

# 黃酸 lignin의 化學\*2

安田 征市 \*3

## Chemistry of Sulphuric Acid Lignin\*2

Seiichi Yasuda \*3

### 緒 論

木材 및 木質材料과 黃酸과의 反應은 이들 재료중의 lignin의 含量에 依리 利用되고 있다. 그것은 cellulose, hemicellulose 등의 高分子 다당류를 가용성 다당류로 變換하여 불용성 잔사로써 남는 lignin을 精량하는 方法이다.

일반적으로 72% 농도의 黃酸이 使用되고 이 반응에 의해 얻어진 방향족성 불용잔사를 황산 lignin 혹은 Klason lignin 라고 부른다. 농업을 利用할 때 염산 lignin 혹은 Willstätter lignin 이라 부르고 황산 lignin 과 合해서 가수분해 lignin 이라고도 한다.

염산과 같이 黃酸에 의한 木材의 가수분해를 가수분해 공업에 있어서 특히 重要하다. 이 木材 가수분해 공업에 있어서는 主生成物인 탄수화물은 식료, alcohol 生産원료 및 공업의 일반적 유기원료로서 利用된다. 석유, 석탄 등의 火石資源은 유한하고 尙래 고갈되는 것은 明白하다.

이들 화석자원에 대신해서 無限한 대체 energy 를 다른 재료에서도 찾는 것을 서둘러야 한다. 이와 같은 관점에서도 最大의 재생산 可能한 유기자원인 木材가수분해 공업은 重要하고 尙래 發展할 것이다. 그렇지만 이 가수분해 공업을 開發, 발전시키기 위해서는 木林中 다당류의 고수율 가수분해 및 황산 lignin의 有效한 利用方法을 연구, 개발하는 일이 대단히 重要하다.

Lignin은 황산, 염산 등의 무기산에 대해서 불안정한 구조를 갖고 있기 때문에 황산 lignin 조제 (즉 木林의 黃酸에 의한 가수분해)할 때 縮合反應에 의해 상당한 變質을 받는다. 그 變質은 황산 lignin이 有機溶劑에 대한 불용성, nitrobenzene 酸化로 방향족 aldehyde 수율의 감소, 과망간산염 산화에서 poly carbonic acid의 수율증가 및 sulphone 화는 가용성 ligno sulfonic acid 로의 變換을 減少 등으로 밝혀졌다. 이 실험 사실들은 황산 lignin은 고도로 縮合한 복잡한 구조를 갖는 것이라고 추정된다. 따라서 황산 lignin의 化學的 構造나 利用을 위한 기초적 지식을 얻기 위해서는 強酸조건하에서 lignin 구조 단위의 거동을 밝히는 것이 필요로 할 것이다. 본 論文에서는 여러 가지 lignin 모델 化合物과 황산과의 반응에 관한 저자의 연구 결과를 소개 하겠다.

使用한 黃酸은 dioxane·水(5 : 1 v/v)에 황산 농도가 5%가 되도록 조제하고 이 용액에 모델 化合物을 가하여 加熱還流下에서 반응시킨다. 72% 황산처리에서는 lignin의 精량 실험과 같이 化合物에 72%의 황산수용액을 가해 실온하에서 반응시킨다.

본 연구의 目的은 최초로 lignin 구조 단위의 모델 化合物을 황산처리하고 이때 일어나는 反應기구와 生成物의 化學構造를 밝히고 계속해서 황산 lignin의 化學的 및 機械的 分析結果를 바탕으로 해서 최종적으로 황산리그닌의 구조를 해명하고 또 황산 lignin의 反應性에 관한 지식을 축적하면서 利用하기 위한 기초적 지식을 얻는 것이다.

