

펄프의漂白에 關한 研究¹

— 모델리그닌의 合成과 鹽素化 處理 —

尹炳虎²·李明九²·黃炳浩²

Study on Pulp Bleaching¹

Synthesis of Model Lignin Compounds and their Chlorination

Byung-Ho Yoon² · Myoung-ku Lee² · Byung-Ho Hwang²

Summary

In order to investigate the acidic chlorinated compounds in pulp bleaching spent liquor, the lignin model compounds, coniferyl alcohol(mp 74°C), ω -(2-methoxyphenoxy)-acetoguaiacone(mp 93°C) and dehydrodiisoeugenol(mp 133°C), were synthesized and chlorinated by chlorine in glacial acetic acid.

From the chlorinated products, the following chlorine-containing aromatic compounds were identified by TLC. In coniferyl alcohol the chlorine-substituted compounds at 4-, 5- and 4,5-position of aromatic nucleus were identified and in β -O-4 type the compounds substituted chlorine for alkyl group and/or hydrogen at 1- and 1,4-position of aromatic nucleus expected to be formed by electrophilic displacement from ω -(2-methoxyphenoxy)-acetoguaiacone were not identified but the chlorine-substituted compounds at 4-, 5-, 6- and 5,6-position of aromatic nucleus were identified.

Key words: pulp bleaching, chlorinate, model lignin compound, chlorination, coniferyl alcohol.

1. 序 論

未漂白 펄프의 첫단계 漂白은 酸鹽素溶液에 依한 脫리그닌方法, 即 리그닌 鹽素化의 方法이다.

이 때 鹽素가 親電子試藥으로 作用하여 親電子 置換, 附加 酸化 등으로 펄프중의 殘存리그닌은 水溶性 및 알칼리溶液의 溶解性인 低分子化 및 低分子鹽素化 生成物로 分解되어 알칼리溶液 抽出段階에서 除去된다.

鹽素化에 關한 研究는 많은 研究者들이 要約報告한 바 있다.^{2,3,11,13,14} 集中的인 研究로는 Dence⁴)가 酸性溶液中에 亞黃酸廢液 리그닌과 簡單한 리그닌

모델化合物의 實驗으로 벤젠核 6位와 1位에 鹽素化가 이루어져 分解가 始作된다고 하였으며 이의 뒷받침으로는 Van Buren¹⁸)과 Gierer^{6,7})가 리그닌 모델化合物를 酢酸溶液中에 鹽素를 處理하여 벤젠核 6位 및 6位와 5位の 化合物를 얇은막 크로마토그래피 및 가스 크로마토그래피로 同定하였다.

그러나 Braddon¹³)이 알칼리 加水分解에 使用된 鹽素화리그닌, Van Buren¹⁸)이 크라프트 리그닌의 漂白處理로부터 生成된 鹽素化 및 酸化生成物, 島田¹⁶)가 廢液으로부터 檢出한 鹽素化生成物 등의 生成機構 및 反應生成物을 調査하기 위하여는 지금까지 使用된 리그닌 모델化合物로서는 不充分하다고 생각된다.

따라서 本 實驗은 coniferyl alcohol, ω -(2-me-

本 研究는 1982年度 韓國科學財團의 學術研究費 支援에 依하여 修行되었음.

¹ 接受 5月 7日 Received May 17, 1984.

² 江原大學校 林科大學 College of Forestry, Kangweon National University, Chuncheon 200, Korea.

thoxyphenoxy)-acetoguaiacone, dehydrodiisoeugenol을 합성하고 이들 합성된 化合物과 市販用 guaiacol을 鹽素化 處理하여 生成物을 調査하고자 한다.

2. 리그닌 모델化合物的 合成

2. 1. Coniferyl alcohol의 合成⁵⁾

2. 1. 1. Acetylferulic acid ethvester

바닐린을 無水酢酸으로 아세틸화하고 이 아세틸 化合物을 malonic acid monoethyl ester의 피리딘 溶液中에 常溫에서 12時間, 50℃에서 24時間 放置

