	1	
α =O	ALDEHYDES IN DISPLACED SIDE CHAINS	0.11	3	0.11	3	
α -O- γ	IN PINORESINOL, LARICIRESINOL, PHENYLISOCHROMAN AND OPEN UNITS	0.22	6	0.18	5	
α -O-4	IN β -5 UNITS	0.11	3	0.11	3	
α -C β	IN CONIFERYL ALCOHOL AND ALDEHYDE	0.07	2	0.07	2	
α =C β	IN DIHYDROCONIFERYL ALCOHOL AND IN OTHER UNITS	0.03	1	0.10	3	
α -O-4	IN OPEN ETHERS	0.10	3	0.10	3	
α -O-	CARBOHYDRATE OR OTHERS	<u>0.04</u>	<u>1</u>	<u>0.04</u>	<u>1</u>	
	TOTAL	1.00	28	1.00	28	

FIG. 10 RYDHOLM-DIAGRAM ILLUSTRATING THE DISTRIBUTION OF FUNCTIONAL GROUPS OF THE LIGNIN-MODELS

이 構造模型의 特徵的인 單位는 3과 4의 單位로 되는 phenylisochroman 이고, 그것은 $\beta-6$ 와 $\alpha-0-7$ 結合을 갖고 있다. 또 10, 11의 carbonyl을 갖는 lariciresinol型, 18, 20의 非環狀 $\alpha-0-r$, 1의 $r-0-4$ 結合의 單位, 15와 26에 있어서 還元型側鎖도 새로운 提案이다. 그리고 이들의 單位는 이 構造模型中에서 重要한 役割을 하고 있다. 이 構造는 少數의 單位로 組立되어 있지만, 이제까지 lignin의 化學에 있어서 얻어진 種類의 分析結果와 잘 一致하고 있다. Table 1의 構造模型 A와 다른 한개의 代案 B의 元素組成과 spruce-MWL의 그것이 比較된다. 이 中에서 Freudenberg에 의하여 얻어진 示性式이 가장 信賴性이 높은 것으로 알려져 있고, 그것은 構造模型과 極히 잘 一致하고 있다. 이 表現法은 Freudenberg와 Sarkanen에 따른 것이다. Björkman에 의하여 얻어진 式에서는 水素含量이 꽤 많고, 還元된 側鎖를 많이 갖고있는 것으로 생각된다. 이들 水素의 一部는 大部分 單位 15 및 26과 같은 것일 것이다.

Table 2에서는 이 lignin 構造模型의 構造單位值와 spruce MWL의 그것이 比較되고 있는데, 거의 모든 分析結果를 滿足시키고 있다. $\beta-0-4$ 單位의 0.43라고 하는 比率는 脫離한 側鎖(例를들면, 5 또는 10과 같은)를 含有하고 있다. 괄호內의

數値는 arylglycerol- β -aryl ether 單位만에 對한 것이다. 全 $\beta-5$ 型單位에 對해서는 0.14의 數値이고, 괄호內의 數値는 開環型이다. $\beta-\beta$ 單位의 値는 Sarkanen에 依하여 假定된 것과 잘 一致하고 있다.

狹山에 依한 硝酸酸化에서 얻어진 値는 보다 적으나, 그것은 pinoresinol과 같은 dioxabicyclo-octane 構造만이 酸化物 dilactone을 얻고 lariciresinol과 같은 半分開環한 것(10, 11)은 얻어지지 않은 것일 것이다. Pinoresinol 單位의 値에 限한다면 狹山과 近藤에 依하여 얻어진 値中에 포함된다. $\beta-1$ 型單位는 直接 定量한 것은 아니다. 非共役型 carbonyl에 該當하는 脫離側鎖의 單位에 相當하는 것이다.

Glasser의 computer simulation에 依한 lignin의 研究에서, 非脫水素重合에 依한 結合型의 比率는 全 結合型의 22-24% 程度이기 때문에 構造模型의 computation이 可能치 않다고 서술하고 있다. 그래서, 그中 dialkyl ether型의 것을 phenyl propane에 對하여 0.06이라고 假定하였다. 그러나, 單位 8과 같은 $\alpha-0-r$ 型以外에 15, 16과 같은 還元된 側鎖를 갖는 單位를 導入하여서 矛盾이 없는 構造模型을 組立할 수가 있는 것이다.

