「목재공업 11(3) : 58-69(1983) (論文)」

IR Spectra에 依한 리그닌의 化學構造[*1]
-單, 三量體 리그닌化合物의 吸收帶歸屬-

黃 炳 浩[*2]

Chemical Structures of Lignin by Infrared Spectroscopy[*1]
- Assignment of Infrared Absorption Bands in Lignin Compounds -

Byung Ho Hwang[*2]

Summary

This research is performed to compare lignin compounds isolated in *Pinus koraiensis* Sieb et Zucco. with those compounds which have been already isolated, and to elucidate IR spectra of functional groups and aromatic nucleus for chemical structure of lignin.

In vanillin and dehydrodivanillin having carbonyl group in α-position, characteristic absorption band of carbonyl group was confirmed in 1665 cm^{-1}.

Absorption band of vanillic and syringic acid with carboxyl group were indicated in 1675 and 1690 cm^{-1} respectively. Syringic acid showed low wave number because this was affected by methoxyl group.

Characteristic absorption bands of guaiacyl, syringly and guaiacyl-syringyl co-polymer nucleus were clearly disclosed in diarylpropane compounds. It were reconfirmed that absorption band of guaiacyl showed longer wave number than of syringly nucleus.

1. 緖 論

化石原料의 枯渴로 인하여 에너지 및 工業原料의 代替問題는 매우 심각하다.

에너지解決을 위해서는 太陽, 原子力, 水力, 風力, 地熱등의 開發이 활발하게 硏究中에 있으나, 一般 有機化學工業原料의 代替問題로는 뚜렷한 解決方案이 없는 것 같으며, 그중 가장 有力한 것은 再生産可能한 森林資源의 利用이라 할 수 있는데, 이는 有機炭素源으로서 樹木이 가장 좋기 때문이다. 또한 樹木은 食糧問題解決을 위한 結晶 glucose나 xylose라든가, 酵母, alcohol의 生産은 이미 많은 硏究結果가 이루어져 있다. 이러한 시점에서 木材中에 20~30%를 차지하고 있는 lignin은 芳香族, 炭化水素, 炭水化物의 複合體로서 이의 基礎的硏究의 利用에 關한 硏究는 매우 바람직하다고 생각된다. 리그닌연구는 펄프, 製紙産業과 매우 密接한 관계를 갖고 있으며 그 廢液으로부터 各種 wood chemicals의 回收利用은 環境汚染과 經濟的側面에서도 매우 가치 있는 일이다. 現在 全世界 펄프工場에서 排出되는 廢液中의 리그닌量은 약 5,300만톤에 이르고 있으며 이들을 상당량 回收되어 有機合成原料 및 기타 用途로서 널리 쓰이고 있다. 本硏究에서는 리그닌의 合理的 利用을 위하여 우선 그 基礎的인 化學構造硏究를 하므로써 學問 및 利用面에 重要한 資料를 얻기 위하여 韓國固有樹種인 낙나무에서 單離한 lignin化合物과 또 다른 樹種에서 單離한 lignin化合物의 Infrared spectra를 測定하여 化學構造 解析을 위한 各 官能基 및 芳香核別의 吸收spectra의 歸屬을 밝혀 比較硏究코자 實施하였으며, 이 리그닌化合物의 歸屬은 Nelson등의 論文[1,2,3]과 Sarkanen등의 書籍[4~9]을 參考하여 解析하였다.

2. 材料 및 方法

*1 Recived for publication on Jun. 5, 1983
本論文은 文教部学術硏究助成費에 의하여 硏究된 것임.

*2 江原大学校 林科大学 College of Forestry, Kangweon National University

2.1 試料의 調製

本 實驗에 使用한 供試木은 本 大學演習林 6林班의 人工造林林에서 選定伐採하였으며 樹齡은 50年生이었다. 이 供試木을 心邊材로 區分하여 心材部分을 TAPPI Standard T 11m-59의 木材分析法에 準하여 톱밥을 만들고 室內에서 氣乾한 후 cutting mill (Wiley mill)을 使用하여 60mesh 이하로 粉碎하여 試料로 하였다.

2.2 加水分解

試料木粉(5*kg*)을 抽出裝置를 使用하여 95% ethanol로 常溫에서 24시간씩 새 溶媒를 갈아 넣어가면서 3회 반복하여 前抽出하였다. 이 抽出液을 除去하였고 木粉을 다시 風乾시킨 후 高壓 autoclave(2*ℓ*)를 使用하여 180℃ 내외에서 dioxane-water(1:1)로 60分間 加水分解시켰다. 이 分解物을 木粉과 分離한 후 ethanol과 acetone으로 洗滌하였다. 그 濾過液과 洗滌液을 evaporator로 50℃ 정도의 溫度에서 濃縮하였다.

2.3 有機溶媒抽出

加水分解 濃縮物을 圖1과 같이 有機溶媒로 抽出分別하였다. 즉, 95% ethanol로 前抽出해낸 木粉을 加水分解하여 그 分解液의 濃縮物을 n-hexane으로 抽出하여 그 可溶部를 fraction A라 하였고, 不可溶部를 fraction B로 하였으며, 이어서 不可溶部를 ethyl-acetate로 抽出하여 fraction C라 하였다. 이어 不可溶部를 chloroform으로 抽出하여 fraction D라 하였고 나머지는 acetone으로 抽出하여 fraction E라 하였으며 최후 나머지는 殘査로 하였다. 이 有機溶媒 抽出分別方法은 前에 發表한 水素化分解別法[10]을 다소 變化시킨 方法이다.

2.4 리그닌의 組分別

리그닌의 組分別을 위하여 silica gel column chromatography를 實施하였는데 fraction B (diethyl ether 抽出物)을 選擇하여 silica gel column (5×70*cm*)과 溶媒 n-hexane-acetone (2:1~3:1)으로 傾斜展開시켜서 fraction B_1~B_7까지 組分別하였는데 이들을 thim layer chromatography (TLC)로 溶媒 (toluene-formic acid-ethylformate 5:1:4)로 展開하였으며, 50%-H_2SO_4 溶液을 噴霧하여 105℃ 내외의 drying oven에 넣어 발색시켜서 lignin의 呈色反應과 發色된 化合物의 Rf 値別로 區分하여 組分別하였다. 이하 fraction C나 A도 silica gel column으로 各各 組分別하였다.

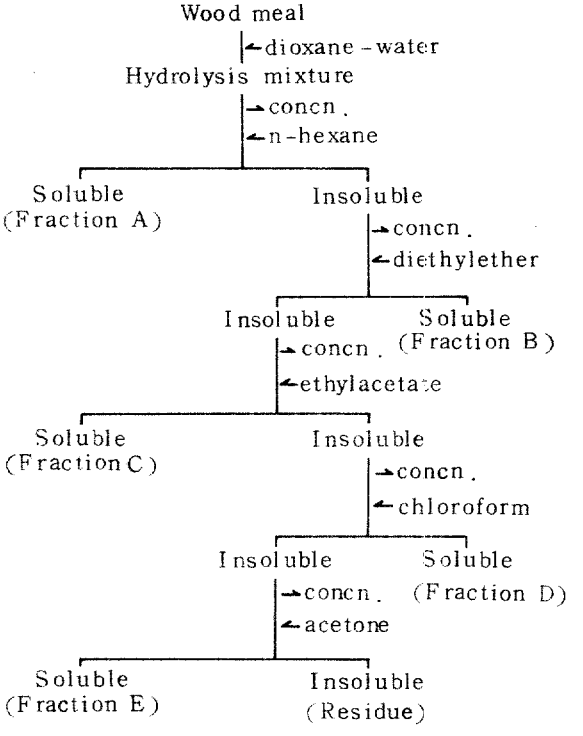

Fig. 1 Fractionation of Hydrolysis mixture.

