

# リグニン分析法のエーテル結合開裂能の評価

## — $\beta$ -O-4 型人工リグニンポリマーの分解性—

森林資源科学講座 森林化学分野

金澤香枝

### 1. 緒言

リグニンの構造解析に用いられる化学分解法は、 $\beta$ -O-4 結合を分解し、分解物の構造からリグニンの構造を推定する手法である。中でも、チオアシドリシス、ニトロベンゼン酸化(Fig.1)は、縮合度や SG 比を定量する手法として用いられる方法である。しかしながら、高分子化合物への反応性については明確にされていない。そこで、本研究では、 $\beta$ -O-4 結合のみでモノリグノールが結合した人工リグニンポリマーを合成し、これを用いて高分子化合物への反応性について検討した。

### 2. 実験

**チオアシドリシス**：試料として単量体モデル：coniferyl alcohol (CA)、二量体モデル：Ia と Ib、高分子モデル：人工リグニンポリマー (II) を用いた(Fig.1)。試料を dioxane/ethanethiol (9:1)溶液中加入し、100 °Cで 4 h 反応させ、GC 分析に供した。さらに、分解生成物を THF に溶解させ、SEC 分析を行った。**ニトロベンゼン酸化**：試料(II)を、2M NaOH と nitrobenzene 中で、170°Cで 2.5h 反応させ、GC 分析に供した。

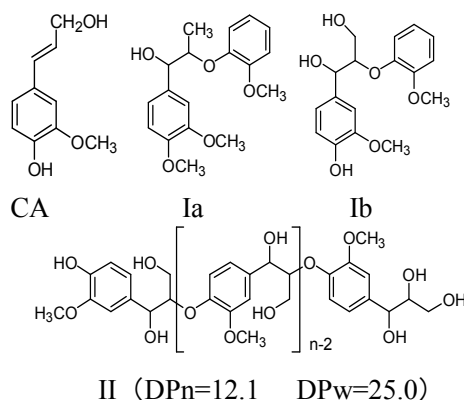


Fig.1 Model compound

### 3. 結果と考察

**チオアシドリシス生成物の収率**：GC 分析の結果、II の分解生成物のクロマトグラムは Ib と一致したことから、高分子モデルも二量体モデルと同様にチオアシドリシスで分解されることが示唆された。分解生成物の収率の結果を Table 1.に示す CA 及び Ia、Ib は、ほぼ定量的に分解し、II では、収率が 74%と、100%を大きく下回った。この原因として、 $\beta$ -O-4 結合の開裂が不完全であった可能性と、反応中に二次生成物が生じた可能性が考えられる。

Table 1. Thioacidolysis monomers yield

	CA	Ia	Ib	II
Yield	91	93	106	74

**チオアシドリシス生成物の SEC 分析**：SEC 分析を行い(Fig.2)、リグニンの低分子化について検討した。CA と Ib は、単量体に相当するピークのみが確認され、高分子量の化合物のピークが見られなかったことから、完全に $\beta$ -O-4 結合が開裂することを示唆している。一方、化合物 II には、単量体よりも高分子量のピークまたはショルダーが検出された。これは、 $\beta$ -O-4 結合の不完全な分解により生じたオリゴマーと推測される。定法のチオアシドリシス法の条件では、高分子の分解が不十分であるとの結論に達した。

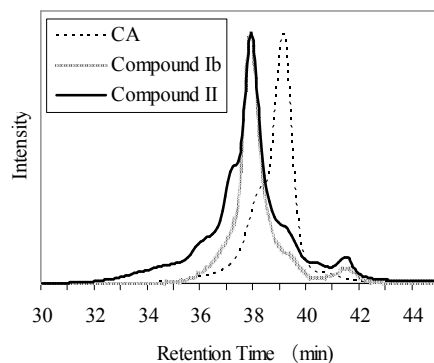


Fig.2 SEC chromatograms of thioacidolysis products.

**ニトロベンゼン酸化**：ニトロベンゼン酸化でも同様に、人工リグニンポリマーのモノマー収率が 49%と、一般的な条件では完全な酸化分解が進行しないことが示された。