Table 3은 構造模型에서 計算한 NMR spectra

Table 1. Analytical comparison of spruce-MWL and lignin structural models

Lignin and models	C ₉ -Formula	Methoxyl-free formula	Degree of dehydrogenation	Moles of added H ₂ O
Coniferyl alcohol	C ₉ H ₉ O(OMe)	C ₉ H ₁₀ O ₂		
MWL (Bjorkman 1957)	C ₉ H _{8.83} O _{2.37} (OMe) _{0.96}	C ₉ H _{9.05} O ₂ (H ₂ O) _{0.37}	0.95	0.37
MWL (Freudenberg 1968)	C ₉ H _{7.95} O _{2.40} (OMe) _{0.92}	C ₉ H _{8.07} O ₂ (H ₂ O) _{0.40}	1.93	0.40
Model A	C ₉ H _{7.93} O _{2.39} (OMe) _{0.93}	C ₉ H _{8.08} O ₂ (H ₂ O) _{0.39}	1.92	0.39
Model B (alternative)	C ₉ H _{7.96} O _{2.43} (OMe) _{0.93}	C ₉ H _{8.03} O ₂ (H ₂ O) _{0.43}	1.97	0.43
Mean value of A and B	C ₉ H _{7.95} O _{2.41} (OMe) _{0.93}	C ₉ H _{8.06} O ₂ (H ₂ O) _{0.41}	1.94	0.41

Model A C₂₅₂H₂₂₂O₆₇(OMe)₂₆ M.W. 5124

Model B C₂₅₂H₂₂₃O₆₈(OMe)₂₆ M.W. 5141

Table 2. Functional group and structural unit comparisons of spruce-MWL and lignin models (per C₆C₃)

Functional groups and structural units	Lignin models			Spruce-MWL	References
	A	B	Mean value		
Alcoholic OH	1.00	1.00	1.00	1.04 0.85	Lai, Sarkanen 1971 Bjorkman, Person 195
Phenolic OH (free)	0.32	0.29	0.31	0.26 0.34	Adler et al. 1968 Freudenberg et al. 1964a
Total carbonyl	0.21	0.21	0.21	0.20	Adler, Marton 1959
α =CO	0.07	0.04	0.06	0.06-0.07	Adler, Marton 1959
Unconjugated carbonyl	0.11	0.11	0.11	0.10	Adler, Marton 1959
γ -Lactone	0	0.04	0.02	-	
Ar-CH=CH-CHO	0.04	0.04	0.04	0.03-0.04	Adler, Marton 1959
Ar-CH=CH-CH ₂ CHO	0.04	0.04	0.04	0.03	Marton, Adler 1961
Ar-CHOH-CHOH-CH ₂ OH	0	0.04	0.02	-	
Ar-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH	0.04	0.04	0.04	-	
Ar-C-C-CH ₃	0.04	0.04	0.04	0.04	Bjorkman, Person 195
Benzyl ether (open) and alcohol	0.46	0.46	0.46	0.43	Marton, Adler 1961
α -O-4 (open)	0.11	0.11	0.11	0.10-0.13	Freudenberg et al. 1964a
p-Hydroxybenzyl aryl ether (open)	0.04	0.04	0.04	0.06-0.08 0.04	Erickson et al. 1973 Adler et al. 1968
p-Alkoxy benzyl aryl ether (open)	0.07	0.07	0.07	0.05-0.09	Freudenberg et al. 1964a
p-Hydroxy benzyl alcohol	0.07	0.07	0.07	0.05-0.06	Adler, Marton 1959
p-Alkoxy benzyl alcohol	0.18	0.18	0.18	0.15	Adler, Marton 1959
α -O- γ (open)	0.07	0.07	0.07	0.06	Glasser et al. 1976
O-4	0.43	0.46	0.45	0.49-0.51	Erickson et al. 1970
	8(0.32)	(0.36)	(0.34)	*(0.25-0.30)	Adler 1961
γ -O-4	0.04	0	0.02	-	
β -5	0.14	0.14	0.14	0.14 0.09-0.12	Lai, Sarkanen 1971 Erickson et al. 1973
	** (0.04)	(0.04)	(0.04)	** (0.03)	Adler 1961
β -6, (β -2)	0.04	0.04	0.04	0.025-0.03	Erickson et al. 1973
	0.14	0.14	0.14	0.13	Lai, Sarkanen 1971
β - β	*** (0.07)	(0.07)	(0.07)	*** (0.05-1.0)	Ogiyama, Kondo 1968
β -1	0.11	0.07	0.09	0.15 0.02 0.07	Lai, Sarkanen 1971 Erickson et al. 197 Adler 1977
5-5, 5-6	0.21	0.21	0.21	0.19-0.22	Erickson et al. 1971
4-0-5, 4-0-1	0.07	0.07	0.07	0.07-0.08	Erickson et al. 197
Condensed units	0.46	0.43	0.45	0.45-0.50	Ludwig et al. 1974