### Monolignol<sup>2)</sup>형 構造

Lignin 구조중의 benzyl 位( $\alpha$ 位) 수산기의 黃酸存在下에서의 거동을 밝히기 위해서 veratryl alcohol 과 vanillyl alcohol 을 모델 化合物로서 선정했

\*1 Recieved August 15, 1982

\*2 本報는 木材科学國際學術심포지움(1982, 春川, 韓國)에서 発表.

\*3 名古屋大学 農学部 Faculty of Agriculture, University of Nagoya, Nagoya, Japan

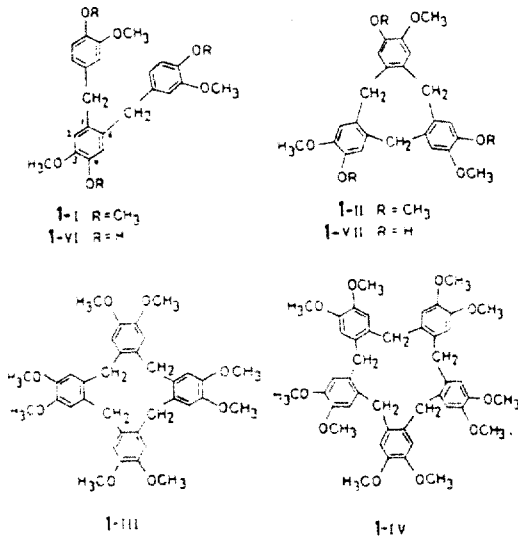


Fig. 1

다. veratryl alcohol 을 황산과 反應시키면 황산농도에 관계없이 다른 2 種류의 縮合生成物을 生成한다. 얻어진 縮合物의 구조를 그림 1.2 에 표시했다. 1 개는 環狀化合物 즉, cyclotrimeratrylene (1-Ⅱ), cyclotetrameratrylene (1-Ⅲ) 및 cyclopentameratrylene (1-Ⅳ)이고, 또 1 種류는 비환상化合物(1-I, 1-VIII) 및 혹은 (1-VII)이다. Vanillyl alcohol 도 veratryl alcohol 경우와 같이 대응하는 反應生成物(1-VII, 1-V, 1-VI 및 1-XI)을 주었다. 이들 2 種류의 모델化合物에서는 phenol 성 수산기가 유리하고 있거나 혹은 methyl ether 로서 보호되어 있어도 양자 共히 生成物의 種類에는 차이가 없다는 것을 알 수 있다.

2 種류의 모델化合物 反應에 制限이 없고 다음의 연구 結果에 대해서도 일반적인 경향인데 방향족의 6 位가 酸性조건하에서는 反應性이 증가해 있는 것을 알 수 있다. Veratryl alcohol 및 vanillyl alcohol 에 있어서도 酸농도가 증가하면 共히(5% 황산보다 72% 황산을 利用하는 쪽이) 環狀化合物이 많이 生成된다.

Lignin 中の 말단 coniferyl alcohol 단위의 모델로서 3,4-dimethoxycinnamyl alcohol 을 利用했다. 이 化合物과 creosol 의 혼합물을 5% 황산으로 처리하면 그림 3 에 나타난 縮合物(1-Ⅸ)을 生成했다. 이 生成物의 구조에서 추정할 수 있는 것과 같이 말단 hydroxy methyl 기 -CH<sub>2</sub>OH 로부터 수산

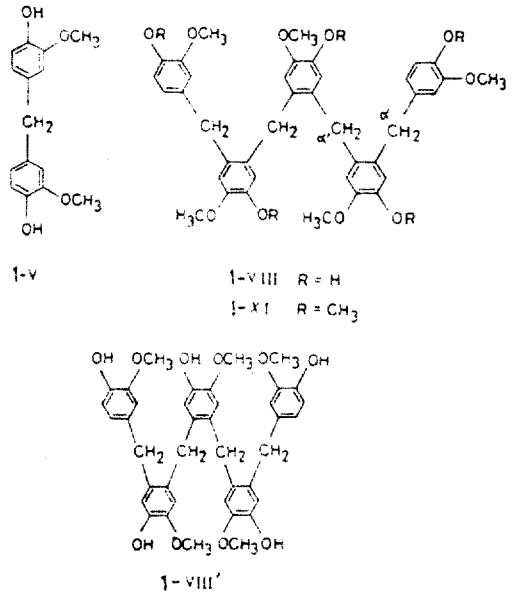


Fig. 2

기가 달리해서 生成된 carbonium ion(-CH<sub>2</sub><sup>+</sup>)이 creosol 의 방향족 6 位를 공격해서 生成된 것이다.