2.5 Lignin 化合物의 單離

2.5.1 Dihydroconiferylalcohol의 單離 (V)

Fraction A(85.45*g*)을 組分別하여 A_2(7.54*g*)을 silica gel column(3×65*cm*)를 使用하여 展開溶媒 n-hexane-ethylacetate(5:1)로 50 m*ℓ* 정도 씩 分取했을 때 淡黃色의 粗結晶의 一部가 析出하였다. 이것은 TLC 上에서 Rf 値 0.41 50% 黃酸噴霧후 105℃로 加熱했을 때 赤茶色을 나타내었다. 이 粗結晶을 모아서 benzene으로 수회 再結晶시켜서 chromatography 的인 單一한 無色結晶을 얻었다.

收率은 14.84*g*이었다.

2.5.2 Guaiacylpropane-2.3-diol의 單離 (VII)

Fraction C(42.25*g*)을 Sephadex LH-20 column (5×146*cm*)을 사용하여 展開溶媒 dioxane-水(1:1)로 4回 gel 여과하여 fraction C_1~C_5까지 分別하였다. 이중 fraction C_4(9.54*g*)을 silica gel column(4×50*cm*)을 使用하여 展開溶媒 n-hexane-acetate(2:1)로 分別해서 TLC로 조사할 때 Rf 値 0.24, 50% 黃酸噴霧후 105℃로 加熱하면 blue-

gray色이 나타나는데 이 物質을 單離하기 위하여 다시 silica gel column(3×40㎝)로 benzene-acetone-methanol(20:3:1)로 分別하였고 다시 chloroform-methanol(30:1), n-hexane-ethylacetate (3:1)로 分別하여 單一한 油狀物質 38 mg을 얻었다.

2.5.3 1.2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxy phenyl)-ethylene의 單離(Ⅷ)

Fraction B_3 2.5 g을 silica gel column (2×17㎝)로 n-hexane-ethylacetate(5:1)로 分別하여 방치할 때 黃色의 結晶이 생기었고 이것을 95%-ethanol로 再結晶시켜서 無色針狀晶을 얻었다.

融點은 225~226℃이며 收量은 75 mg이었다. 이 물질은 室溫에서 방치하면 褐變하므로 常法에 의하여 acetyl 化하였다.(pyridine:acetic anhydride 1:1), 이를 石油 ether-chloroform混液으로 再結晶하여 無色針狀晶 55 mg을 얻었다.

2.5.4 1.2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxy phenyl)-propane-1,3diol의 單離(Ⅹ)

Fraction B_4(2 g)를 2×15㎝의 silica gel column을 使用하여 benzene-acetone(1:2)로 分別하였고 同溶媒에 대한 Rf 値가 0.46으로 나타나는 부분을 單離하기 위하여 다시 silica gel column (1×10㎝)로 n-hexane-ethylacetate(2:1)로 통과하였다. 이때 약간의 색을 갖는 結晶이 보이므로 이를 다시 methanol-benzene으로 再結晶하였으며 80 mg을 單離하였다.

融點은 130~132℃였으며 無色無晶型이었다.

2.6 化合物의 收集

本 實驗에서 單離한 리그닌의 IR spectra를 비교說明하기 위하여 유사한 化合物을 수집하였는데, 本筆者[11]가 水素化分解에서 單離한 것과 Aoyama[12]가 加水分解에서 單離한 化合物로서, vanillin(Ⅰ), vanillic acid(Ⅲ), dehydrodivanillin(Ⅱ), syringic acid(Ⅳ), dehydrosinapylalcohol(Ⅵ), 1,2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethane(Ⅸ), 1,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-propane-1,3-diol(Ⅺ), 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-propane-1,3-diol(ⅩⅢ)등이다.

2.7 Lignin化合物의 IR스펙트럼 測定

本 實驗에서 單離한 lignin과 收集한 lignin 化合物의 IR測定은 KBr 錠充法[8,9]으로 pellet를 만들었다. 즉, 試料의 透明度를 고려하면서 0.5~0.7 mg의 試料와 150 mg의 KBr을 混合磨碎하여 vaccum pump로 吸引하면서 700 kg/㎠의 壓力下에서 15分間 壓縮하여 KBr pellet를 만들어 사용하였다. 測定器機는 JASCO, A302, Infrared Spectrometer였으며, 條件은 gain 2, scan speed 5, expension V_1 그외는 autoscale로 測定하였다.

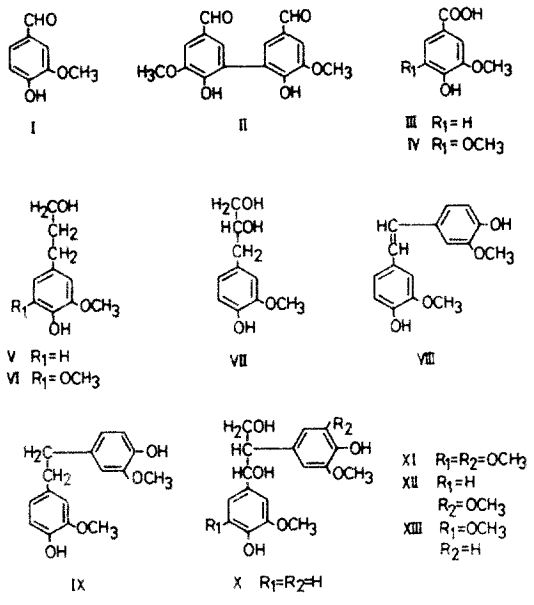

Fig. 2 Chemical structures of compound Ⅰ~ⅩⅢ

3. 結果 및 考察

3.1 Carbonyl基를 갖는 化合物의 吸收 스펙트럼

側鎖에 carbonyl基(aldehyde)를 갖는 化合物로서 vanillin과 dehydrodivanillin의 吸收 스펙트리를 비교하였는데, 圖 2.3에서 보는 것같이 vanillin의 경우는 3,100 cm^{-1}에 水酸基의 伸縮振動(stretching)의 吸收가 보이며, 2,850 cm^{-1}에 methylene基, 1,665 cm^{-1}에 共役 carbonyl伸縮振動의 吸收가 나타나며 1,550, 1,510, 1,430 cm^{-1}에 芳香核의 骨骼振動(skeletal vibration)의 吸收가, 1,270 cm^{-1}에 guaiacyl의 CO伸縮振動이 1,030 cm^{-1}에 芳香核의 C-H面 內變角振動(in-plane deformation)과 guaiacyl-type의 吸收가 나타나고 있다.

dehydrodivanillin의 경우에서는 3,300 cm^{-1}에 水酸基, 2,800 cm^{-1}에 methylene基, 1,665 cm^{-1}에 carbonyl基의 伸縮振動의 吸收가 나타나며, 1,580, 1,500, 1,425 cm^{-1}에 芳香核의 吸收가, 1,260 cm^{-1}에 guaiacyl-type의 伸縮振動의 吸收, 1,040 cm^{-1}에 guaiacyl-type의 C-H面內變角振動吸收가 나타나고 있다.

