

리그닌 화학구조 모델의 역사적 고찰^{1*}

황 병 호²

Historical Consideration of Lignin Models for Native Lignin Structure^{1*}

Byung-Ho Hwang²

ABSTRACT

The word of lignin is derived from the Latin word "ligum" meaning wood. Lignin is complex polymer consisting of coniferyl alcohol, sinapyl alcohol and *p*-coumaryl alcohol unit and has an amorphous, three dimensional network structure which is hard to be hydrolyzed by acid. Lignin is found in the cell wall of plants lignified. The mode of polymerization of these alcohols in the cell wall lead to a heterogeneous branched and cross-linked polymer in which phenyl propane units are linked by carbon-carbon and carbon-oxygen bonds. This polymerization of precursors, *p*-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol and sinapyl alcohol to lignin is formed by enzymic dehydrolyzation. The reaction is initiated by an electron transfer which results in the formation of resonance-stabilized phenoxy radical. The combination of these radicals produces a variety of dimers, trimers and oligomers and so on.

Lignin research has been divided into basic and practical application field. The basic studies contains biosynthesis, chemical structure, distribution in the cell wall and reactivity by reductants, oxidants and organic solvents. The application research will be approached the reaction of lignin in various pulp making involving pulp bleaching and its effect on pulp qualities. Lignin also will be studied for the production of fine chemicals, polymer products and the conservation into an energy source like petroleum oil because the amount of lignin produced in pulp making process is more than 51,000,000 tons per year in the world.

Both basic and application research must lay emphasis on the development for the utilization of lignin and the pulping process. But these researches can not be completed without understanding lignin structure containing functional groups.

Therefore, this paper was focused on the review of lignin formulation which has been studied

1. 접수 2004년 5월 10일 Received on May 10, 2004.

2. 강원대학교 산림과학대학 임산공학과 College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea.

* 본 총설은 화진케이디케이(주)의 2004년도 연구지원에 의하여 수행된 것임.

since 1948 in chronological order. This review was based on monomers, dimers, trimers and tetramers of phenyl propane unit structures which were isolated and identified by different methods from various wood.

서 론

리그닌은 탄수화물 다음으로 다량 존재하는 천연 고분자화합물이다. 이 리그닌은 초본류에 15-20%, 활엽수 재에 20-25%, 그리고 침엽수재에 20-30%정도 함유되어 있는 매우 중요한 유기자원 중의 하나이다. 리그닌은 라틴어로 목재를 의미하는 「Lignum」에서 유래하였으며 산에 의하여 가수분해 하기 어려운 고분자 무정형 물질로서 주로 목질화한 식물의 세포막상에 존재하는 페놀성 물질을 말한다. 이는 서로 교착되어 분해 곤란한 강력한 결합을 하고 있으며 그 결합 양식도 다양하다. 화학적으로는 phenylpropane(C₆-C₃) 단위가 탄소-탄소, 또는 에테르결합 등으로 축합된 복잡한 phenol성 물질로서 메톡실(methoxyl)기를 반드시 함유하고 있는 천연 고분자 물질로 설명할 수 있고, 생화학적으로는 식물 조직 내에 있어서 3종의 일차 전구물질(primary precursors)인 *trans*-coniferyl, *trans*-sinapyl과 *trans*-*p*-coumaryl alcohol 등이 효소 탈수중합(dehydropolymerization) 되어 생성된 망상의 천연 중합 물질로 이해되고 있다^(36,37).

이러한 리그닌의 연구는 우선, 리그닌의 각종 관능기 및 원소분석, 화학구조 해명, 반응성 및 분해성 조사 등의 기초적인 것과 목재화학공업과 관련하여 펄프의 증해 및 표백 등에 관한 리그닌의 거동, 폐액으로부터의 각종 유용한 화학약품 제조, 농축연료 등 에너지화로의 변환 등이 응용적인 것이라 하겠다. 특히 환경오염과 관련한 펄프 공정중의 폐액 처리 문제는 현재 중요한 문제 중의 하나이며 이 펄프 산업 폐액 중의 리그닌은 전 세계에 연간 5,100만 톤 이상으로 추산되고 있다. 이러한 막대한

탄소자원을 유용하게 이용 개발하기 위해서는 우선 그 기초적 연구와 응용적 연구가 시급하다고 생각된다. 그 기초적 연구로서 각종 단리법을 통하여 많은 연구자들이 1, 2, 3, 4량체 물질을 수십 종 단리 동정하여 보고한 바 있다^(7,10). 이러한 시점에서 본 조사 연구에서는 리그닌의 기초적 연구로서 약 56년전부터 연구되어온 리그닌의 화학구조 모델에 관하여 연구자들이 발표한 연대순⁽³²⁾으로 고찰하여 논하고자 한다.

리그닌 화학구조 모델의 역사

리그닌에 관한 구조모델 들이 수년 동안 제안되어 왔으며 Pearl 에 의해 상세하게 조사되었다⁽³²⁾. 그 후에도 리그닌을 수년 동안 연구되어 왔지만 그것의 실질적인 구조는 지난 30년까지에는 상세하게 나타나지 않았었다. 그 후 유기기기 분석 수단의 발전과 진보에 힘입어 Erdtman, Adler, Brauns, Freudenberg, Forss, Ludwig, Nimz, Sakakibara, Glasser 등의 연구자들에 의하여 리그닌 화학 구조모델들이 제안 되었는데 발표 연대순으로 고찰하기로 한다.

1. Brauns 의 첫 번째 리그닌 구조모델

1948년에 Brauns⁽⁴⁾는 Freudenberg^(12,14)의 초기 연구와 Brauns 천연 가문비나무 리그닌에 존재하는 작용기에 대한 자신의 연구에 기초해서 리그닌의 구조모델을 제안했었다. 그림 1의 구조는 분자량이 840인 5개의 phenylpropane 그룹으로 이루어진 리그닌의 골격단위를 보여 주고 있다.