3,4-dimethoxy cinnamyl alcohol 과 creosol 의

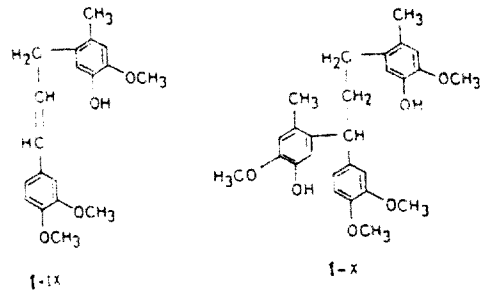


Fig. 3

혼합액을 72% 황산으로 처리하면 化合物(1-X)를 얻는다. 이 反應에서는 처음으로 化合物(1-Ⅸ)가 生成하고 계속해서 (1-Ⅸ)의 축쇄 2 重 결합에 creosol 이 부가하여 된 것이라고 생각한다. 이상의 實驗結果에서 이해할 수 있는 바와 같이 benzyl 位 및 反應성이 풍부한 hydroxy methyl 기는 방향족과 容易하게 縮合하는 것을 시사하고 있다. 그것에 反해서 lignin 中の 重要한 말단 hydroxy methyl 기(즉, α, β 間に 2 重 결합을 갖지 않는 축쇄 구조를 갖는 化合物(3~I, 3~II)는 농황산 존재하에서도 안정하다고 하는 것은 n-propyl alcohol 과 creosol 의 혼합물을 72% 황산으로 處理해도 反應하지 않기 때문이다.

37  
Arylglycerol-β-aryl ether형 構造

Lignin 中の 主要한 結合양식인 β-aryl ether 결합의 黃酸촉매조건하에서의 거동을 밝히기 위해서 측쇄 r 位에 hydroxy methyl 기 대신 methyl 기를 갖는 化合物(2-I 및 2-II)를 合成하여 모델化合物로 했다. 化合物(2-I)을 5% 黃酸을 利用해 반응시키면 phenylcoumaran(2-III) 단량체 ketone(2-IV) 및 生成物(2-V)를 얻을 수 있다. 이들 化合物의 構造는 그림 4에 나타나 있다. 화합물(2-III)은 分子內 탈수縮합물이고 化合物(2-IV)은 β-aryl ether 결합의 加水分解에 의해 생긴 Hi-

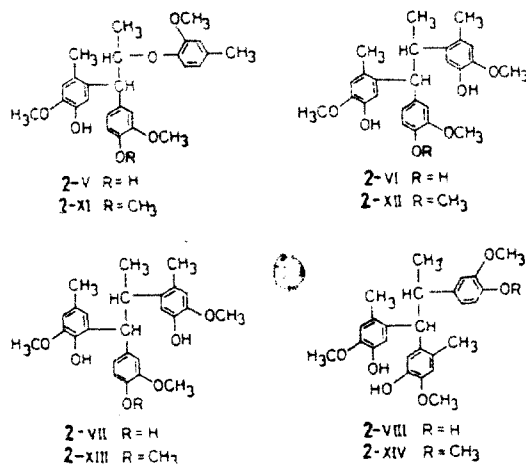
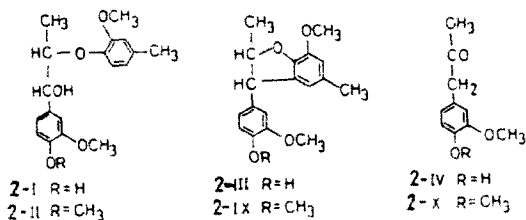