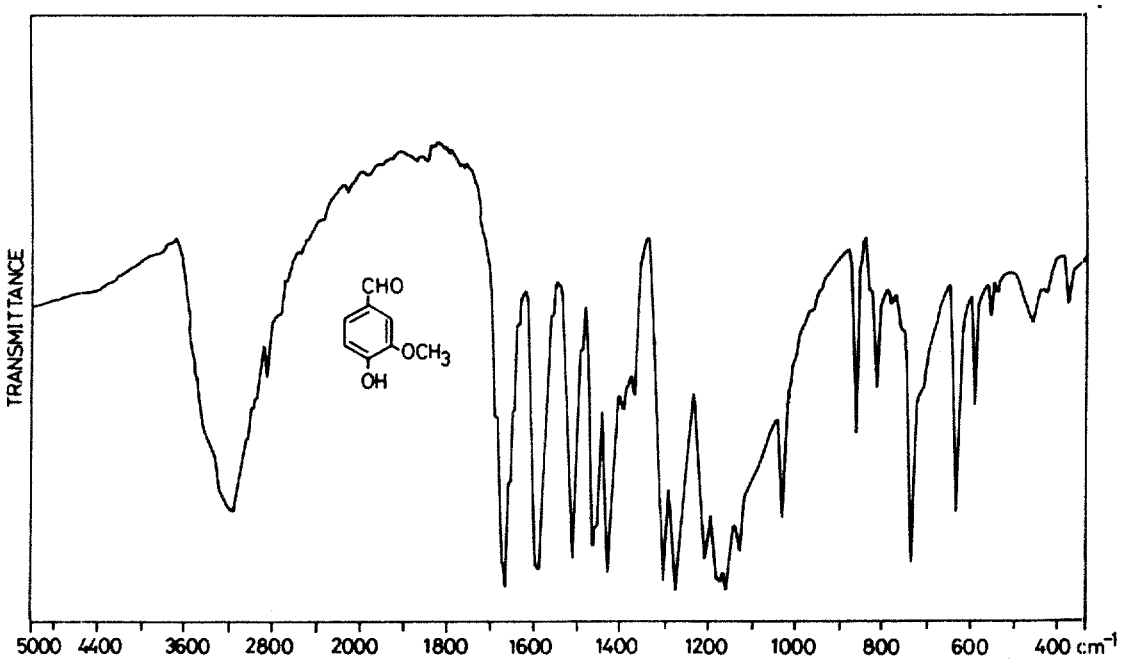

Fig.3. IR spectrum of vanillin(Ⅰ).

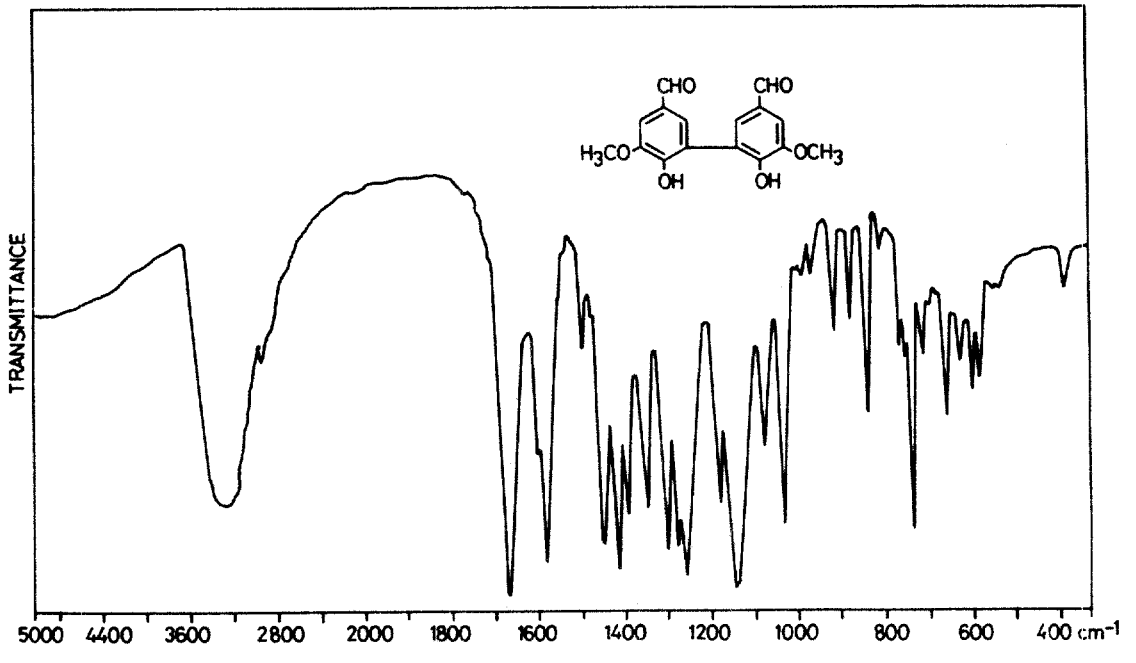

Fig.4. IR spectrum of dehydrodivanillin(Ⅱ).

이상의 吸收帶를 간단히 요약하면 Table 1과 같이 fuctional group別로, 즉, 水酸基, methoxy基, carbonyl基別로 나타낼 수 있으며, 특히 側鎖의 carbonyl의 吸收가 化合物 Ⅰ, Ⅱ 모두 공히 1,665 cm^{-1}의 伸縮振動을 나타내고 있는 것과 methoxy 基도 vanillin이 1,270 cm^{-1}, dehydrodivanillin이 1,260 cm^{-1}에 나타나는 바와 같이 유사한 吸收를 갖는 것을 알 수 있다.

Table 1. IR absorption bands of functional groups in compound Ⅰ-Ⅶ

Compound	Hydroxyl	Methoxyl	Carbonyl	Carbonyl	Aliphatic alcohol
Vanillin (Ⅰ)	3,150	1,270	1,665	–	–
Dehydrodivanillin(Ⅱ)	3,050, 3,300	1,260	1,665	–	–
Vanillic acid (Ⅲ)	3,470	1,290	–	1,675	–
Syringic acid (Ⅳ)	3,350	1,250	–	1,690	–
Dihydroconiferyl –alcohol (Ⅴ)	3,420	1,260	–	–	1,030
Dihydrosinapyl –alcohol (Ⅵ)	3,350	1,245	–	–	1,015
Guaiacylpropane– 2,3–diol (Ⅶ)	3,350	1,220	–	–	1,020

3.2 Carboxyl을 갖는 化合物의 吸收 스펙트럼

側鎖에 carboxyl 基를 갖는 化合物로서 vanillic acid와 syringic acid를 비교하였다.

vanillic acid의 경우 3,470 cm^{-1}에 水酸基의 伸縮振動, 2,940 cm^{-1}에 methylen基, 1,675 cm^{-1}에 carboxyl基의 吸收帶가 나타나며, 1,585, 1,500, 1,430 cm^{-1}에 芳香核의 骨骼振動, 1,290 cm^{-1}에 guaiacyl 環의 吸收帶가 보인다.

1,030 cm^{-1}에 芳香核의 C–H面內變角振動 및 guaiacyl –type의 吸收, 880, 760 cm^{-1}에 芳香核의 C–H面外變角振動의 吸收가 보인다.

syringic acid의 경우는 3,350 cm^{-1}에 水酸基의 伸縮振動, 2,940 cm^{-1}에 methylen 基, 1,690 cm^{-1}에 carboxyl 基의 吸收帶가 보이며, 1,610, 1,520, 1,420 cm^{-1}에 芳香核의 骨骼振動, 1,460, 1,365 cm^{-1}에는 芳香核 C–H의 變角振動의 吸收帶가 보이며, 1,110 cm^{-1}