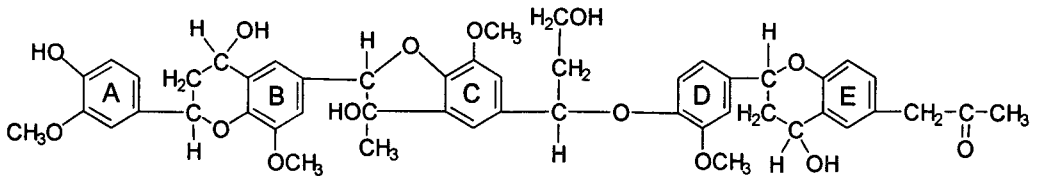


그림 1. Brauns의 최초의 리그닌 구조모델(1948년).

이 구조는 단위 C와 D 사이의 단순한 ether 결합, 단위 B와 C 사이의 furan환, 단위 A와 B 그리고 D와 E 사이의 pyran환을 보여주고 있다. 이 구조는 4개의 methoxyl 기들, 한 개의 페놀성기, 3개의 여러 형태의 다른 수산기들 그리고 마지막으로 카르보닐기를 포함하고 있다. 리그닌에 대한 이 구조모델은 1948에 알려져 있던 지식들과 일치 하고 있다. 이러한 형태의 구조모델은 대부분의 리그닌 화학자들에게 용인되어지고 있으나 작용기들, 측쇄배열(configurations), 그리고 설펜화(sulfonation), 산화(oxidation), 알코올분해(alcoholysis)와 같은 중요한 화학반응들과 관련된 각각의 실험 결과들을 수용하여 약간 수정되어진다.

2. Erdtman의 리그닌 구조모델

이러한 수정은 1949년 Erdtman에 의해서 행해졌다⁽⁶⁾. 근본적으로 Freudenberg의 연구들에 기초해서 Erdtman은 리그닌의 알려진 특징들을 설명하기위하여 그림 2의 구조를 제안했다.

그는 강한 알칼리가 단위 D와 E 그리고 단위 E와 F사이의 ether 결합과 단위 A와 B, B와 C 그리고 C와 D 사이의 oxygen ring을 깨뜨릴 수 있다고 강조했다. 이어지는 methylation과 permanganate 산화는 D, E, F로부터 veratric

acid를 A, B, C로부터 isohemipinic acid를 생성시킨다. 더욱이 단위 D, E, F는 Freudenberg가 발견한 것처럼 alkaline nitrobenzene 산화에 의해서 vanillin이 산출되어진다. 그러나 1949년에도 Erdtman은 이 구조모델이 목재에서 리그닌의 설펜화시에 관찰된 실험결과를 설명할 수 있으리라는 것을 의심했다. Freudenberg의 가설에 따르면 리그닌의 설펜화는 단위 A와 B 그리고 B와 C사이의 coumaran ring에서 일어나며 이때 새로운 페놀성기들이 단위 A와 B에 형성되고 설펜산이 단위 B와 C에 연결되어있는 α -carbon 원자에 형성된다. 설펜화에서 페놀성기들이 형성되지 않는다는 것이 Freudenberg의 후기 연구들에 의해서 증명되어졌기 때문에 Erdtman은 리그닌 구조모델에서 benzyl alcohol 그룹들이 리그닌의 설펜화 반응을 더 잘 설명할 수 있다고 제안했다.

3. Adler의 첫번째 리그닌 구조모델

리그닌 구조모델에 있어서의 첫 번째 중요한 획기적인 진전은 1956에 있었는데 이때 Adler는 리그닌에 대한 그의 생각을 여러 형태로 연결된 7가지의 구조 요소들(structural elements)을 배치함으로써 설명을 했다. 그의 생각은 모델화합물들과 가문비나무 milled wood lignin

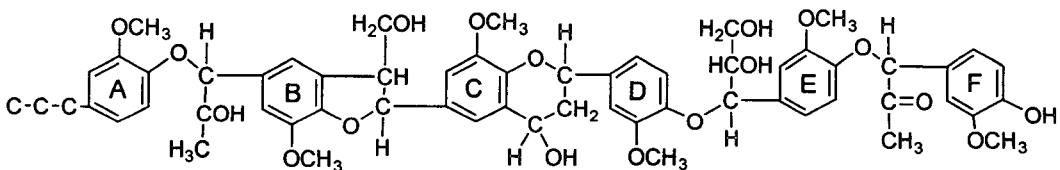


그림 2. Erdtman의 리그닌 구조모델 (1949년).

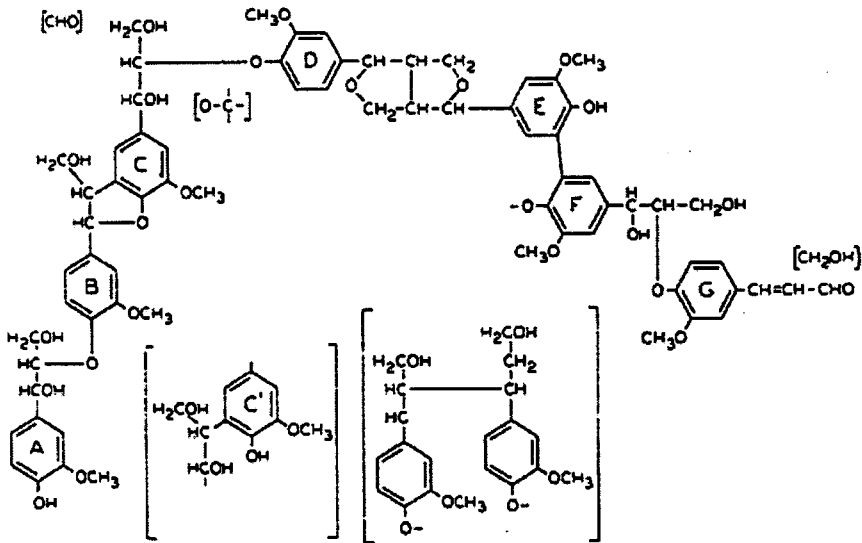


그림 3. Adler의 최초의 리그닌 구조모델(1956년).