Fig. 4

Hibbert's ketone의 일종이다. 縮合物(2-V)은 2-IV를 생성할 때 부수생성물인 creosol과 원료(2-I)와의 分子間 탈수축합물이다. 化合物(2-I)을 72% 黃酸으로 처리하면 β-aryl ether 결합을 갖지 않은 縮合物(2-IV, 2-VII 및 2-VIII)을 얻을 수 있다. 이들 化合物는 β-aryl ether 결합의 절단을 수반하고 옆에 있는 방향족의 관여를 받고 2-III 혹은 2-V와 creosol의 縮合反應에 의해 生成된 것이다. 모델化合物(2-II)의 5% 黃酸촉매에 의한 反應生成物은 未反應의 2-II를 제거하면 ketone(2-X) 뿐이고 처음의 모델化合物(2-I)

로부터의 2-III 및 2-V에 대응하는 化合物(2-IX 및 2-XI)은 함유하고 있지 않았다. 2-IX 및 2-XI의 化合物는 2-X보다 生成이 곤란하다고 생각할 수 있기 때문에 전술한 實驗結果는 非 phenol 性化合物(2-II)은 phenol 성수산기가 유리해 있는 化合物보다 反應性이 적은 것을 示唆한다. 이것은 5% 黃酸 存在하에서는 中間體로서 quinone methide 구조가 重要한 역할을 하고 있는 것을 意味한다. 2-I은 quinone methide 構造를 中間體로서 취하지만 2-II에서는 不可能하다. 모델化合物(2-II)의 72% 황산촉매 反應 生成物에서 4개의 化合物(2-IX, 2-XII, 2-XIII 및 2-XIV)를 단리했다.

최근 Kratzl과 Oburger<sup>4)</sup>에 의해 β-aryl ether형 lignin 모델化合物를 염산촉매下에서 phenol과 反應시키면 여러 가지의 縮合生成物을 얻고 이 生成物은 aryl基의 관여에 의해 中間體로서 phenoxonium ion를 經유해서 生成되는 것이 보고되었다.

(5) 6) 7)

Arylglycerol-β-aryl ether형 構造

Lignin 中の 主要한 구성 단위인 guaiacyl glycerol-β-aryl ether(3-I)를 5% 黃酸으로 처리했다. 反應混合物의 column chromatography에 의해 1種類的 Hibbert's ketone(3-IV), 2個의 1,3-dioxane 誘導體(3-III 및 3-V), 환상 ether(3-VI) 및 그의 2種類的 化合物(3-VI 및 3-VII)을 단리했다. Phenol 성 모델化合物(3-II)도 그림 5.6에 표시된 것과 같이 대응하는 化合物(3-XII~3-XVI)를 生成했다. 단, Hibbert's ketone은 3-IV의 methyl ether體는 아니고 3-XIV이었다. 1,3-dioxane 환을 갖는 3-III, 3-XII와 또 1種類的 3-V, 3-XIII는 각각 3-I 혹은 3-II와 formaldehyde 및 homo vanillin이 prince 反應에서 볼 수 있는 것과 같은 反應을 일으키기 때문이다.

