

リグノパラクレゾールの構造に関するNMR研究

小西和頼*, 藤原英明**

NMR Study on Structure of Ligno-*p*-cresol

by Kazuyori KONISHI * and Hideaki Fujiwara **

Ligno-*p*-cresol (1,1-bis(aryl)propane type, linear polymer) was prepared directly from native lignin in Japanese cypress wood meal, using *p*-cresol and concentrated sulfuric acid, and the ^{13}C NMR spectra were observed. The *p*-cresol introduced into arylpropane unit in lignin could be distinguished from the unit, and the proportion of introduction be estimated too. In addition, ligno-*p*-cresol was methylolated using formaldehyde, and the information was drawn on the structure.

Key words: Ligno-*p*-cresol, Linear Polymer, Structure, NMR

1. はじめに

現在、再生可能な植物資源に含まれるリグニンをリグノパラクレゾール (1,1-ビス(アリアル)プロパン型鎖状高分子) に変換して取り出し¹⁾, それを利用した環境に優しい機能材料の開発に取り組んでいる。こうした機能面での有効利用を進める上で重要課題の1つとして挙げられる, リグノパラクレゾールの主構造とその高分子反応性について ^{13}C NMR法を用いて検討した。

2. 実験方法

ヒノキの鋸屑木粉をアセトンで脱脂した後, パラクレゾール (4-メチルフェノール) 収着, 濃硫酸反応, 脱酸中和, 及びエーテル精製の4工程を経てリグノパラクレゾールを製造し²⁾, NMR測定用試料とした。

更に, その高分子反応性についても検討するため, ホルムアルデヒドを用いてリグニン由来のフェノール樹脂化に向けた前駆体としてのメチロー

“リグニン誘導体を利用した環境調和型材料の開発”に関する第2報

* リグニン研究グループ

** 大阪大学医学部保健学科

ル化反応物を取り出し, 試料とした。

これらの粉体試料を主に DMSO (ジメチルスルホキシド) に溶かして, バリアン UNITY INOVA 400WB (磁場強度:9.4T, ^{13}C 共鳴周波数:100.558 MHz) の装置を使用して, 室温にて ^{13}C NMRスペクトルを観測した。

3. 結果と考察

リグノパラクレゾールの ^{13}C NMRスペクトルを図1に示す。

図中の上段 (20-90ppm 付近の拡大スペクトル) に見られる大きく6つのシグナルについて, 最も高磁場側の 20ppm 付近から, パラクレゾールのメチル炭素 (4本に分裂), 重水素化アセトン溶媒のメチル炭素, リグニン骨格プロパン鎖の α -炭素 (2本に分裂), リグニン骨格フェノール性芳香環のメトキシル炭素 (4本に分裂), プロパン鎖の γ -炭素, 最後に 85ppm 付近で2本に分裂している β -炭素の順に帰属できた。こうした高磁場側の帰属を含めてスペクトル全体の解析から, リグノパラクレゾールの主構造 (スキーム1中) を決定した。