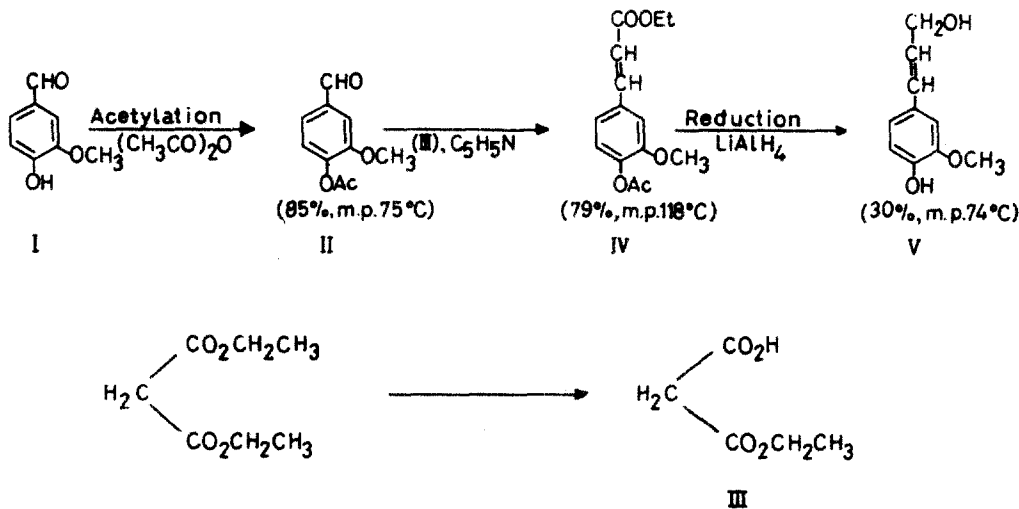


Fig. 1. Synthesis of Coniferyl Alcohol.

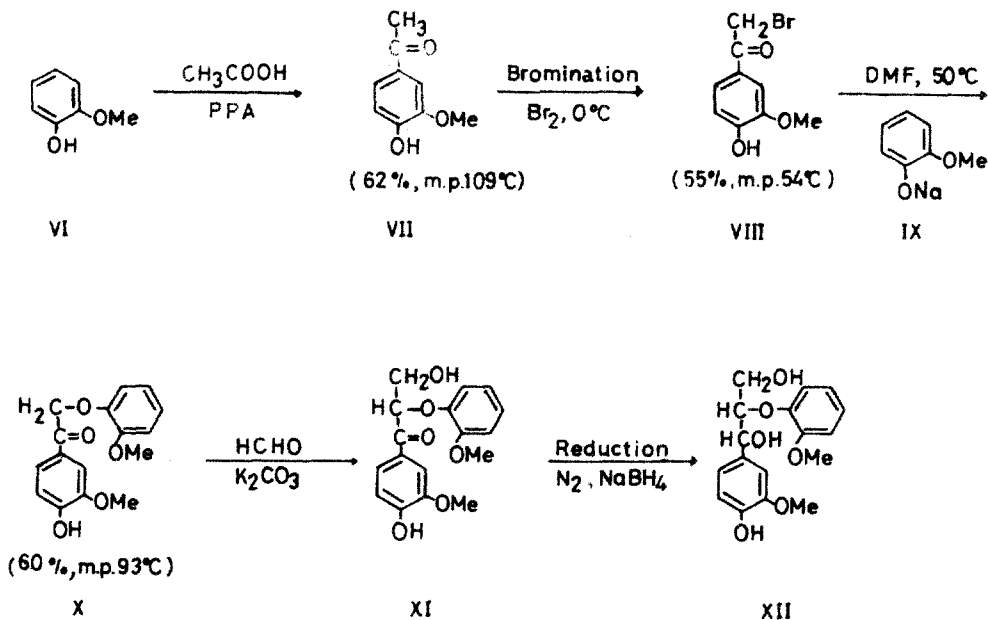


Fig. 2. Synthesis of ω-(2-methoxyphenoxy) Acetoguaiacone.

後 4N-鹽酸溶液과 에탄올 混液에 滴下한다.

0°C로 冷却시키고 물로 洗滌한 後 濾過하여 에탄올로 結晶시켰다. acetylferulic acid ethylester 로부터 5.7g이 生成되어 收率은 84%였다. (融點 118°C.)

2.1.2. Coniferyl alcohol

모든 實驗은 窒素氣流中에서 行하며 乾燥시킨 에스테르 400ml에 LiAlH₄ 2.5g을 懸탁시키고 이 懸탁액에 700ml의 에테르와 상기 에틸에스테르의 混液을 -15°C에서 滴下하고, 실온에서 12時間 放置시킨 後 濾過하여 黃色結晶을 얻는다. 이 때 未反應에스테르 化合物은 에테르로 洗滌한다.