Formaldehyde와 homo vanillin의 생성기구는 모델化合物(3-I과 3-II)의 末端r位 탄소가 탈리하고 formaldehyde를 얻고 나머지의 vinyl ether 단위가 加水分解하면 homo vanillin이 된다고 생각할 수 있다. 上記의 實驗結果에서 lignin 혹은 木林의 붉은 黃酸에 의한 가수분해에서 이하의 3種類 反應이 일어난다고 推定된다. (1) β-Aryl ether 결합의 절단. (2) Formaldehyde 및 homo vanillin의 生成과 이들 2種類的 aldehyde는 계속해서 glycerol 側鎖와 縮合한다. (3) Diaryl methane 구조의 生成이다. Guaiacyl 핵의 어느 위치가 反應

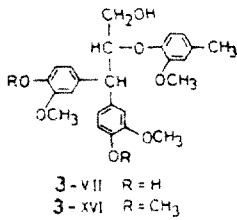
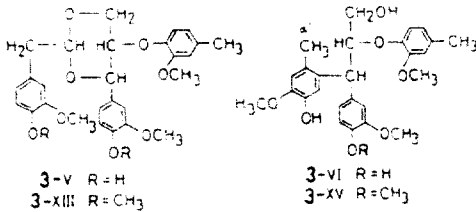
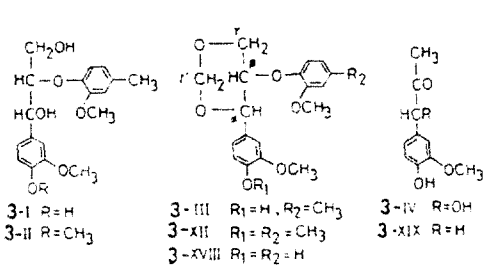


Fig. 5

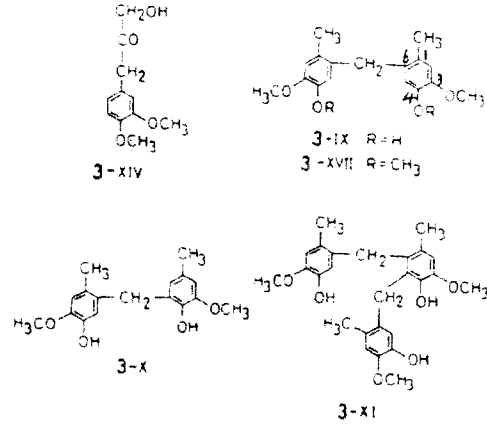
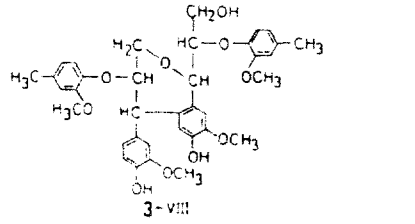


Fig. 6

성이 좋고 또한 formaldehyde 는 방향족과 반응하여 生成物을 얻는지에 대한 정보를 얻기 위해서 5% 黃酸촉매를 기초로 creosol 과 formaldehyde 를 반응시켰다. 3-IX, 3-X, 3-XI 의 生成物中 3-IX가 主成分으로 全體의 90%를 차지한다. Guaiacyl 핵의 6위가 대단히 反應性이 풍부한 것을 알 수 있다. 5위도 극히 조금이지만 반응에 關여하는 것을 알 수 있다. Formaldehyde 는 glycerol 側鎖와 의 反應에서 化合物(3-IX)에서 볼 수 있는 것과 같은 diaryl methane 구조의 生成에도 역할을 하고 있다.

모델化合物(2-I)를 72% 黃酸으로 처리해 얻은 반응혼합물의 column chromatography 에 의해 單離된 저분자 化合物은 약 65%였다.

그렇지만 glycerol 側鎖를 갖는 모델化合物(4-I) : 이 化合物은 3-I 과 同一化合物)의 72% 黃酸處理 混合物에 대해서도 같이 저분자 化合物의 單離를 시도했지만 성공하지 못했다. 이는 고도의 縮合이 일어났다고 생각된다. 이 縮合에 의한 高分子化가 일어나고 있는 것은 生成物의 박층 chromatography 상의 움직임에서도 추측되었다. 거기에 지금까지의 실험과 같이 生成物을 分離 單離하고 그들의 구