* Except displaced side-chain units ** non-cyclic *** Pinoresinol units

Ar : Aryl group

의 値와 acetylated spruce MWL 에 對하여 얻어진 NMR spectra 로 부터의 各種 프로톤의 比較이다.

이들의 値는 Luduigs 等 및 Lenz 에 依하여 얻어진 値와 매우 잘 一致하고 있다. 60 MHz 와 같은

Table 3. Protons per C₉ structural unit in acetylated spruce MWLs and Lignin models as determined by the integrations of NMR spectra

Range δ -Values	Protons known to give signals within range	Spruce		Lignin models		Mean value
		MWL (Ludwig et al. 1964)	MWL (Lenz 1968)	A	B	
1 11.5-8.00	Carboxylic and aldehyde			0.14	0.14	0.14
2 8.00-6.28	Aromatic and α -vinyl, and β -vinyl of cinnamic aldehyde side-chain	2.56	2.57	2.71	2.75	2.73
3 6.28-5.74	Total β -vinyl and α -acetoxybenzyl	0.39	0.32	0.29	0.29	0.29
4 5.74-5.18	α of phenylcomaran, α of α -O-4 linkage, and β of acetylated glycerol side chain	0.28	0.34	0.25	0.25	0.25
5 5.18-2.50	Total protons	6.37	5.81	5.83	5.86	5.88
	Methoxyl	2.82	2.55	2.79	2.79	2.79
	All other α , β , and γ protons	3.55	3.26	3.04	3.07	3.05
6 2.50-2.19	Aromatic acetoxy except those of 5-5 linkage	0.83	0.83	0.86	0.75	0.81
7 2.19-1.58	Aliphatic acetoxy and aromatic acetoxy of 5-5 linkage	3.34	2.78	*3.14	3.14	3.14
8 1.58-0.38	High shielded aliphatic	<u>0.24</u>	<u>0.06</u>	<u>0.14</u>	<u>0.14</u>	<u>0.14</u>
Total protons per C ₉ structural unit		14.01	12.71	13.36	13.32	13.34

* The signal of two β -protons of unit 26 may stretch over both range 7 and 8.

低周波의 NMR 裝置에서는 carboxyl 基나 aldehyde 基의 프로톤의 peak는 Range 1 에는 檢出되지 않는다. 그러나, Lundquist 等에 의한 270 MHz 의 高周波의 裝置에 의한 測定에서는 coniferyl aldehyde 의 量은 4%로 된다. 이 數値는 acetylated MWL 中에서는 C₉ 單位當 0.14로 된다. Range 2는 aromatic 및 α -vinyl 의 프로톤과 또한 cinnamyl-aldehyde 側鎖의 β -vinyl 프로톤을 포함하고 있다. 이 構造模型에서는 2.71 과 2.75 라고 하는 値는 若干 높은 편이라고 생각된다. Range 3은 全 β -

vinyl 과 acetylated benzyl 의 프로톤을 포함하고 있는데 構造模型에서는 0.29 이고 MWL 에서는 0.39 와 0.32 로 되어 있다. Range 4 의 프로톤은 MWL 편이 構造模型보다도 약간 많다. 그러나, spruce MWL 에 있어서 Range 2 의 프로톤이 적은 것과 Range 5 의 側鎖프로톤이 많은 것은 MWL 中에 少量의 炭水化合物이 含有되어 있는 것인지도 모른다. Range 3.4 및 7 의 프로톤도 MWL 試料中에 混在하고 있는 炭水化合物에 影響될 것이다. 高度로 遮蔽된 aliphatic 의 프로톤은 propyl 基의 methyl 과 β