反應生成物中의 리튬염을 分解시키기 위해 에테르, 蒸流水와 ammonium carbonate monohydrate의 溶液에 상기 黃色結晶을 少量씩 添加하였다. 에테르로 抽出하고 35~55°C의 石油에테르를 結晶溶媒로 添加하고 냉장고에 放置하여 2.3g의 coniferyl alcohol 結晶을 얻었다. (收率 38%, 融點 74°C)

2.2. ω-(2-Methoxyphenoxy)-acetoguaiacone의 合成⁹⁾

2.2.1. ω-Bromoacetoguaiacone

Guaiacol과 酢酸을 混合하여 PPA中에 加熱하여 에탄올로 再結晶시켜 生成된 acetoguaiacone 10g을 無水에테르 150ml와 無水디옥산 150ml의 混液에 溶解시켜 브롬 9.6g을 氷冷下에 매우 서서히 滴下시키며 격렬하게 攪拌하였다.

反應溫度는 20°C를 넘지 않게 注意하며 時間의 경과에 따라 反應液을 展開시킨 TLC를 UV lamp로 檢出 同定하여 反應終了를 確認한 後 反應液에 300ml의 에테르를 加한 후 100ml의 氷冷水를 加하여 분액 깔대기로 상층을 分취하여 整製하지 않은 狀態로 다음 合成에 利用하였다.

2.2.2. ω-(2-Methoxyphenoxy)-acetoguaiacone

無水에탄올과 금속나트륨의 混液에 guaiacol을 滴下 反應시켜 生成된 guaiacol의 나트륨을 無水 DMF에 溶解시킨 sodium guaiacolate 78ml에 ω-bromoacetoguaiacone 13g과 無水 DMF 70ml의 混液을 50°C에서 攪拌시키면서 서서히 滴下시킨다.

滴下가 끝나면 反應液을 氷冷水中에 注入하고 10% -HCl을 加해 PH를 3으로 調整하여 클로로포름 抽出을 行한 후 Na₂SO₄로 脫水시키고 減壓下에 溶媒를 除去한다. DMF 除去에는 xylene을 加해서 公비시키는 것이 좋으며 남은 시럽은 管 크로마토그래피로 分離精製하여 벤젠으로 再結晶시켜 9.8g의 ω-

(2-methoxyphenoxy)-acetoguaiacone이 生成되었다. (收率 64%, 融點 93°C.)

2.3. Dehydrodiisoeugenol의 合成¹²⁾

市販用 isoeugenol 12.5g을 95% 에탄올 115ml와 蒸流水 25ml에 溶解시킨 후 FeCl₃ 水溶液(17.5g/50ml)을 加한 후 30分間 실온에서 攪拌後 5°C에 放置하면 結晶이 生成된다. 이 結晶을 濾過後 45% 에탄올로 洗淨하고 少量의 에탄올로 再結晶시켜 16.8g의 結晶이 生成되었다. (收率 68%, 融點 133°C.)

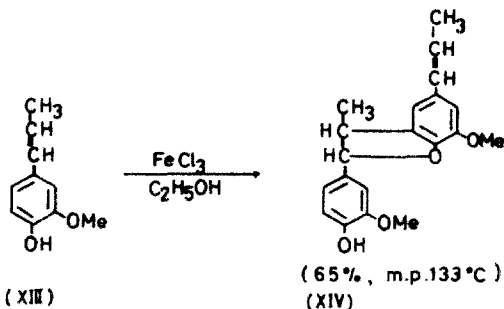


Fig. 3. Synthesis of dehydrodiisoeugenol.

3. 鹽素化 方法

모델 化合物의 鹽素化는 Gierer⁷⁾의 方法을 改善하여 實施하였다.

10mM을 可能な 少量의 永酢酸에 溶解시킨 후 물에 과량의 鹽素(50-100mM)를 添加하고 격렬하게 攪拌하며 실온에서 反應시킨 후 과량의 鹽素는 溶液에 窒素를 通過시켜 除去한다. 물을 添加하고 反應混合物를 클로로포름으로 抽出한 후 클로로포름중의 酸을 除去하기 위해 물로 洗淨한다. Na₂SO₄로 乾燥시킨 후 濃縮시켜 收率을 計算하였다.

精製는 Silica gel G60이 도포되어 있는 市販用 TLC板에 展開시켜 자외선 램프 下에서 원하는 物質을 긁어 모아서 에탄올이나 클로로포름과 Hexan의 混液에 溶解시킨 후 濾過하여 再結晶시켰다.