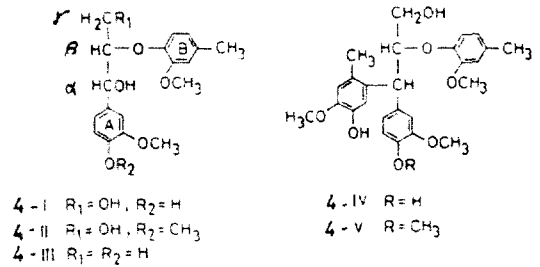
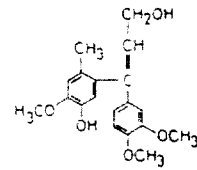


Fig. 7



조를 決定하는 방법을 그만두고 고분자 물질로서 취급하기로 했다. 反應混合物의 탄소 13 핵자기共鳴(<sup>13</sup>C-NMR) spectra 는 그림 8에 나타나 있다. 모델化合物(4-I)의 側鎖 α·β·γ位 각 탄소는 73.3, 86.0, 61.2 p.p.m 의 化學 shift 를 갖는다. 그림 8 의 spectra 에서 側鎖탄소는 84.61.47. p.p.m 에서 共鳴線을 갖기 때문에 β 및 γ位 탄소는 본래의 化合物과 같이 化學 shift 를 갖는 變化를 받아들이지

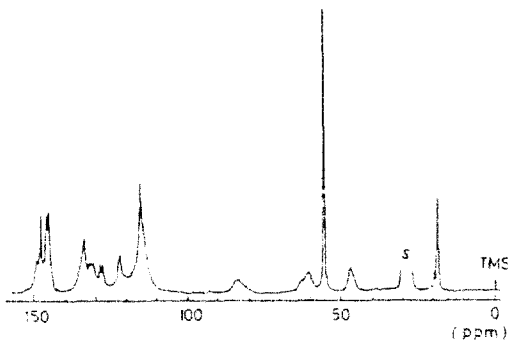


Fig. 8.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the reaction products of 4-I with seventy-two percent sulfuric acid.

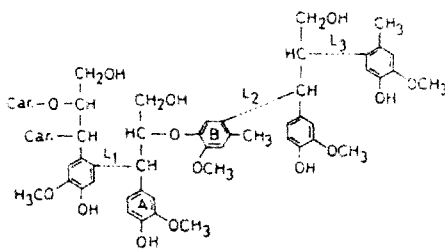


Fig. 9. Tentative partial structure of the polymeric material.

않는 것이 이해될 것이다.  $\alpha$  위치 탄소는 26 p.p.m.의 高磁場에 shift가 하고 化合物(4-IV)과 같은  $\alpha$ ,  $\alpha$ -bis(aryl) propane 구조의  $\alpha$ -메탄탄소에 귀속되는 영역에서 나타나고 있다. 여러 가지 縮合構造를 갖는 化合物의  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra와 다음에서 기술로 모델化合物(4-I)의 72% 黃酸處理生成物의 部分구조로서 그림 9의 구조를 推定했다. 구조 중의  $L_1$ ,  $L_2$  결합은 약 3 : 7의 비율로 存在한다. 反應混合物을 DMSO 중 potassium tertiary butoxide 로 처리하여 주성분으로서 분해물(4-VI)을 單離했다.

이것은  $L_2$  결합이 존재하는 實驗的證明이 될 것이다(그림 11).  $L_1$ ,  $L_2$  결합의 生成이 쉬운것은 前者는 側鎖가  $\text{C}_3$  單位이지만 후자는 C(methyl), 單位인 것이 틀림없다. 生成機構를 그림 10에 나타낸 것과 같이 酸의 作用으로 카르보니움 이온( $N_1$ ) 생기고 계속해서  $\beta$  환의 6 위치를 공격해서 탄소-탄소결합이 생긴다. 이 分子間 탈수縮合反應을 반복조작하는 것에 의해 高分子物質 生産에 도달한다. 그림 9 중의  $L_3$  결합에 대해서는 반응초기 및 후기의 反應生成物의  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra의 해석과 그의 해석결과에 기초를 둔 모델실험(그림 4 중의 2-V를 72% 黃酸처리하면 2-VI를 生成하는 것과 유사)으로 推定