(MWL)을 이용한 그의 광범위한 실험과, 다른 실험실들에서의 coniferyl alcohol의 탈수소중합에 기초를 두고 있다^(1,2). Adler의 구조모델은 그림 3에 나타내었다. 몇 가지의 단량체들(A, C, F)은 guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether 구조를 보여주며 다른 것들은 phenylcoumaran(B to C) 또는 이에 상응하는 개환 구조(B to C) 또는 pinoresinol 구조(D to E)를 보여준다. 여기저기에서(E to F) biphenyl link는 이러한 형식의 linkage에서 번갈아 나타난다. 거의 모든 경우 때 3번째 guaiacyl 핵은 페놀성 형태(type)이며 benzyl alcohol성기 또는 benzyl alkyl ether들은 설포화과 알킬화(alkylation)와 같은 전형적인 리그닌 반응들이 일어나는 위치를 나타내고 있다. 이러한 사슬(chain)은 coniferyl alcohol이나 coniferaldehyde 기로 끝이 나는데 이들은 나중에 리그닌의 phloroglucinol 또는 aniline정색반응(color reaction)에 관여한다.

그러나 색도자료(colorimetric)와 분광광도 자료(spectrophotometric data)는 MWL에서 약 35개의 phenylpropane 단량체들 중 이러한 그룹은 단지 1개만이 존재함을 보여주고 있다. Freudenberg에 의해서 발견된 DHP의 구조모델에 있어서의 중간체(intermediates)와 같은 이량

화된 또는 중합된 coniferyl alcohol 말단기(end groups)는 포화되지 않은 말단기(unsaturated end groups)로 치환할 수도 있는데, 이들 포화되지 않은 말단기는 이러한 형태의 둘 이상의 polymeric chain들을 함께 연결하고 있다. Cross-linking은 또한 aryl- β -alkyl 또는 dialkyl ether 결합들에 의해서 일어날 수도 있다. 소량의 coniferaldehyde 기에 비해, MWL에서 methoxyl당 약 0.2개의 carbonyl 기가 존재한다는 것은 포화된 측쇄들에서 carbonyl 기들의 존재를 필요로 하나 이들의 위치는 분명하게 확인되지 않았다. Adler는 그림 3의 구조모델은 올바른 의미에서 structural formula일 수가 없다는 점을 강조하면서, 이 구조모델은 차라리 아주 큰 물체들은 잘 구분할 수 있으나 상세한 부분들은 잘 구분할 수 없는 일종의 안개 낀 날의 풍경과 같다고 했다. 그는 이에 더해 리그닌은 더 이상 “이 세상에서 알 수 없는 것(terra incognita)”으로 분류될 필요가 없다고 강조했다⁽¹⁾.

4. Brauns의 1960년 리그닌 구조모델

1960년에 Brauns은 Adler의 초기 구조모델과 거의 같고 그 당시의 대부분의 특성들을 만족시

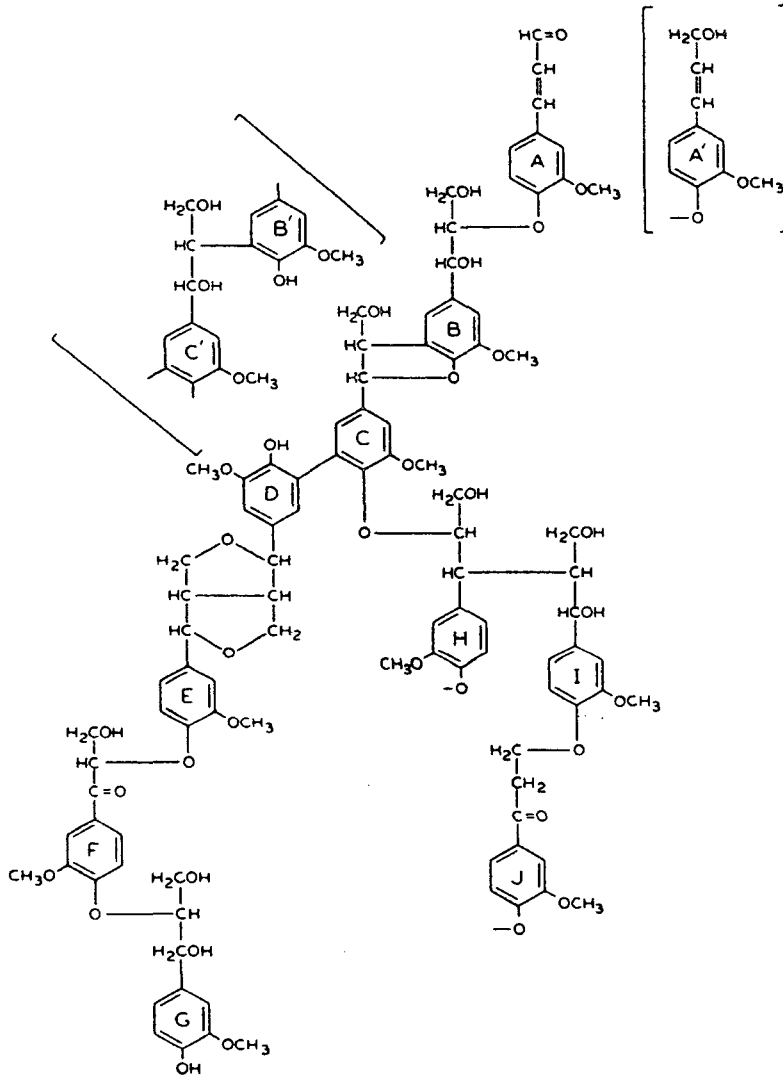


그림 4. Brauns의 리그닌 구조모델(1960년).