4. 結果 및 考察

Coniferyl alcohol(V)은 融點 81°C의 市販用 vanillin(I)을 出發物質로 하여 無水酢酸으로 아세틸화시켜 融點 75°C의 acetyl-vanillin(II)을 合成하였다. 合成化合物(II)을 pyridine의 觸媒下에 malonic acid

diethyl ester를 KOH로加水分解시켜生成된 비늘모양의結晶인 malonic acid monoethyl ester(III)와反應시켜 Rf값 0.5인 acetylferulic acid ethyl ester(VI)를合成하였다. 融點은 118°C였으며赤外線吸收스펙트럼에서 1710cm⁻¹에서 에스테르의 카르보닐基의伸縮振動이 나타나 에스테르化合物임을알수있었고核磁器共鳴스펙트럼에서는 δ: 1.35(t, 3H, -CO₂-CH₂-CH₃), 2.3(s, 3H, COCH₃), 4.38(d, 2H, -CO₂-CH₂-CH₃), 6.46(d, H, Ar-CH=CH^α), 7.05(s, 3H, Ar-3H), 7.64(d, H, Ar-CH=CH^β)와 같이 나타나 1.35ppm과 4.38ppm에 ethyl 基에由來하는 chemical shift가 나타나므로合成化合物임을同定할 수 있었다.

化合物(IV)을窒素氣流下에서 LiAlH₄로還元시켜 4-hydroxy-3-methoxycinnamic alcohol 構造인 conferyl alcohol(V)을合成했다.

Tiemann¹⁷⁾이發表한 것과 같이 conferyl alcohol은 쉽게結晶이 생기지 않았으며, scratching을 하거나 seed를 써도냉장고안에서 7일이 지나야結晶이 생기는 경우도 있었다. 또한 conferyl alcohol은合成 과정에서黃色의 라튬化合物를形成했는데 이러한鹽은 ammonium sulfate 水溶液을使用해서分解시키면分離되는 경우도 있었다. conferyl alcohol은 대기 중에서不安定하여放置해 두면 서서히分解되므로密封後냉장하여야 한다.

融點은 74°C였으며赤外線吸收스펙트럼에서 3200~3500cm⁻¹에 페놀성水酸基와 알콜성水酸基의吸收가 나타나고 있으며, 2900cm⁻¹前後는 OCH₃와 C=H의吸收帶이며, 1700cm⁻¹에 에스테르의 C=O로 인한伸縮振動이 없어져還元된 것을確認할 수있었고, 그림 4의核磁器共鳴스펙트럼에서는 δ: 2.05(s, H, γ-OH), 3.86(s, 3H, -OCH₃), 4.27(d, 2H, γ-CH₂), 6.22(m, H, β-CH), 6.51(d, H, α-CH), 6.9(s, 3H, Ar-3H)로 나타나 構造決定을確認하였다.

ω-(2-methoxyphenoxy)-acetoguaiacone(X)은市販用 guaiacol을出發物質로 하여合成하였다.

guaiacol(XI)과酢酸의混液에 PPA를添加하여 3-methoxy acetophenone의構造를 갖는融點 109°C의 acetoguaiacone(XII)를合成한 후永冷攪拌下에브롬을反應시켜 ω-bromoacetoguaiacone(VIII)을合成하였으며赤外線吸收스펙트럼에서指紋領域인 600 cm⁻¹에서特徵적인 c-Br의吸收가 나타나브롬化된 것을確認하였으며, 또한核磁器共鳴스펙트럼에서는一般的으로 CH₃의 3H signal은 2.6ppm에 나타나지만브롬化시킨化合物은브롬의 inductive effect에依해서 CH₂의 2H가低磁場쪽으로移動하여 4.6ppm에서吸收가 나타나 역시브롬化된 것을同定할 수 있었다.