했다. 이와 같은  $\beta$ -aryl ether의 alkyl phenol로

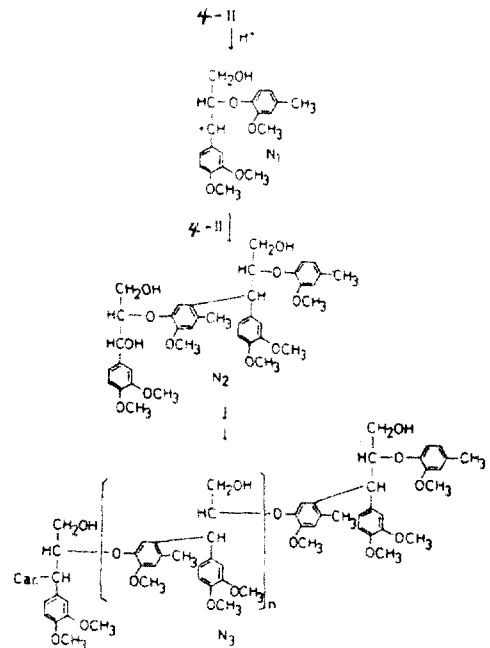


Fig. 10. Formation of the polymeric material from 4-II.

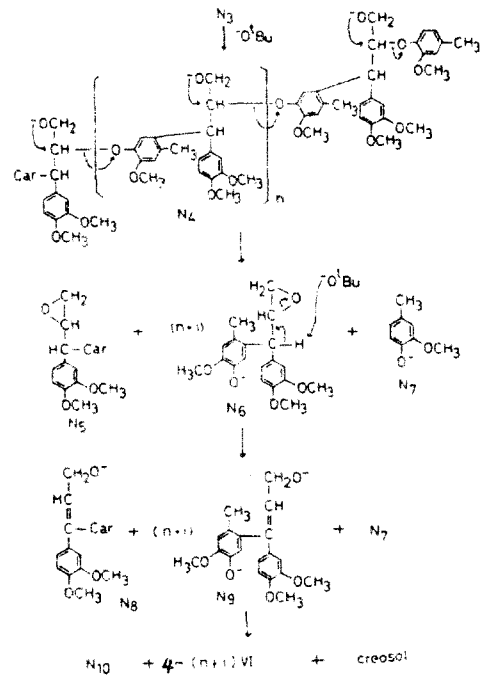


Fig. 11. Alkaline degradation of the polymeric material.

의 전위는 방향핵 6위가 보호되고 있는 경우에는 일어나지 않을 것이다. 모델化合物(4-I)에서 얻은 고분자 물질중의 다른 구조 단위를 明白하게 하기 위해서는 化合物(4-I)의 側鎖  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  位 탄소를 각각 탄소 13 ( $^{13}\text{C}$ )으로 標識한 化合物을 合成하고 72% 黃酸을 利用해 같은 조건하에서 反應시켰다. 反應生成물의  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra로부터 그림 12에 나타난 구조단위의 존재가 밝혀졌다.

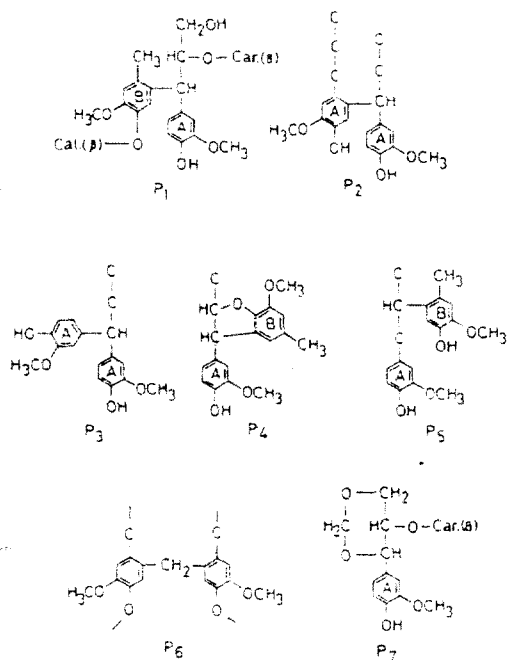


Fig.12. Structural units in the polymeric material.