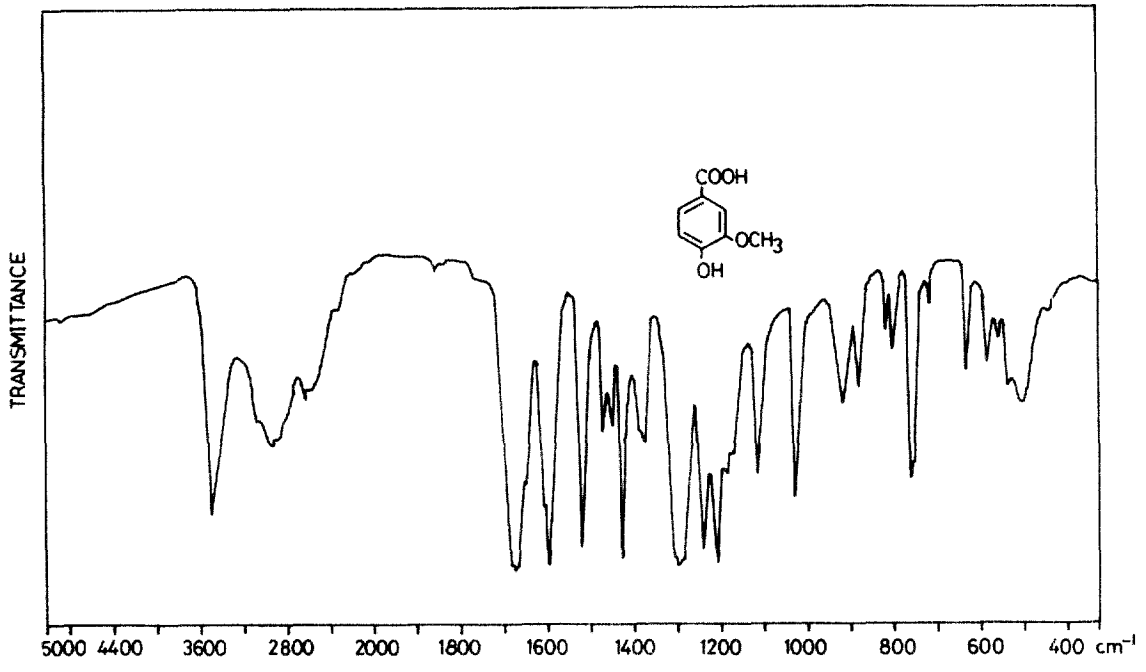

Fig.5. IR spectrum of vanillic acid(Ⅲ).

의 syringyl –type의 吸收가 보인다.

側鎖 α 位에 carboxyl 基를 갖는 化合物의 functional 基를 Table 1에 나타난 것과 같이 carboxyl 基는 1,675, 1,690 cm^{-1}에서 各各의 吸收를 보이고 있으며 syringyl –type이 guaiacyl –type보다 약간 낮은 파장으로 吸收되고 있는 것을 알 수 있는데, 이는 芳香環 5位에 methoxyl 基가 한개 더 導入된 것에 基因한다고 생각된다.

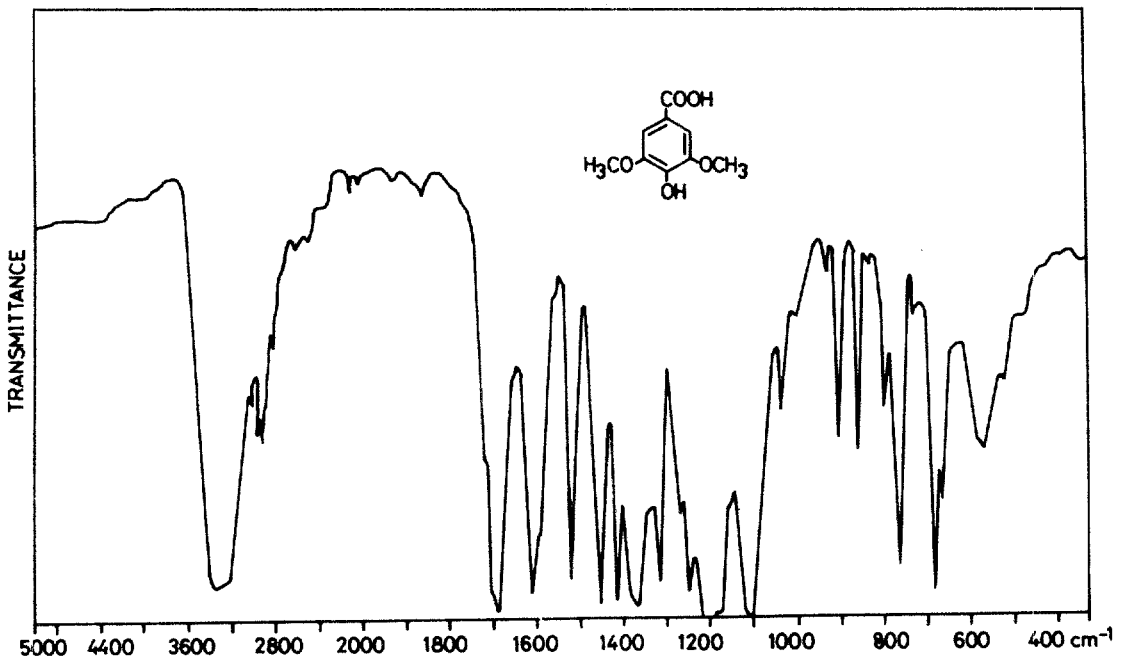

Fig.6. IR spectrum of syringic acid(V).

3.3 Aliphatic alcohol 基를 갖는 化合物의 吸收 스펙트럼

側鎖에 alcohol 基를 갖는 單量體 lignin化合物로서 dihydroconiferylalcohol, dihydrosinapylalcohol, guaiacylpropane–2,3–diol 을 비교 고찰하고자 한다.

우선 dihydroconiferylalcohol 의 경우 3,420 cm^{-1}에 水酸基 伸縮振動, 2,950 cm^{-1}에 metylane基, 1,600, 1,520, 1,430 cm^{-1}에 芳香核의 骨格振動, 1,450, 1,460 cm^{-1}은 C–H芳香核의 變角振動의 吸收가 나타나며, 1,270, 1,260 cm^{-1}에 guaiacyl 環의 CO伸縮振動, 1,130 cm^{-1}에 guaiacyl 核의 C–H變角振動을, 760, 815 cm^{-1}에서는 芳香核의 C–H面外變角振動의 吸收帶를 나타낸다.

dihydrosinapylalcohol 에서는 3,470 cm^{-1}의 水酸基, 2,925 ~ 2,950 cm^{-1}의 methylene基, 1,615, 1,520, 1,430 cm^{-1}에서 芳香核의 骨格振動을, 1,465 cm^{-1}에는 芳香核의 C–H變角振動을, 1,320, 1,340 cm^{-1}에서 syringyl 環의 CO伸縮振動을 나타낸다. 또한 1,120 cm^{-1}에서 syringyl –type의 C–H面內變角振動의 吸收를, 1,025 cm^{-1}에서는 側鎖一價 alcohol 의 吸收를 나타내며, 855, 830 cm^{-1}에는 芳香核의 面外變角振動의 吸收를 나타내고 있다.

guaiacylpropane–2,3–diol 을 水酸基의 伸縮振動의 吸收가 3,350 cm^{-1}에 存在하고, benzene 核의 ethylene의 骨格振動에 기인하는 吸收가 1,615, 1,120, 1,430 cm^{-1}에 나타나며, 1,460 cm^{-1}에서는 C–H 變角振動을, 1,270 cm^{-1}에서는 guaiacyl 環의 CO伸縮振動을, 1,035 cm^{-1}에 benzene 環의 C–H 面內變角振動(guaiacyl –type의 吸收를, 815 cm^{-1}에서는 benzene核의 C–H面外變角振動의 吸收를 나타내고 있다.

Table 1에서 보는 것 같이 化合物 V–VII의 aliphatic alcohol 中 一價 alcohol 은 1,030, 1,015 cm^{-1}에, 2價 alcohol 은 1,020 cm^{-1}의 吸收를 나타내고 있는데 化合物VII는 油狀物이므로 IR스펙트럼이 sharp하지 않아서 비교하기에 다소 정확하지 않은 것 같다.