Hosoya가⁸⁾ 지적했듯이브롬化는 많은失敗를 거

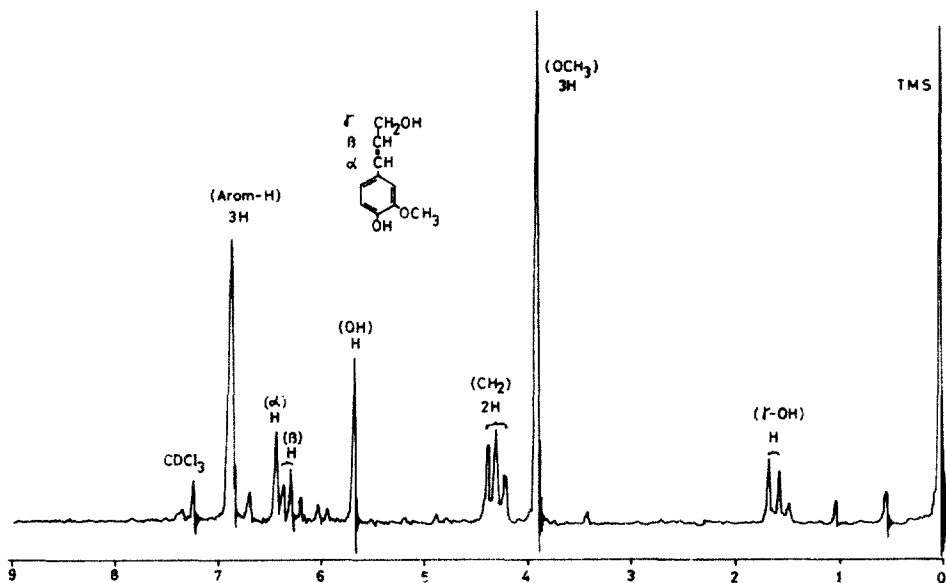


Fig. 4. NMR Spectrum of Conferyl Alcohol.

습한 후에 成功하였는데, 브롬 滴下時 溫度는 絶대 유지되어야 하며, 특히 브롬의 滴下는 압력평판에 毛細管을 附着하여 매우 서서히 反應시켜야 하며, 물로 洗淨하는 것은 HBr과 같은 副産物을 除去하기 위해 여러번 反復하는 것이 좋다.

反應終了時 TLC測定을 한 結果 未反應의 出發物質의 Rf값은 0.48이고 反應生成物은 0.57이었다.

反應溫度가 너무 높아지면가 혹은 브롬의 量이 많고 滴下速度가 빠르면 Rf값이 0.07인 dibrom 化合物이 生成되었다.

化合物(VIII)을 sodium guaiacolate와 反應시켜 管 크로마토그래피를 使用하여 融點 93°C의 ω -(2-methoxyphenoxy)-acetoguaiacone(X)을 合成하였으며, 赤外線 吸收 스펙트럼 結果 3000, 2950, 2900 cm^{-1} 에서 OCH_3 의 알칸 및 β 位 CH_2 의 吸收 1680 cm^{-1} 에서 β 位 Ketone의 伸縮吸收帶, 1600과 1500 cm^{-1} 에서 벤젠核의 吸收帶가 브롬화 시킨 것보다 강하게 나타났으며, 그림 5의 核磁器 共鳴 스펙트럼에서 δ : 3.8(s, 3H, OCH_3), 3.9(s, 3H, OCH_3), 5.2, 6.6, 6.8, 7.5, 7.6(m, 7H, Ar-7H)을 나타내 構造決

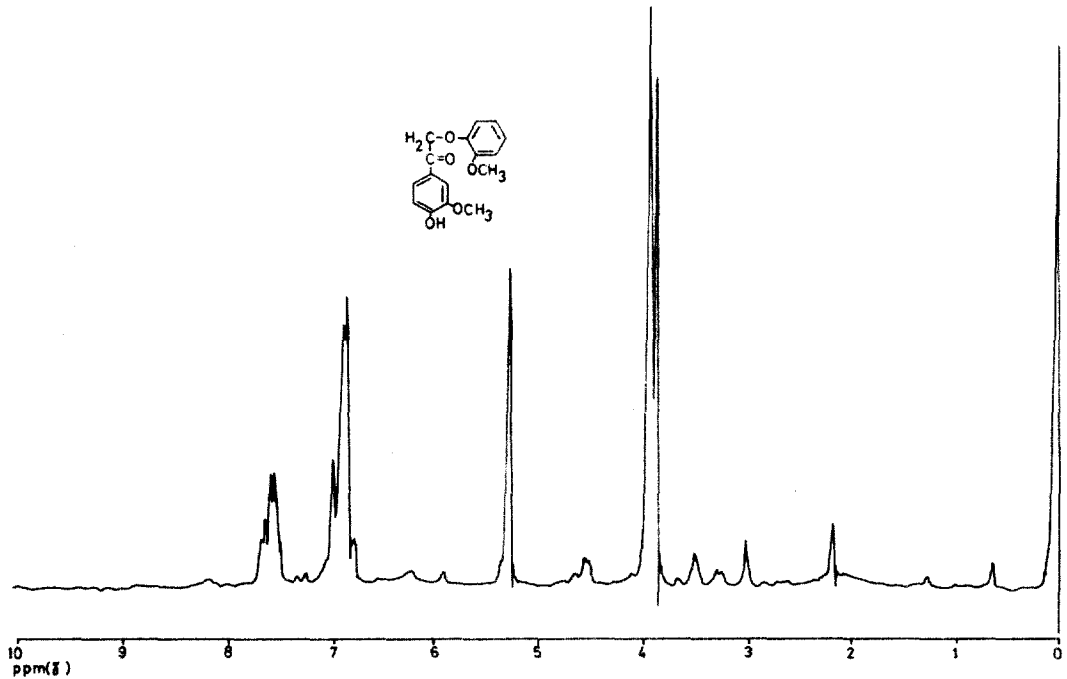


Fig. 5. H-NMR Spectrum of ω -(2-Methoxyphenoxy)-Acetoguaiacone.