키는 리그닌의 구조모델을 발표했다⁽⁵⁾. 이어서 Brauns⁽⁶⁾는 이 구조모델을 기초로 해서 설펜화 반응을 설명하였다. 이 구조모델, 그림 4에서 단위요소 A는 리그닌의 정색반응에 원인이 되는 coniferaldehyde 기를 포함하고 있다. A부분은 coniferyl alcohol 기 A'에 의해서 대체 될 수 있다고 하였다. 단위 A와 B는 arylglycerol-β-aryl ether 결합을 형성하고 B와 C는 coumaran 고리를 형성하는데 이 coumaran 고리는 또한 B'와

C'사이에서의와 같이 이것의 개환형으로 나타나기도 한다. 이 coumaran 고리 또는 이와 관련된 개환 구조는 C의 측쇄의 β 탄소원자와 B의 benzene 고리의 탄소 원자 5와의 사이에서 탄소-탄소 결합을 형성한다. 단위 C와 D는 benzene 환의 탄소원자 5에서 biphenyl 결합을 통해서 연결되어지며 D와 E는 pinoresinol 구조를 형성한다. 단위 E와 F는 F에 carbonyl 기를 포함하고 있는 산화된 arylglycerol-β-aryl ether 결합에 의

해서 연결되어져 있으며 F와 G는 정상적인 guaiacylglycerol- β -aryl ether 결합에 의해서 연결되어져 있다. 단위 C와 H는 arylpropanediol- β -aryl ether 결합에 의해서 연결되어져 있으며 H와 I는 α , β 탄소결합에 의해서 연결되어져 있다. 끝으로 단위 I와 J는 carbonyl을 포함하고 있는 arylpropanol grouping의 γ -aryl ether에 의해서 연결되어져 있다(γ -O-4결합)⁽²⁸⁾. 이 마지막 구조단위는 리그닌선폰산의 알칼리 가수분해에서 formaldehyde와 acetovanillone의 형성을 설명하고 있다. 이 formulation에서 특정한 결합들을 포함하고 있는 Brauns의 주장은 모델물질을 이용해서 얻어진 결과들인데 더 자세히 말한다면 coniferyl alcohol의 효소탈수반응에 의해서 얻어진 결과들이다. 온화하고 조절가능한 반응을 통해서 이량체 또는 올리고화합물들을 분리하기는 했지만 이러한 결합들의 존재에 대한 직접적인 증거는 보여주지 못했다고 Brauns는 강조하고 있다. 리그닌의 구조는 알려져 있는 것과 상당히 다르며 리그닌에서 phenylpropane 단량체들 사이의 결합들의 본질은 여전히 알지 못한다고 설명하고 있다.

Brauns는 DHP 실험들로부터 얻어진 목재 내에 존재하는 리그닌에 대한 정보들을 가지고 해석을 하는 것은 옳지 않다고 경고하고 있다. 모든 것은 아니지만 셀룰로오스, 전분, 단백질 그리고 지방과 같이 대부분의 심하게 중합된 천연물들은 정렬된 형식(orderly pattern)으로 만들어져 있기 때문에 사람들은 리그닌도 정렬된 구조를 가지고 있을 것이라고 가정하기도 한다고 주장한 바 있다.

그러나 리그닌 분자가 이들 사이에 제안된 여러 종류의 dimeric building 단위들과 여러 형태의 결합들을 포함하고 있다면, 그리고 리그닌이 *in vitro*에서 추측된 것과 같은 방식으로 식물 내에서 합성이 된다면(첫번째 단계에서 coniferyl alcohol은 효소탈수반응에 의해 여러 가지 공명구조로 되어 다양한 이량체화합물들을 형성할 수 있는 radical 형태의 구조가 되

어 축합된다. 그런데 이 이량체화합물들은 다시 여러 가지 mesomer들의 형태로 반응할 수 있는 여러 개의 radical들을 형성하면서 효소의 도움을 받건 받지 않건 간에 서로 서로 또는 본래의 mesomeric 형태와 함께 축합한다), 이때 리그닌은 정렬된 형식(orderly pattern)에 따라 만들어진다고는 믿을 수가 없다. 그러나 식물은 *in vitro*로는 흉내 낼 수 없는 정렬된 구조(orderly structure)를 가지는 리그닌을 만들어낼 수 있는 다른 방법과 수단을 가지고 있을 수 있다고 Brauns는 강조했다.

이와 관련하여 몇 년 앞서 Freudenberg가 가문비나무 리그닌을 가지고 주장한 DHP의 특성을 주장하면서, 리그닌이 phenylpropane 유도체가 적당한 중합반응에 의해서 형성이 되는지 또는 리그닌 분자들에 어느 정도의 질서가 있는지 없는지에 대한 질문에 답을 할 수는 없다고 Erdtman⁽⁸⁾은 주장했다. 첫 번째 생각을 지지하는 증거가 있기는 하나 탈수소반응 가설이 받아들여진다고 할지라도, 이것은 리그닌이 완전히 불규칙해야만 한다는 것을 의미 하지는 않는다. 일차 radical들은 여러 위치에서 반응성이 분명히 다른데 이것은 약간의 질서를 야기 시킬 수 있다. 목재 내에서 리그닌의 형성이 조 효소의 제조 또는 다른 탈수소화 약품에 의해서 정렬된 formulation을 만들 수 있다고 생각하는 것은 지나치게 간단하게 본 것이라고 Erdtman은 주장했다.