주구성단위는  $\alpha$ ,  $\alpha$ -aryl, propanol -  $\beta$  - o - aryl 단위(P<sub>1</sub>)이다. 전술한 것 같이 P<sub>1</sub> : P<sub>2</sub>의 비는 약 7 : 3이다. P<sub>3</sub> 단위는 benzyl 位 탄소와 측쇄(側鎖)가 붙어있는 부분의 C<sub>1</sub>이 結合한 후, 절반의 側鎖가 탈리해서 생긴다. P<sub>4</sub>는 분자내 탈수축합 생성물인 phenyl coumaran 구조이지만 천연의 proto lignin 중에 그 존재가 알려져 있는 phenyl coumaran 구조와는 다르다. P<sub>5</sub>는  $\beta$ -aryl ether 구조의 농황산 촉매에 의한 alkyl phenol로 전위된 化合物의 하나이다.

P<sub>6</sub> 단위는 P<sub>7</sub>의 1,3-dioxane 유도체와 같이 側鎖  $\gamma$  位 탄소에서 유래한 formaldehyde가, 전자는

芳香核과 후자는 glycerol 側鎖와의 反應에 의해 生成한다. Lignin 중에는  $\beta$ -aryl ether 구조의에 主要한 것으로서 phenyl coumaran, 1,2-diaryl propane, resinol 단위가 존재하는데 이들 化合物에 대해서는 검토중에 있다.

結 論

Guaiacyl glycerol -  $\beta$  - aryl ether 의 5% 黃酸 處理에서는 (1) Hibberts ketone 의 生成에서 보여 준 것과 같은  $\beta$ -aryl ether 結合의 加水分解, (2) 側鎖  $\gamma$  位 탄소의 formaldehyde 로서의 遊離와 계속해서 glycerol 側鎖 및 芳香核과의 再縮合 및 (3) Benzyl 位 탄소와 guaiacyl 핵 6位와의 縮合등의 재 反應이 일어난다. 한편 72% 黃酸존재 조건하에서는 benzyl 位 탄소와 guaiacyl 핵 6位와의 親核縮合反應에 의해 高分子物質을 生成한다. 단, 이 고분자 물질의 性質로서 (1) 말단 hydroxy methyl 基는 거의 殘存하고, (2)  $\beta$ -aryl ether 구조의 일부(非縮合型)는 전위(轉位)에 의해 alkyl propanol로 變換하고 있다. 또 (3) 轉位反應에 의해 phenol 성 水酸基 量은 增加한다.

引 用 文 獻

- 1) K.V. Sarkanen and C.H. Ludwig, "Lignins", Wiley-Interscience, New York, p. 165 (1971).
- 2) S. Yasuda, N. Terashima, and T. Ito, *Mokuzai Gakkaishi*, 26, 552 (1980).
- 3) S. Yasuda, N. Terashima, and T. Ito, *ibid.*, 27, 216 (1981).
- 4) K. Kratzl and M. Oburger, *Holzforschung*, 34, 11 (1980).
- 5) T. Ito, N. Terashima, and S. Yasuda, *Mokuzai Gakkaishi*, 27, 484 (1981).
- 6) S. Yasuda, N. Terashima and T. Ito, *ibid.*, 27, 879 (1981).
- 7) S. Yasuda and N. Terashima, *ibid.*, 28, 383 (1982).