定을 確認하였다.

Dehydrodiisoeugenol(XIII)은 isoeugenol(XII)을에 탄을중에서 염화제 2 철의 水溶液을 加해 合成하였다. 融點은 133°C로 赤外線 吸收 스펙트럼 結果 2800 cm^{-1} 에서 OCH_3 와 알칸의 C-H를 나타냈으며, 그림 6의 核磁器 共鳴 스펙트럼에서 δ : 1.5(d, 3H, γ - OCH_3), 1.9(d, 3H, γ' - OCH_3), 5.6(s, H, OH), 6.2 (d, H, β' -CH), 6.4(s, H, α' -CH), 6.8(t, 5H, Ar-5H)을 나타내 化合物의 構造를 確認하였다.

上記와 같이 合成된 리그닌 모델化合物인 coniferyl alcohol, ω -(2-methoxyphenoxy)-acetoguaiacone, dehydrodiisoeugenol을 鹽素化시켜 生成된 鹽素化

化合物의 標品을 얻기 위해 guaiacol과 vanillin 으로 부터 Knutinen^{9, 10}과 Raiford 方法¹⁵에 의해 合成 하였다.

Guaiacol을 鹽素化시킨 結果 表 1과 같이 monochloroguaiacol, dichloroguaiacol, trichloroguaiacol 이 生成되었다. 따라서 벤젠核에 1~3개의 鹽素가 付 加될 수 있다고 생각되어 다른 리그닌 모델化合物에서도 類似한 反應이 기대되므로 coniferyl alcohol 을 鹽素處理한 結果 表 2와 같은 5-chloroferulic acid, 5-chlorovanillin, 5-chloroguaiacol, 4, 5-dichloroguaiacol, vanillin, glycolic acid 가 檢出되었다. 여기에서 5-chloroferulic acid와 4, 5-dichlorogu-

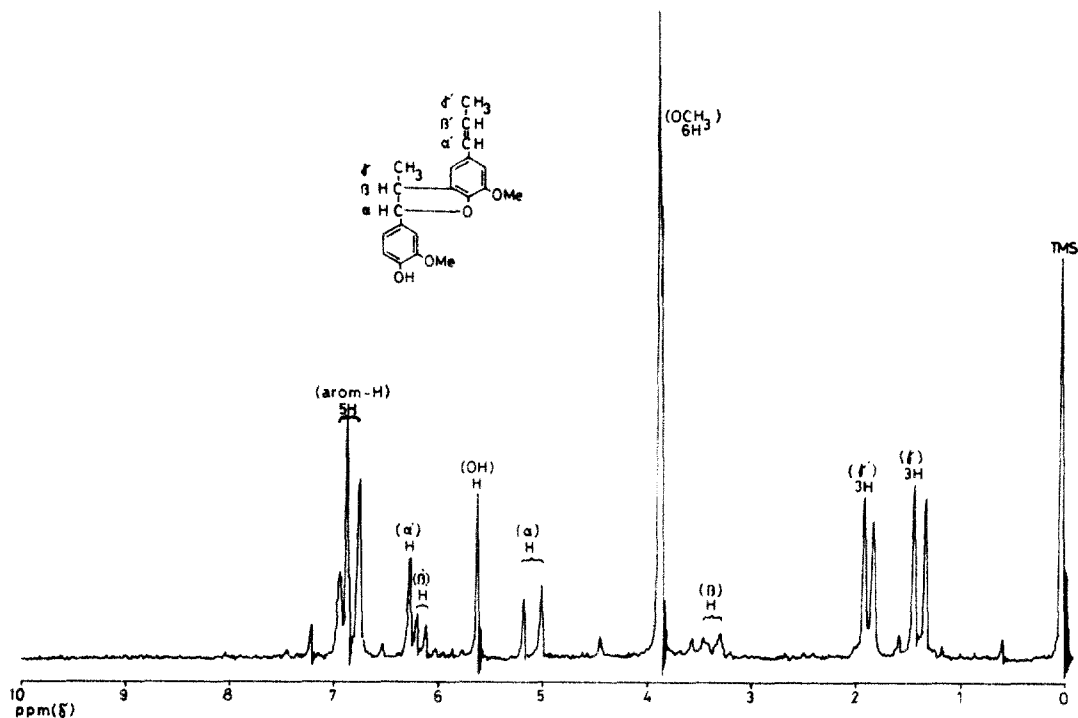


Fig. 6. NMR Spectrum of Dehydrodiisoeugenol.