5. Adler의 1961년 리그닌 구조모델

Adler의 구조모델⁽¹⁾은 그림 4가 나온 후 5년 동안, 모델화합물, MWL 그리고 coniferyl alcohol의 탈수소중합반응을 이용해서 단량체들 사이에 존재하는 작용기와 결합들에 관한 많은 훌륭한 자료들이 여러 실험실들로부터 얻어졌다. 이 새로운 정보들을 설명하기 위해서, 1961년 Adler⁽³⁾는 그림 5에 있는 다른 formulation을 제안했다. 그림 5와 그림 3을 비교해 보면 Adler

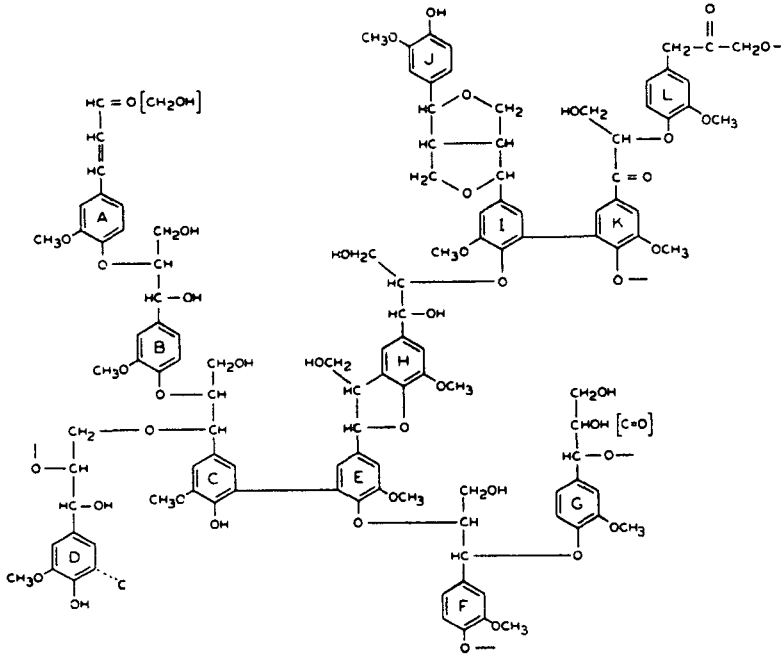


그림 5. Adler의 리그닌 구조모델(1961년).

의 “약간 안개 낀 날의 경치”는 안개가 걷혔을 때 상당히 많이 변했으며, 그의 1961년 구조모델은 현재의 Mercator projection이 17세기의 탐험가의 해도(explorer's chart)와 유사한 것처럼 그의 1956 구조모델 (그의 1956년 구조모델은 리그닌을 terra incognita에서 삭제 시켰다)과 유사하다. Alder의 구조모델은 12개의 phenylpropane 단위를 가지고 있다. 가문비나무 MWL 리그닌에서 약 반의 phenylpropane 단위들은 탄소-탄소결합에 의해서 서로 서로 연결되어 있으며 나머지 반은 ether bridge들에 의해서 연결되어 있다고 Adler는 주장했다. 어떤 경우에는 한 가지 이상의 결합이 개개의 단위들을 연결하고 있다.

더욱이 그가 표시한 각 기들의 비율은 근사치라고 말했다. 그림 5의 구조모델은 단위들 B와 A, C와 B, F와 E, 그리고 H와 I 사이에 guaiacylglycerol-β-ether 결합을 포함하고 있다. 유사한 β-aryl ether 결합은 K와 L 사이에서도 관측되지만 이 경우에 α-탄소원자는 carbonyl 기의 일부분이다. 단지 한 개의 phenylpropane

결합만이 단위 E와 H 사이의 구조모델에서 나타나는데 Adler는 MWL에서 이와 같은 단위들의 존재에 대해서 언급을 했음에도 불구하고 그는 이와 관계된 개환형을 보여주지 못했다. 두 개의 방향족환들에서 5개의 탄소원자들을 연결하고 있는 biphenyl 기는 단위들 C와 E 그리고 I와 K 사이에 존재하며 pinoresinol 결합은 단위 I와 J 사이에서 발견된다. 두 가지 형태의 guaiacylglycerol alkyl ether 결합은 단위들 C와 D의 결합으로 설명되어진다. 단위 C에 있어서 이 결합은 guaiacylglycerol-α-aryl ether이며, 단위 D에 있어서 이 결합은 guaiacylglycerol-γ-alkyl ether 이다. F와 G 사이에는 guaiacylglycerol-α-aryl ether 결합이 존재한다. 이 구조는 A에서 coniferyl alcohol 단위들과 함께 하나의 coniferaldehyde grouping을 포함하고 있다. β-Carbonyl 기는 L에 존재하며, β-carbonyl은 G에 공급 되어진다. K 단위는 propane 측쇄에 α-carbonyl을 포함하고 있다. 이 구조모델에서는 다른 사슬들과의 결합은 β-ether 결합과 5- 탄소 결합을 통해서 D에 제공되어진다. F와 K에서

aryl ether 결합들이 만들어지며, G와 L에서 결합은 각각 α -ether와 γ -ether coupling을 통해서 만들어진다.

6. Freudenberg의 1961년 리그닌 구조모델

리그닌에 대한 현재의 모든 구조모델은 Freudenberg와 그의 연구진들의 실험결과와 결론들에 많은 기초를 두고 있음에도 불구하고, 리그닌 구조모델에 대한 그의 첫 번째 시도는 Freudenberg가 그림 6의 구조모델을 제안했을 때인 1961년이 되어서야 시작되었다⁽¹⁶⁾. 이 구조모델은 다음에 기술된 것처럼 이전에 강조된 Freudenberg의 이론을 확장시켜 놓은 것이다^(14,15).