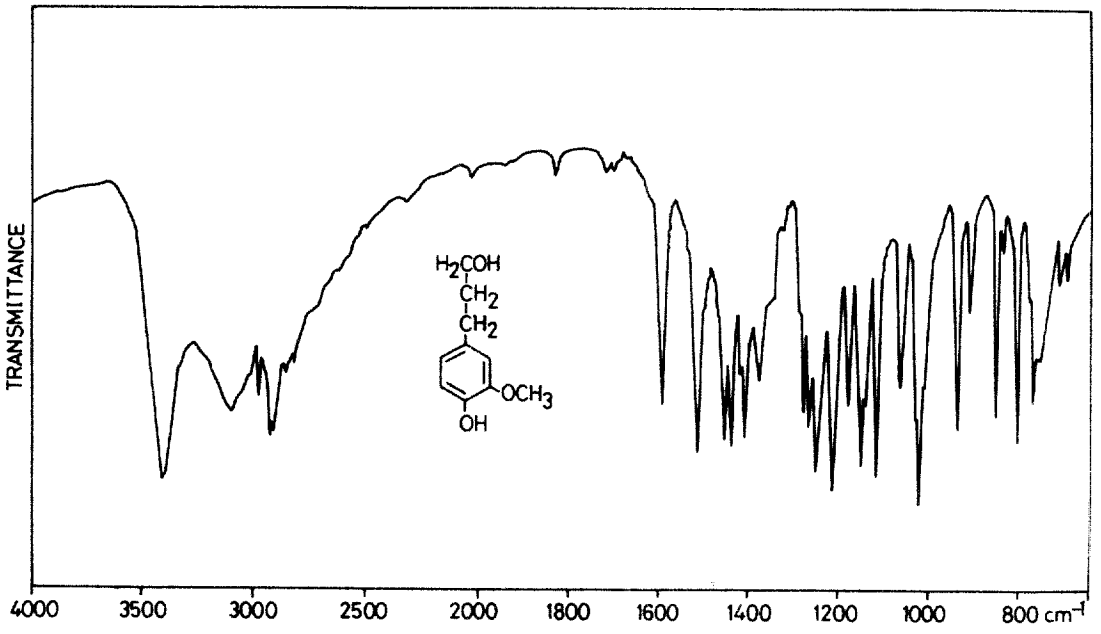

Fig.7. IR spectrum of dihydroconiferylalcohol (Ⅳ).

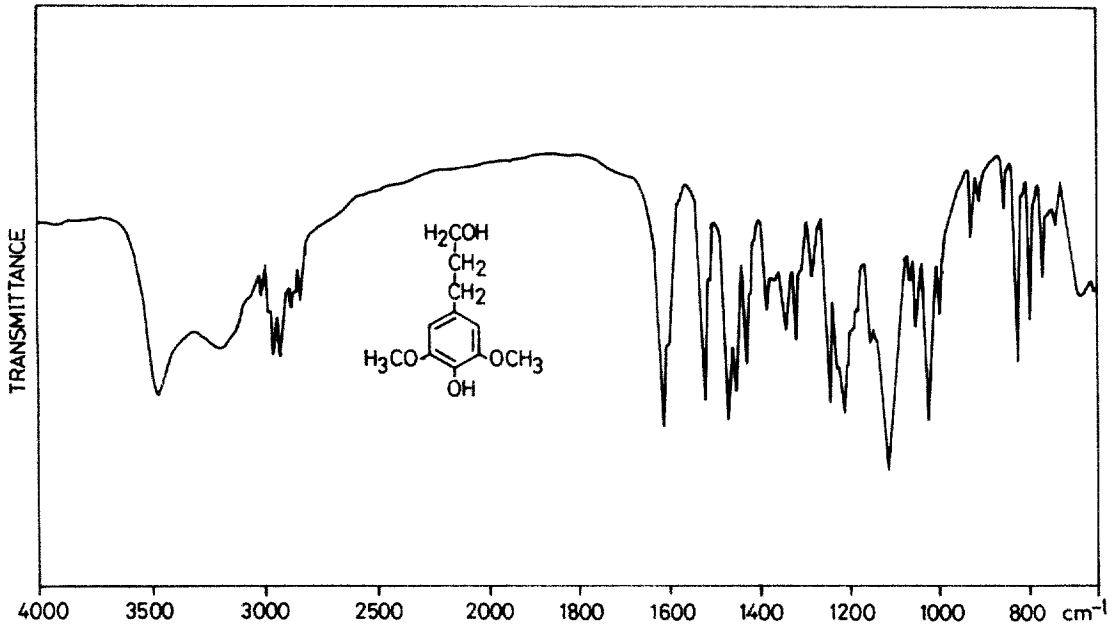

Fig.8. IR spectrum of dihydrosinapylalcohol (Ⅵ).

또한 이化合物 Ⅴ-Ⅵ에서의 水酸基는 3,420, 3,350, 3,350 cm^{-1}의 유사한 吸收를 나타내고 있으며, 化合物 Ⅴ-Ⅷ의 guaiacyl의 CO 伸縮振動은 각각 1,270, 1,260 cm^{-1}와 1,270 cm^{-1}에 나타나며 syringyl의 CO伸縮振動은 1,320, 1,340 cm^{-1}의 吸收를 보이고 있다.

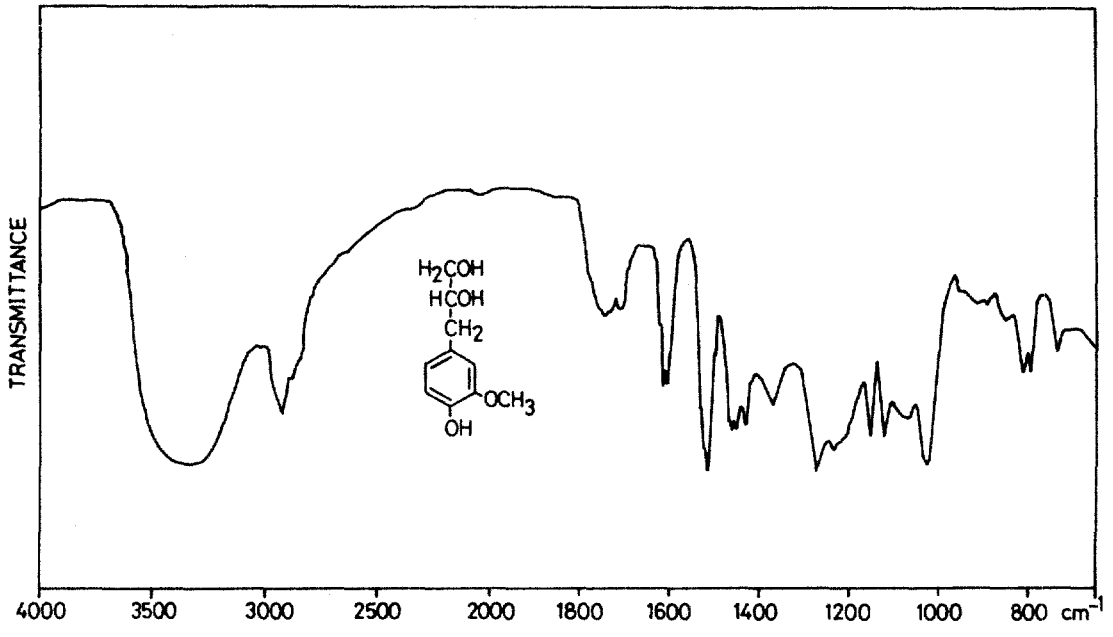

Fig.9. IR spectrum of guaiacylpropane-2, 3-diol (Ⅶ).