Table 1. Rf Values of Reaction Mixture Compounds from Gualacol

Compounds	Rf ₁	Rf ₂	Rf ₃
5-Chloguaiacol	0.38	0.60	0.47
4.5-Dichloguaiacol	0.41	0.57	0.45
4.6-Dichloguaiacol	0.42	0.60	0.50
4.5.6-Trichloguaiacol	0.44	0.58	0.45

TLC Plates With a Silica Gel Type 60

Developing Solvents :

- 1) Dichloromethane-Chloroform(9 : 1)
- 2) Dichloromethane-Benzene-Methanol(6 : 3 : 1)
- 3) Benzene-Acetone-Acetic Acid(8 : 1.5 : 0.5).

aiacol은 spot의 크기와 濃度로 보아 他化合物보다 反應速度가 빠르게 나타났다. 또한 vanillin과 glycolic acid는 가장 적은 양으로 檢出되어 本 鹽素化條件에서는 쉽게 酸化되지 않음을 알 수 있었다.

ω -(2-methoxyphenoxy)-acetoguaiacone의 경우는 얇은 막 크로마토그래피로 分離한 結果 表 3과 같이 Rf값을 갖는 化合物이 檢出되었다. 벤젠核 1位에 親電子反應으로 1-chloroguaiacol과 glycolaldehyde-(4, 1-dichloroguaiacyl)-ether의 化合物의 生成을 기대할 수 있었는데 本 實驗의 얇은막 크로마토

Table 2. The Rf Values of Reaction Mixture Compounds from Coniferyl Alcohol

Compounds	Rf ₁	Rf ₂
5-Chloroferulic Acid	0.75	0.63
5-Chlorovanillin	0.81	0.64
4-Chloroguaiacol	0.80	0.58
4.5-Dichloroguaiacol	0.82	0.60
Vanillin	0.53	0.55
Glycolic Acid	0.76	0.58

TLC Plates With a Silica Gel Type 60

Developing Solvents :

- 1) Cyclohexane-Ethyl Acetate(6 : 4)
- 2) Toluene-Ethyl Formate-Formic Acid(5 : 4 : 1).

그러므로 同定할 수 없었으나 이것은 미량의 生成物이 他化合物의 spot와 중부되어 檢出되지 않은 것으로 생각된다. 또한 4, 5-dichloroguaiacol의 Rf값은 cyclohexane : ethyl acetate(6 : 4)에서 0.81, toluene : ethyl formate : formic acid (5 : 4 : 1)에서 0.66으로서 전자의 展開溶媒에서는 4-chloroguaiacol의 Rf값과 類似하며 후자의 展開溶媒에서는 5-6-dichloroacetoguaiacone과 類似한 Rf값을 나타내고 있다.

이상과 같이 TLC로 同定을 行하였으나 추후 gas

Table 3. The Rf Values of Reaction Mixture Compounds from β -0-4

Compounds	Rf ₁	Rf ₂
5-Chloroacetoguaiacone	0.64	0.62
6-Chloroacetoguaiacone	0.69	0.63
Acetoguaiacone	0.50	0.47
Vanillin	0.53	0.55
5,6-Dichloroacetoguaiacone	0.74	0.67
4-Chloroguaiacol	0.80	0.58
Starting Material	0.37	0.42

TLC Plates With a Silica Gel Type 60

Developing Solvents :

- 1) Cyclohexane-Ethyl Acetate(6 : 4)
- 2) Toluene-Ethyl Formate-Formic Acid
(5 : 4 : 1).

chromatograph로 再確認 되는 것이 바람직 하다고 생각된다.