즉 Freudenberg의 연구에서는 목재내의 목질화 과정은 *in vitro*상에서도 대단히 유사하게 만들어질 수 있다. 불용성 리그닌은 대기의 산

소가 존재할 경우 온도가 20°C이고 pH 6 일때 물 안에서 coniferyl alcohol과 laccase의 작용에 의해서 형성이 된다. Butanol에 녹는 저분자량의 구분과 액상의 아세톤에 녹지 않는 고분자량의 구분으로 분리한 후, 침엽수재로부터 준비된 것과 같은 분자량이 6,000-10,000인 리그닌을 얻어냈다. 이 둘이 같은지 같지 않은지를 상세하게 조사한 후에, 목재의 리그닌과 *in vitro*에서 형성된 리그닌 사이에 차이가 없다는 결론이 내려졌다. 그러므로 리그닌을 *in vitro* 상에서 합성하면서 확인된 중간체들은 또한 천연 리그닌의 시금석들으로써 간주되어질 수도 있다. 이러한 시금석들의 도움을 통해서 리그닌이 어떤식으로 조성되어져 있는지를 유추하고 고분자가 어떤 식으로 커져 가는지를 밝혀 낼 수 있게 되었다.

그러므로 Freudenberg는 그림 6에 있는 개개의 building 단위를 조합하는 기초로서

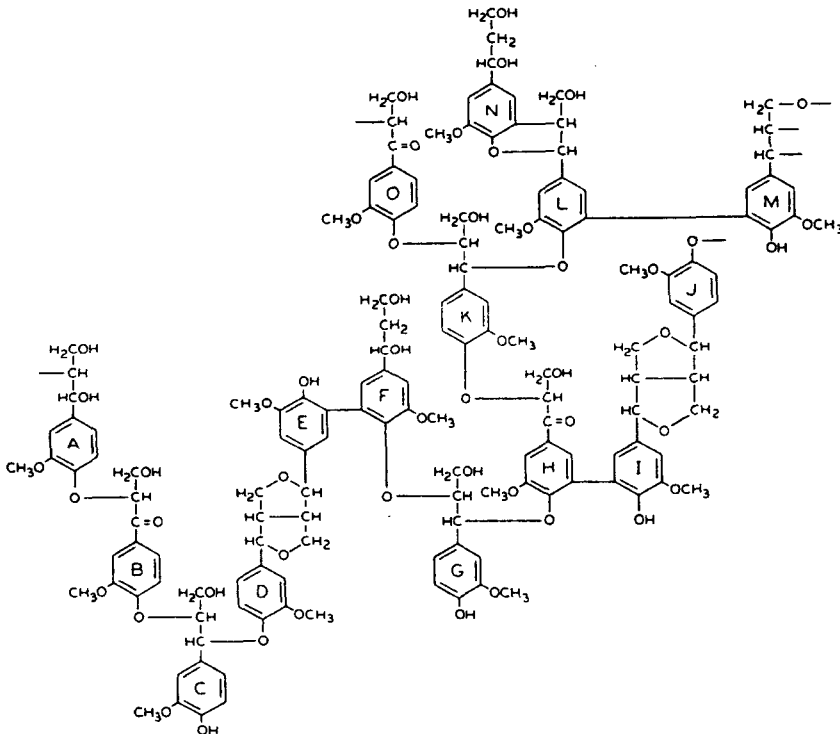


그림 6. Freudenberg의 리그닌 구조모델(1961년).

coniferyl alcohol의 중단된 탈수소반응을 통해서 얻어진 중간물을 가지고 행한 그의 실험에서 밝혀진 성장경로를 사용했다. 이 구조모델은 다른 실험실들에서 화학적이고 광학적인 방법들에 의해서 얻어진 수산기의 수와 형태, 5위에서의 축합들의 수, ether 결합들, keto와 aldehyde 기들, 치환되지 않은 guaiacyl 기들 등의 수와 형태에 적합하도록 조정 되어졌다. Freudenberg는 모델화합물 연구의 결과들을 거대분자들로 재해석하는 것에는 어려움이 있으나 이 구조모델을 첫 번째 시도로서는 만족한다고 했으며 새로운 자료가 나올 경우 수정이 필요하다고 말했다.

Freudenberg의 구조모델, 그림 6은 15개의 guaiacyl propane 단위로 이루어져 있다. 이러한 형태의 결합은 근본적으로 Adler에 의해 제안된, 그림 5에 의해서 언급된 것들과 같기는 하지만, 페닐프로판 단위의 조합, 배열과 수는 상당히 다르다.

7. Freudenberg의 1962년 리그닌 구조모델

1년도 안되어서 Freudenberg⁽¹⁷⁾는 그의 첫 번째 초안, 그림 6을 수정하여 새로운 결과들을 조합(incorporate)한 그림 7과 같은 도안을 만들어 냈다. Freudenberg는 이러한 형태로 리그닌을 설명하는 것은 불완전하다고 말했다. 가문비나무 MWL과 탈수소중합물들은 분자량이 8,000이므로 40개 이상의 phenylpropane 단위로 이루어져 있다고 그는 말했다. 가문비나무에 있는 리그닌과 충분히 탈수소화된 합성 리그닌은 더 큰 분자량을 가지고 있으므로 단지 15개의 단위들을 가지는 구조모델로서는 이러한 모든 가능한 결합형태를 포함 시킨다는 것은 불가능하다. 더욱이 여러 중간체가 여전히 정의되지 않은 형태로 에워싸여져 있는 이들 중간체들은 합성과 분석방법을 이용한 연구를 통해서는 완전하게 설명되지 못했다. 그러므로 그림 7과 같은 시험적인 구조는 단지 현재의 지식에 기초를 둔 대략적인 것이며