3.4 Stilbene-type의 化合物의 吸收 스펙트럼

Stilbene 化合物의 IR spetra를 비교 고찰하기 위하여 本 實驗에서 單離한 1.2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethylene (Ⅷ)과 水素化分解에서 單離한 1.2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethane (Ⅸ)의 吸收 spectra를 測定하였다.

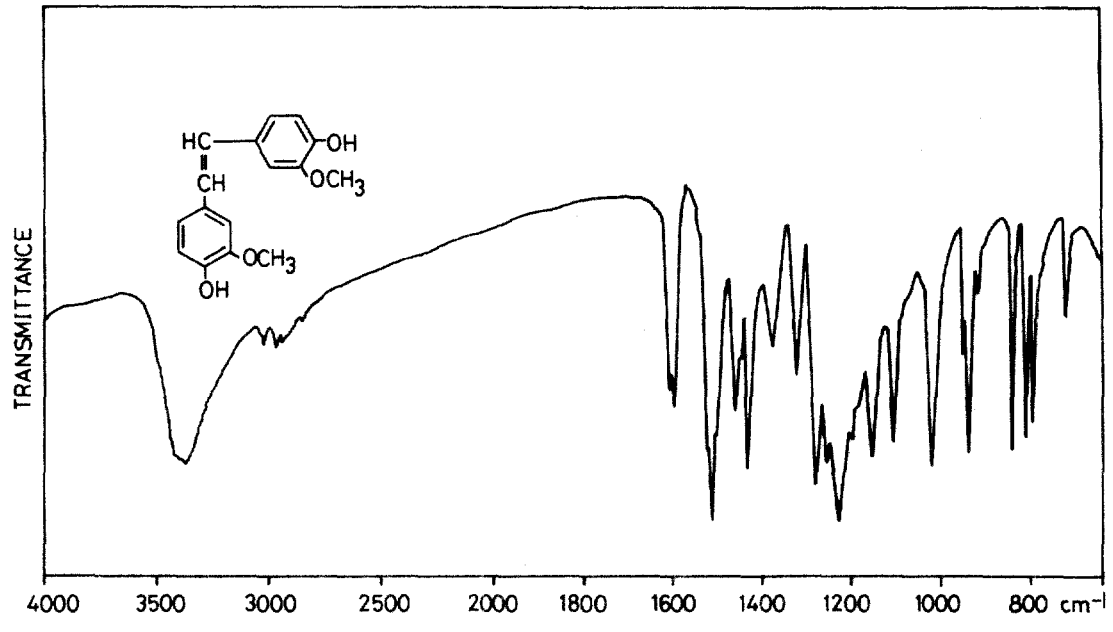

Fig.10. IR spectrum of 1,2-bis-(4-hydroxy-3-methoxypheny)-ethylene (Ⅷ).

化合物 Ⅷ에서 3,390 cm^{-1}의 水酸基의 伸縮振動, 2930 cm^{-1}의 methylene의 吸收, 1,600, 1,515, 1,430 cm^{-1}는 benzene 環의 骨格振動의 吸收가 보이며, 1,465 cm^{-1}에서는 C–H의 變角振動을, 1,280 cm^{-1}에서는 guaiacyl 環의 CO 伸縮振動의 吸收를, 1,030 cm^{-1}에서는 C–H 變角振動을, 855, 815 cm^{-1}에서는 芳香核의 C–H 面外變角振動의 吸收帶를 갖는다.

化合物 Ⅸ의 경우는 3,400 cm^{-1}의 水酸基의 伸縮振動을, 2,940 cm^{-1}에는 methylene 基를, 1,600, 1,515, 1,425 cm^{-1}에서는 benzene 環의 骨格振動의 吸收가, 1,460 cm^{-1}는 C–H의 變角振動을, 1,270 cm^{-1}에서는 guaiacyl 環의 CO 伸縮振動의 吸收를, 1,030 cm^{-1}는 guaiacyl의 C–H 變角振動을, 815 cm^{-1}는 芳香核의 C–H 面外變角振動의 吸收를 나타내고 있다.

단, 化合物 Ⅷ은 結晶이었고 Ⅸ는 syrup 相이 있으므로 化合物 Ⅸ의 spectra 吸收帶는 broad한 편이었고 化合物 Ⅷ의 吸收 spectra 는 sharp 한 편이었으며, 그의 特徵的인 吸收帶가 거의 유사하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

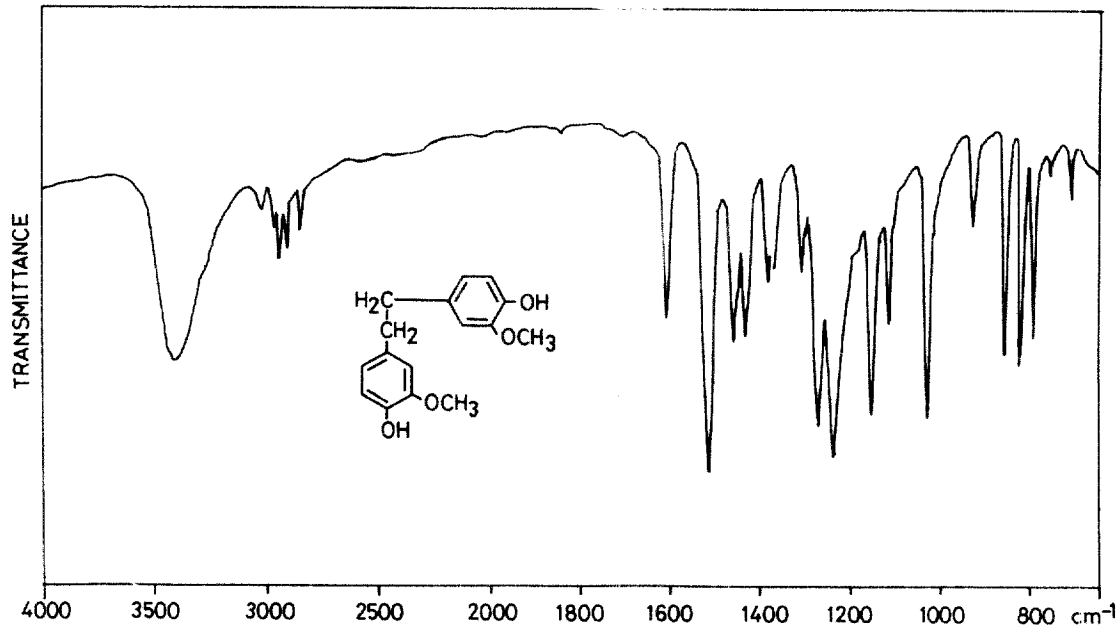

Fig. 11. IR spectrum of 1-2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethane (Ⅸ).

3.5 Diarylpropane 化合物의 吸收 스펙트럼

化合物 Ⅹ은 本 實驗에서 單離한 것이며, 化合物 Ⅺ, Ⅻ는 스펙트럼을 비교 고찰하기 위하여 Aoyama[12]의 data를 活用한 것이다.

化合物 Ⅹ에서는 3,450 cm^{-1}가 水酸基의 伸縮振動을, 2,940 cm^{-1}는 methylene의 吸收를, 1,620, 1,520, 1,435 cm^{-1}는 benzene 環의 骨格振動, 1,470 cm^{-1}는 C–H의 benzene 環의 變角振動을, 1,280 cm^{-1}는 guaiacyl 環의 CO 伸縮振動을, 1,030 cm^{-1}는 guaiacyl의 C–H 變角振動을, 815, 855 cm^{-1}는 芳香核의 C–H 面外變角振動의 吸收帶를 갖는다.