-methylene 및 ω -hydroxypropyl 側鎖에 있어서 β -methylene 프로톤의 一部가 含有되어 있다. 後者の 프로톤 peak는 Range 7과 8의 兩域에 까지 걸쳐 있다.

Ludemann와 Nimz는 spruce와 beech의 MWL의 ^{13}C -NMR의 高磁場에 signal을 觀察하고 있다. δ 35.1과 32.4의 signal은 아마도 ω -hydroxypropyl 側鎖 및 β -炭素에 依한 것일 것이고, δ 30과 20.8은 γ -methyl에 相當하는 것이라고 생각된다. 이 構造模型에는 高度로 遮蔽된 4개의 프로톤이 含有되어 있다.

Fig. 12에는 官能基의 分布가 Rydholm-diagram으로써 나타냈었다. 다른 試料로부터 얻어진 protolignin의 組成은 다르게 되어 있는 것이 充分히 생각되어 진다. 그것은, lignin의 構造를 한개의 式으로 表現하는 것은 困難하기 때문이다. 이 報告에 있어서 A와 B의 平均的 構造는 lignin模型의 統計的인 表現이다.

이제까지 서술한 것에서 밝혀지듯이 이 構造模型은 그 單位數가 적은 것에도 불구하고, 이제까지 얻어진 lignin의 分析데이터와 매우 잘 一致하고 있다. 그러나, 이것은 勿論, 最終的인 것은 아니고 새로운 識見이 加해진다면 改訂하지 않으면 않된다. 예를들면, lignin 30은 그 構造模型을 發表한 以後에 單離된 것이기 때문에 構造式中에는 含有시키지 못했다.

30이 量的으로 어느 程度 存在하는가로 勿論, 不明이며 今後 明確히 하지 않으면 않될 課題이다. 또 將來의 가장 重要한 問題는 lignin中에 存在하는 모든 結合單位의 檢策과 그 量的 比率의 確立인데, 이

때문에 새로운 效果의 分離法의 開發과 보다 高性能인 分析器機의 出現을 기대하지 않으면 않될 것이다.

引用 文 獻

- 1) K. Freudenberg, and A.C. Neish : Constitution and Biosynthesis of Lignin, Berlin, Springer-Verlag, 1968.
- 2) K. Freudenberg : Holzforschung 18, 166(1964)
- 3) K. Freudenberg : Science 148, 595 (1965)
- 4) A. Sakakibara, H. Takeyama, and N. Morohoshi : Holzforschung 20, 45 (1966)
- 5) H. Nimz : Chem. Ber., 99, 469 (1966)
- 6) K. Lundquist et al. : Tetrahedron Lett., 4587 (1967)
- 7) M. Matsukura, A. Sakakibara : Mokuzai Gakkaishi 19, 171 (1973)
- 8) K. Freudenberg : Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin, Springer-Verlag (1933)
- 9) F.E. Brauns, and D.A. Brauns : The Chemistry of Lignin, Supplement Vol, New York, Academic Press, p 626 (1960)
- 10) A. Sakakibara : Wood Science and Technology 14, 89 (1980)
- 11) W. G. Glasser, H. R. Nimz, H. H. Nimz : Macromolecule 9, 866 (1976)
- 12) C. H. Ludwig, B. J. Nist, J. L. Macarthy : J. Am. Chem. Soc., 86, 1196 (1964)
- 13) B. Lenz : Tappi, 51, 511 (1968)
- 14) Ludemann, H. D. Nimz, H. : Makromol, chem, 175, 2409(1974)