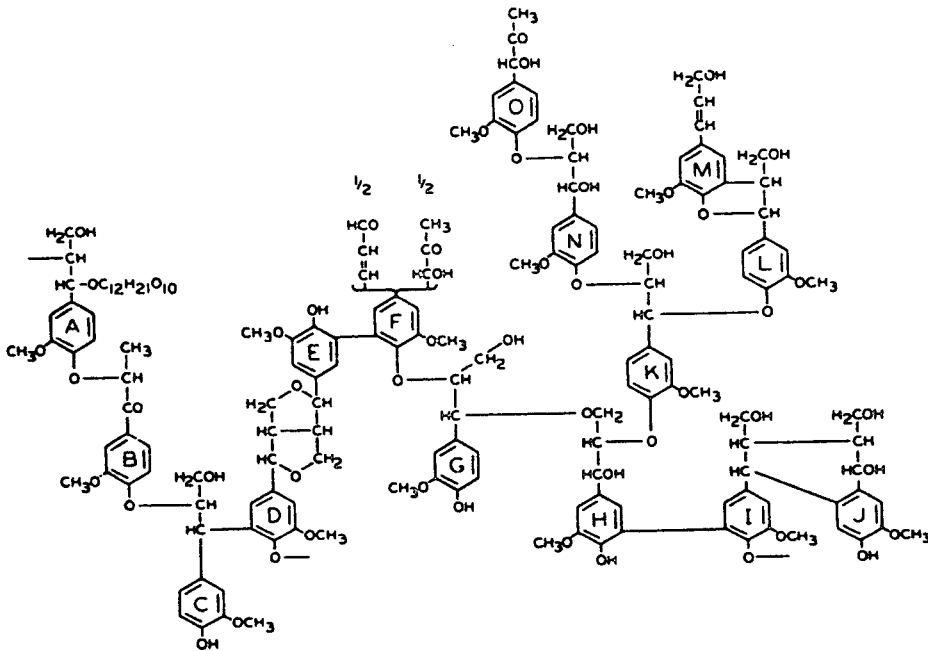


그림 7. Freudenberg의 리그닌 구조모델(1962년).

나중에 나오게 될 통합체는 새로운 자료들과 적용 시키기 위해서 하나하나 이용되어야만 한다. 그림 6과 같이 그림 7의 구조모델은 여전히 단지 한 단계에 불과하다.

Freudenberg는 그의 구조모델을 어떻게 만들었는지를 토론하면서 그의 구조모델에 포함된 모든 형태들에 대해 상세하게 논리적으로 설명을 했다. 그러므로 단위 A는 2분의 1개의 quinone methide 중간체와 다당류로부터 형성되어졌다. 단위 A의 페놀성수소를 잃어버린 후에 단위 A의 aryloxy radical은 β -치환된 coniferyl alcohol로 변화 되고 allylic 재배열(rearrangement) 한다. 단위 B가 단위 B의 aryloxy radical로 탈수소화 된 후 단위 C가 구조단위에 첨가 되어진다. Quinone methide와 단위 D 사이에 있는 결합은 앞에서 언급된 diphenylmethane의 재배열을 포함한다. 또한 단위 C에 있는 quinone methide는 탈수소화된 단위 D의 탄소 원자 5위와 직접 반응할 수도 있다. 단위 D의 페놀기는 측쇄와 에테르화된다. 단위 D와 E 결합물은 pinoresinol 분자에 속하는데, pinoresinol 분자는 단위 E의 탄소 5위와 단위 F와 결합하여 biphenyl 구조를 이룬다.

단위 F에 있는 측쇄는 반(half)은 cinnamic aldehyde와 반은 ketol로 나타낸다. 단위 E와 F를 연결하는 biphenyl 결합의 구조는 E의 페놀성 수산기와 F의 ether 기를 *trans* 배열을 가진다고 추측함으로써 설명되어 질 수 있다 (Freudenberg는 특히 모델 화합물들을 가지고 *cis*와 *trans* *o,o'*-dihydroxybiphenyl들 사이에 존재할 수 있는 차이를 설명했다). 단위 A에서 E 그리고 F에서 O까지 뒤엎힌 구조들은 정상적인 free rotation을 방해한다. 그리고 이것이 A로부터 F까지의 사슬을 완성하며, 단위 O에서 시작하는 구조모델은 계속 검토되어야 한다.

O에 있는 cinnamyl alcohol기는 재배열과 산화를 거치는 것을 빼고는 단위 O와 N단위는 모두 β -O-4 물질로 된다. 단위 N에서 phenolic

hydrogen을 제거한 후 단위 N은 β -radical과 결합하는데, 이 radical은 먼저 단위 K처럼 quinone methide를 형성하며, 다른 페놀기는 L과 M의 형태로 quinone methide에 첨가되어져 있다. 단위 M에 있는 5번 위치의 탄소와 단위 L의 측쇄가 결합하여 축합되어진다. 단위 K는 자신의 페놀성수소를 잃어버리며 단위 H처럼 radical에 첨가되는데, 이 radical은 초기에 3개의 수산기들을 주면서 물에 첨가 된다. 그때 biphenyl 결합의 구조모델은 그다음에 단위들 I와 J로 이루어진 구조와 유사하게 cyclolignan에 연결된다. 이것은 H에서 O의 oligomer의 구조모델을 설명해준다.