역시 化合物 Ⅺ도 유사한 吸收帶를 나타내고 있다. 즉, 3,480 cm^{-1}가 水酸基의 伸縮振動을, 2,940 cm^{-1}는 methylene의 吸收를, 1,610, 1,520, 1,430 cm^{-1}는 benzene 環 骨格振動을, 1,470 cm^{-1}는 C–H의 benzene 環의 變角振動을, 1,330 cm^{-1}는 syringyl의 CO 伸縮振動을, 1,120 cm^{-1}는 syringyl의 C–H 面內變角振動을, 960, 835, 815 cm^{-1}는 benzen 環의 C–H 面外變角振動의 吸收를 나타내고 있다.

마지막으로 化合物 Ⅻ도 化合物 Ⅺ, Ⅹ와 매우 유사하다.

3,450 cm^{-1}의 水酸基 伸縮振動, 2,900 cm^{-1}는 methylene의 吸收를, 1,620, 1,520, 1,435 cm^{-1}는 benzene 環의 骨格振動을, 1,470 cm^{-1}는 benzene 環의 C

-H變角振動을, 1,275 cm^{-1}는 guaiacyl의 CO 伸縮振動을, 1,130 cm^{-1}는 syringyl-type의 benzene環의 C-H面內變角振動을, 1,030 cm^{-1}은 guaiacyl-type의 benzene環의 C-H面內變角振動을, 760, 815 cm^{-1}는 benzene環의 C-H面外變角振動을 나타내고 있다. 특히 이 化合物 XII는 syringyl-guaiacyl copolymer로

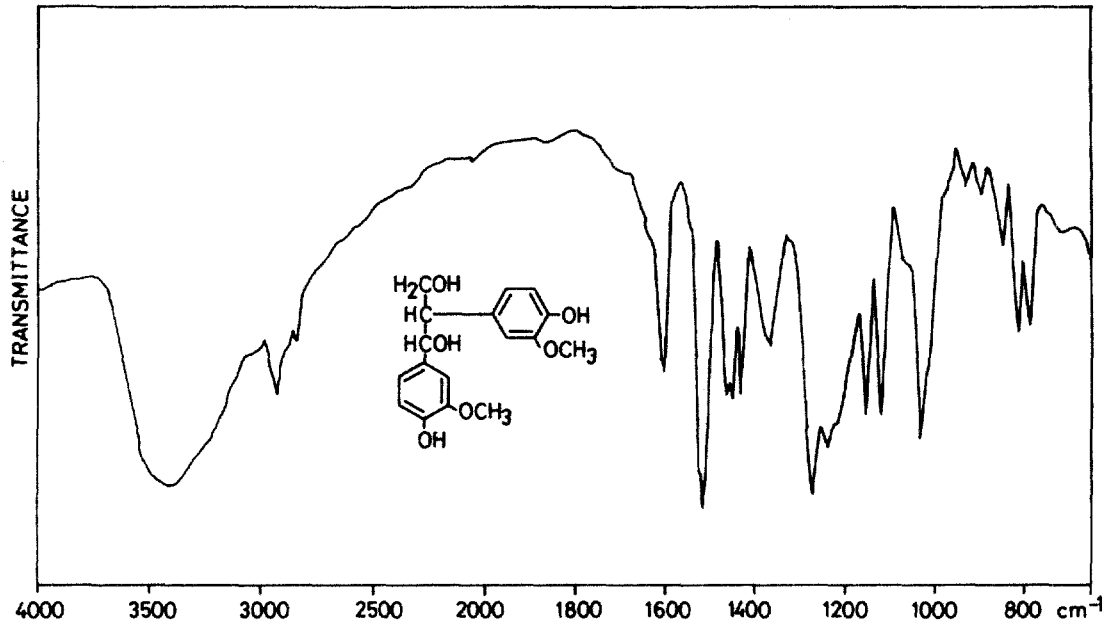

Fig. 12. IR spectrum of 1,2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propane-1,3-diol (X).

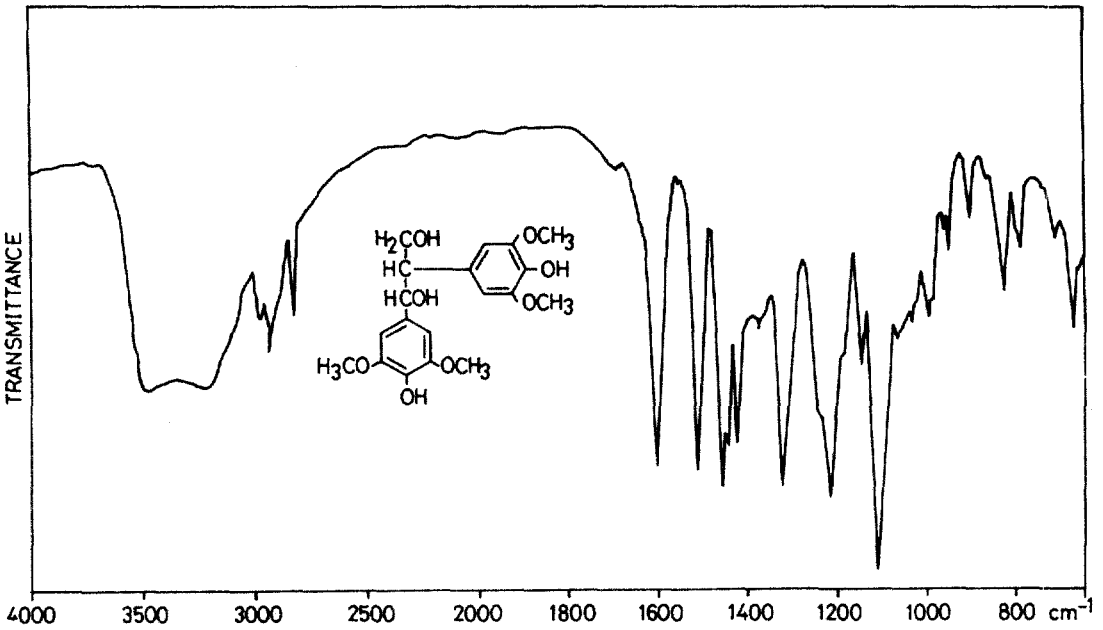

Fig. 13. IR spectrum of 1,2-bis-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-propane-1,3-diol (XI).

서 syringyl과 guaiacyl의 특징적인 吸收 스펙트라를 함께 갖고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

化合物 XIII은 1966년 Nimz[13]가 발견한 것이나, Mass, NMR, UV data는 있어도 IR 데이타가 없으므로 비교할 수가 없었다. 따라서 側鎖α位가 水素로 置換된 syringyl-guaiacyl 化合物을 水素化分解에서 필자[11]가 單離하였는데 이 data를 Table 2에 실어서 비교하였다.

이상에서 고찰한 것은 Table 2에서 보는 것 같이 diarylpropane型 化合物의 吸收帶를 비교한 결과, diaryl-type에서도 매우 유사한 吸收帶를 갖는 것을 알 수 있다.