5. 結 論

本實驗은 펄프 표백廢液中에 含有되어 水공해의 原因이 되는 鹽素化 化合物을 調査하기 위한 方法의 일환으로 몇 가지 모델化合物을 合成한 후, 이들 化合物을 다시 酸溶液中에서 鹽素化 處理하여 反應生成物을 同定하였다. 即, vanillin을 出發物質로 하여 2단계를 거쳐 融點 74°C의 coniferyl alcohol (收率 38%)을 合成하였으며, guaiacol을 出發物質로 하여 3단계를 거쳐 β -0-4 構造인 融點 93°C의 ω -(2-methoxyphenoxy)-acetoguaiacone(收率 64%)을 合成하였고, isoeugenol을 出發物質로 하여 融點 133°C의 dehydrodiisoeugenol(收率 68%)을 合成하였다. 以後 上記 모델化合物을 酸鹽素 溶液으로 鹽素化시켜 TLC로 同定하였다. 即 coniferyl alcohol의 경우는 벤젠핵의 4-, 5-, 4, 5- 위치가 각각 鹽素로 置換된 化合物이 檢出되었고, β -0-4 構造의 경우는 벤젠핵의 1-위에 親電子反應으로 1-chloroguaiacol과 glycoaldehyde-(1,4-dichloroguaiacyl)-ether의 生成을 기대하였으나 本實驗에서는 檢出되지 않았고 4-, 5-, 6-, 5, 6- 위치에 각각 鹽素가 置換된 化合物이 同定되었다.

引 用 文 獻

1. Braddon, S. A. and C. W. Dence. 1968. Structure and Reactivity of Chlorolignin I. Alkaline Hydrolysis of Chlorine-substituted Lignin Model

Compounds. Tappi 51(6):249-256.

2. Dence, C. W. 1963 In "The Bleaching of Pulp". Monograph No. 27 (W.H. Rapson), New York. : 40-50.
3. _____ . 1971. In "Lignins." John Wiley & Sons, Inc. (K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig), New York.: 373-404.
4. Dence, C. W. and K. Sarkanen. 1960. A Proposed Mechanism for the Acidic Chlorination of Softwood Lignin. Tappi 43(1): 87-96.
5. Freudenberg, K. und H. H. Hubner. 1952. Oxyzimalkohole und ihre Dehydrierungspolymerisate. Chem. Ber. 85:1181-1191.
6. Gierer, J. and H. Huber. 1964. The Reaction of Lignin during Bleaching. Part I. Chlorination of Model Compounds of the β -Aryl Ether Type. Acta Chem. Scand. 18:1237-1243.
7. Gierer, J. and L. Sundholm. 1971. The Reaction of Lignin during Bleaching. Part II. The Cleavage of Aryl Alkyl Ether Linkages and the Behavior of Structural Elements of the β -Aryl Ether and Pinoresinol Types during Bleaching with Aqueous Solutions of Chlorine. Svensk Papperstid. 74:345-351.
8. Hosoya, S., K. Kanaza and J. Nakano. 1980. Synthesis of Guaiacylglycerol- β -guaiacyl Ether. Mokuzai Gakkaishi 26:118.
9. Knuutinen, J. and J. Paasivirta. 1980. Thin-layer Chromatography of Chlorinated Guaiacols. J. Chromatogr. 194:55-61.
10. Knuutinen, J. and J. Tarhanen. 1981. Thin-layer Chromatography of Chlorinated Guaiacols. *ibid.* 207:154-158.
11. Kraft, F. 1969. In "Pulp and Paper Manufacture. Vol. I. The Pulping of Wood" McGRAW-HILL Book Co. (R. G. MACDANALD and J. N. FRANKLIN), New York.: 637-642.
12. Leopold, B. 1950. Aromatic Keto- and Hydroxy-polyethers as Lignin Models. III. Acta Chem. Scand. 4:1523-1537.
13. LORAS, V. 1980. In "Pulp and Paper". John Wiley & Sons, Inc. (J. P. Casey), New York. : 670-671.
14. Pearl, I. A. 1967. In "The Chemistry of Lignin".

- Marcel Dekker, Inc., New York, :175-184.
15. Raiford, L. C. and J. G. Lichty. 1930. The Chlorine Derivatives of Vanillin and Some of Their Reactions. Ber. 52:4576-4586.
 16. Shimada, K. 1977. Organic Compounds on Kraft Bleaching Spent Liquor. Part II. Alkaline Cupric Oxide Oxidation of Red Pine Chlorinated Oxylignin. Mokuzai Gakkaishi 23(5):243-248.
 17. Tiemann, F. 1978. Zur Kenntniss der Glieder der Protocatechuireihe. Ber. 11:659.
 18. Van Buren, J. B. and C. W. Dence. 1967. Identification and Estimation of Primary Products from the Reactions of Chlorine with Lignin Model Compounds. Tappi 50(11): 553-560.