また, 導入パラクレゾールのメチル炭素とリグニン骨格のメトキシル炭素に由来するシグナルが

完全分離した形で観測できたことから、それらの強度比によりパラクレゾールの導入比率を容易に推定（例えば図1の場合、ca.0.68）できることも判った。

図2に、リグノパラクレゾールとそのメチロール化反応物の¹³C NMR スペクトルを示す。

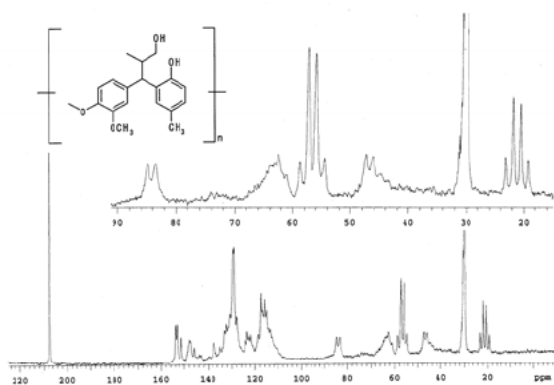


図1 リグノパラクレゾールの¹³C NMR スペクトル、アセトン-d₆ 中でノンデカップリング（上段：高磁場側の拡大スペクトル）

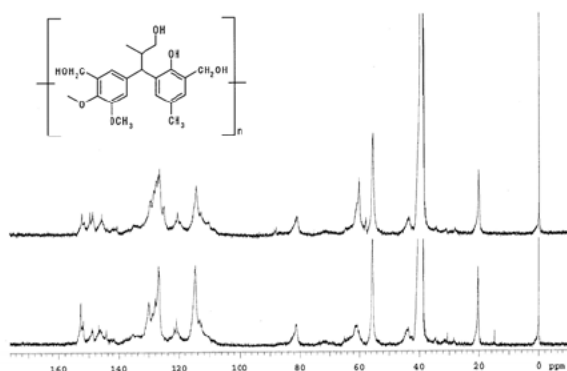


図2 リグノパラクレゾール（下段）とそのメチロール化反応物（上段）の¹³C NMR スペクトル、DMSO-d₆ 中

両スペクトルの高磁場側（90ppm 付近まで）のシグナルを比較すると、メチロール化反応物の方の 60ppm 付近で新たに出現した2本のピーク、即ちメトキシル炭素とγ-炭素の間にあるピーク及びγ-炭素と重なっているピークが見られる。これら2本のピークは共にメチロール炭素に帰属でき、前者はリグニン骨格の芳香環及び後者はパラクレゾール環におけるスキーム1に示す位置に決定できた。

この様に反応サイトが2カ所認められ、更に両ピークの強度比に反応時間の増加による顕著な差がみられなかったことは、両フェノール性芳香環の反応性に大きな差がないことを示唆している。

4. まとめ

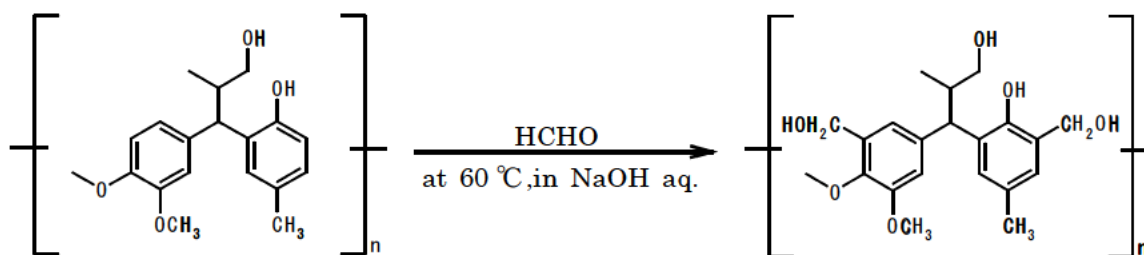
- ・リグノパラクレゾールの主構造が決定でき、リグニン骨格のアリールプロパンユニットへのパラクレゾール導入比率も容易に推定できた。
- ・メチロール化の反応サイトが2カ所判明し、両反応性に顕著な差がない等、高分子反応性に関連する構造上の知見が引き出せた。

本報告については、H15.3.18 に日本化学会第 83 春季年会（早稲田大学、東京）にて発表済。

参考文献

- 1) M.Funaoka et al.: “Conversion of native lignin to a highly phenolic functional polymers and its separation from lignocelluloses”, *Biotechnology and Bioengineering*, 46, 545(1995).
- 2) 林一哉ほか：“リグニン誘導体の製造”，三県科技セ工技総研研究報告，No.25, 60(2001).

主構造 (1,1-ビス(アリール)プロパン型鎖状高分子)



リグノパラクレゾール

メチロール化反応物

スキーム1 リグノパラクレゾールのメチロール化反応