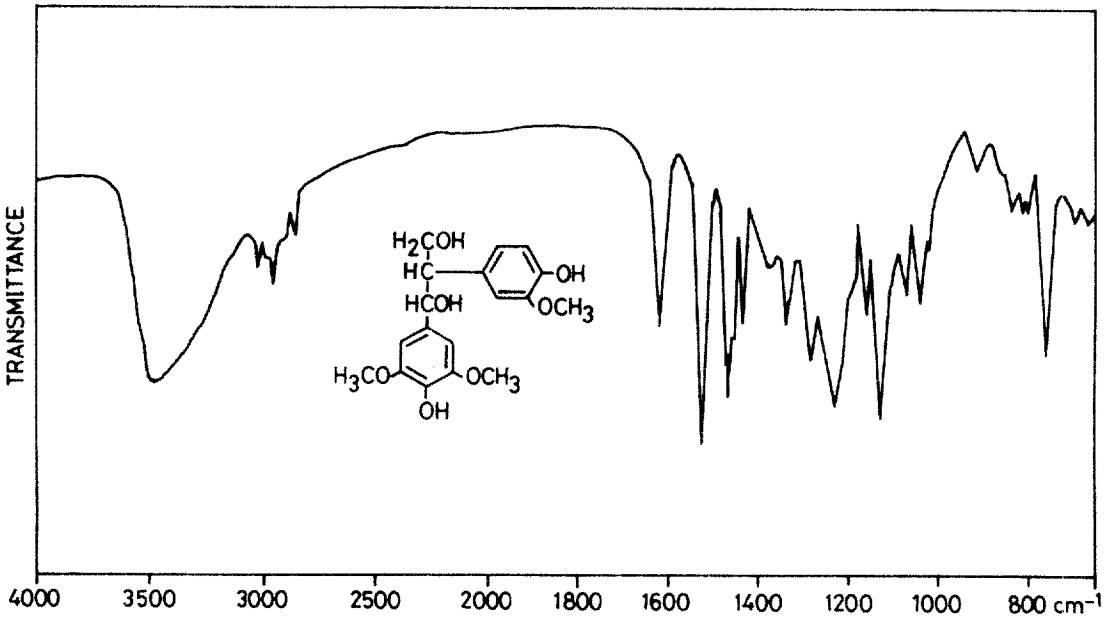

Fig. 14. IR spectrum of 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxy phenyl)-2-(4-hydroxy-3-methoxy phenyl)-propane-1,3-diol (XII).

Table 2. Assignment of IR absorption bands in diarylpropane compounds (X-XIII)

Compound	Aromatic ring		Guaiacyl-type		Syringyl-type		Aromatic CH
	Skeletal vibration	CH deformation	CO stretching	CH in-plane deformation	CO stretching	CH in-plane deformation	out-of-plane deformation
X (G-G)	1,620, 1,520, 1,435	1,460	1,280	1,030	--	--	855, 815
XI (S-S)	1,610, 1,520, 1,430	1,470	--	--	1,330	1,130	835, 880
XII (S-G)	1,620, 1,520, 1,435	1,470	1,275	1,030	1,330	1,130	815, 750
*XIII (G-S)	1,615, 1,520, 1,430	1,470	1,280	1,035	1,335	1,125	830, 805

* 1-(4-hydroxy-3-methoxy phenyl)-2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-propane-3-ol

4. 要 約

本 實驗은 韓國産 잣나무에서 單離한 lignin 化合物과 이미 單離된 유사한 構造를 갖는 化合物을 비교 고찰하여 lignin化學構造를 위한 官能基 및 芳香環의 IR 스펙트럼의 歸屬을 밝히고저 實施한 結果는 다음과 같다.

1) 側鎖α位에 carbonyl 基를 갖는 化合物 vanillin과 dehydrodivanillin의 경우 1,665 cm^{-1}의 carbonyl 基의 특징적인 吸收가 共히 함께 나타나는 것

을 알 수 있었으며,

2) 側鎖에 carboxyl을 갖는 化合物 vanillic acid와 syringic acid의 경우, 1,675~1,690 cm^{-1}의 carboxyl 基에 由來하는 吸收帶 범위에 나타나는 것을 확인하였으며,

3) 側鎖에 alcohol 基를 갖는 化合物 V, VI, VII의 경우, 3,420, 3,470, 3,350 cm^{-1}에 각각의 水酸基의 伸縮振動의 吸收가 보이며, 化合物 V, VI의 1價 alcohol에 관한 吸收는 1,030 cm^{-1}와 1,025 cm^{-1}의 强한 吸收가 보이며, 2價 alcohol인 化合物 VII의 경우는 1,020 cm^{-1}에 吸收가 보이는데 이는 alcohol 類의 吸收帶와 잘 일치하는 것을 확인하였다.

4) Stilben化合物 VIII, IX의 경우는 매우 유사하며 guaiacyl 環의 CO伸縮振動이 1,280, 1,270 cm^{-1}로 測定되었다.

5) Diaryl propane化合物 X, XI, XII은 거의 유사하나 guaiacyl 環을 갖는 化合物 X은 1,030 cm^{-1}에서 CO伸縮振動을, syringyl 環을 갖는 化合物 XI은 1,330 cm^{-1}에서 CO伸縮振動을, guaiacyl-syringyl 共重合體(copolymer)을 갖는 化合物 XII는 1,275 cm^{-1}와 1,330 cm^{-1}에서 각각 특징적인 吸收를 나타내는 것을 재확인하였다.

이와같이 IR스펙트럼으로 化合物의 官能基의 吸收나 芳香族環의 吸收를 測定 비교한 結果, 基在 有機化學分野나 木材化學分野의 data와 잘 一致하는 것을 재확인하였다.

앞으로 더욱 이 樹種에서 새로운 lignin 化合物을 單離同定하여 ligninに 關한 各種 data를 밝히므로서 잣나무 心材成分解明과 리그닌化學構造 研究에 대한 基礎的 資料를 提供하게 되므로 이는 學問뿐만 아니라 應用研究面에도 널리 活用될 수 있을 것으로 思料된다.

謝 辭

本 研究를 遂行함에 있어 木材 加水分解 lignin 化合物의 IR spectra를 活用할 수 있도록 協助하여준 日本 北海道林産試驗場 林産化學科의 青山政和 博士님께 深甚한 感謝를 드린다.

引 用 文 献

1. Nelson, P. E., Smith, J. G. 1966. The Gas Chromatography and Infrared Spectroscopy of Trimethylsilyl Ethers of Some Phenols Related to Lignin and Ellagitannins, Tappi, 49(5), 215~226.
2. Hergert, H. L. 1960, Infrared Spectra of Lignin and Related Compounds II, J. Am. Chem. Soc., 82, 405~413.
3. Hatakeyama, H., Nakano, J., Hatano, A., Migita, N. 1969, Variation of Infrared Spectra with Temperature for Lignin and Lignin Model Compounds, Tappi, 52(9), 1724~1728.
4. Hergert, H. L. 1971, Infrared Spectra throagh Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H., "Lignins" Wiley-Inter., 267~293.
5. Williams, D. H., Fleming, L. 1980. "Spectroscopic methods in organic chemistry" Mcgraw-Hill, 35~73.
6. 寺島典二, 1979, 赤外線吸收スペクトル, "リグニンの化學(中野準三編)" ユニ廣報, 176~181.
7. 堀口 博, 1977, 赤外吸光圖説總覽, 三共出版, 1~59.
8. 荒木峻, 益子洋一, 1976. 赤外分光法, "有機化合物のスペクトルによる同定法" 東京化學同人, 68~146.
9. 蔡快, 安正穗, 洪壯厚, 李杓華, 1981, "有機分光學", 東亞學習社, 64~127.
10. Hwang, B. H., Sakakibara, A. 1979, Hydrogenolysis of Protolignin XV, Mokuzai Gakkaishi, 25(10). 647~652.
11. 黃炳浩, 1981, 廣葉樹プロトリグニンの水素化分解に關する研究, 日本北海道大學博士論文, 1~258.
12. 青山政和, 1979, 廣葉樹リグニンの 加水分解に關する研究, 日本北海道大學 博士論文, 1~157.
13. Nimz, H. 1966, Über die milde Hydrolyse des Buchenlignins, III, Isolierung von zwei Weiteren Abbauphenolen mit einer 1.2-Diaryl-Propan-Strukur, Chem. Ber, 99. 469~474. ■