A-F 구조와 H-O 구조는 다음과 같이 결합한다. 단위 F는 직접적인 탈수소 또는 radical transfer에 의해서 자신의 페놀성수소를 잃어버리며, 이로 인해 형성된 aryloxy radical은 현재 quinone methide의 형태로 존재하면서 단위 G를 형성하는 β -radical과 결합된다. 이 quinone methide는 단위 H의 일급수산기와 결합(α -o-v)해서 단위 A에서 O까지의 전체 사슬을 완성한다. 그러므로 이와 같이 크고 길게 조합된 리그닌이 β -radical의 두 가지 역할에 의해서 어떻게 함께 결합되어지는 보여준다. C와 K의 단위는 비슷한 기능을 가지고 있다. 단위 K가 측쇄와 측쇄가 연결하는 것과 같이 단위 D, H 그리고 L에서도 나타난다. 단위 C와 D사이에 있는 결합과 단위 F와 O에 존재하는 β -carbonyl기들이 가지는 측쇄들의 결합은 가상적인 것이지만, 단위들 사이에 존재하는 모든 다른 형태의 결합과 여러 가지 변형된 형태의 coniferyl 단량체의 실험 결과들을 통해서 얻어진 것이다. 그러나 Freudenberg는 구성하는 단위들의 순서와 이들의 상대적인 양은 임의적인 것이라고 강조하며, 이 구조모델의 조성은 완전히 coniferyl 단위들과 $C_9H_7O_2(H_2O)_{0.37}(OCH_3)$ 들을 완전하게 구성한 이상적인 리그닌에 기초를 둔 것이다.

Coniferyl alcohol, $C_9H_9O_2(OCH_3)$ 과 비교해보면 이 인공적인 리그닌은 두 원자들이 수소

를 잃어버렸으며 0.37분자의 물을 얻고 있다. Freudenberg⁽¹⁸⁾는 수치 분석들을 평균해서 가문비나무 리그닌의 원소의 조성이 $C_9H_{7.25}O_2(H_2O)_{0.4}(OCH_3)_{0.92}$ 라고 말했다. 그림 7의 것과 같이 단지 15개 단위들을 포함하는 구조에서 2.1개 단위의 *p*-coumaryl alcohol과 0.9개 단위의 sinapyl alcohol은 12개 단위들의 coniferyl alcohol과 결합되어진다. 이 중합체의 조성은 $C_9H_{7.08}O_2(H_2O)_{0.37}(OCH_3)_{0.92}$ 이며 가문비나무 리그닌의 구조와 잘 일치한다.

8. Freudenberg의 1964년 리그닌 구조모델

많은 “lignols”을 coniferyl alcohol의 적하방법에 의한 탈수소중합물로부터 단리하고 그리고 리그닌 구조모델에 *p*-coumaryl alcohol과

sinapyl alcohol 단위들의 필요성을 인식하면서, 리그닌을 조성하는 새로운 formula scheme을 보여주기 위해서 목화 중에 일어나는 중간체의 형태에 관련된 자료와 이 poly(lignol)을 형성하는 과정에 관련된 자료들이 충분히 모아졌다고 Freudenberg는 1964년에 믿고 구조모델을 제안하였다⁽²⁰⁾. 그는 여전히 새로운 formulation은 리그닌의 정확한 구조를 재연하려는 임시적인 도안이라고 생각했다. 그의 새로운 구조모델은 그림 8에 그려져 있다.

이것은 14.5개 단위들의 coniferyl alcohol, 2.5개 단위들의 *p*-coumaryl alcohol 그리고 1개의 synapyl alcohol로부터 유도된 구조들을 조합한 것이다.

Freudenberg는 18개의 단위들만으로는 리그닌에서 나타나는 모든 형태의 결합과 구조적

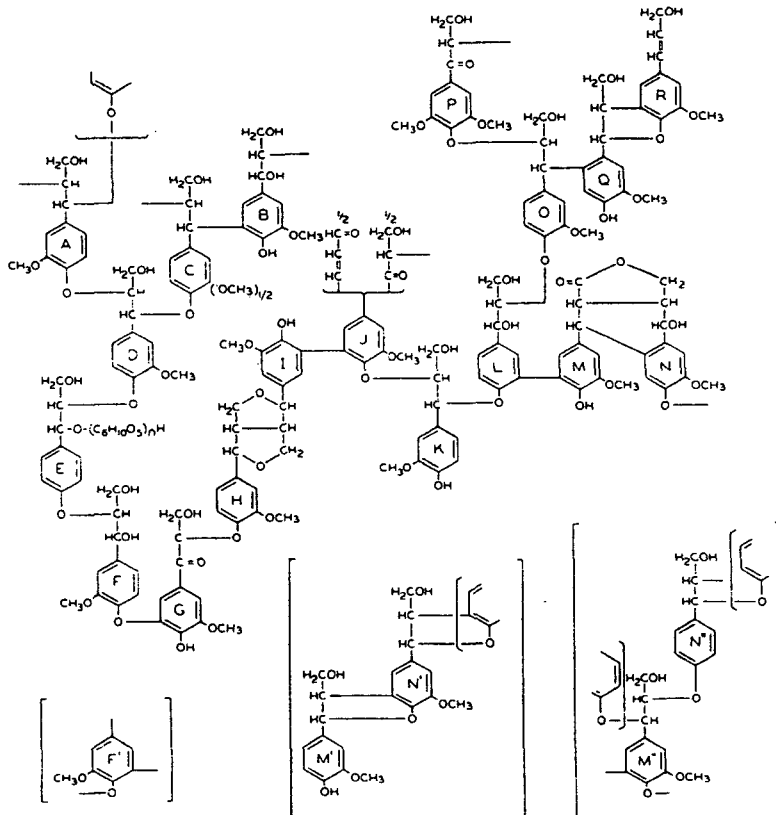


그림 8. Freudenberg의 리그닌 구조모델(1964년).

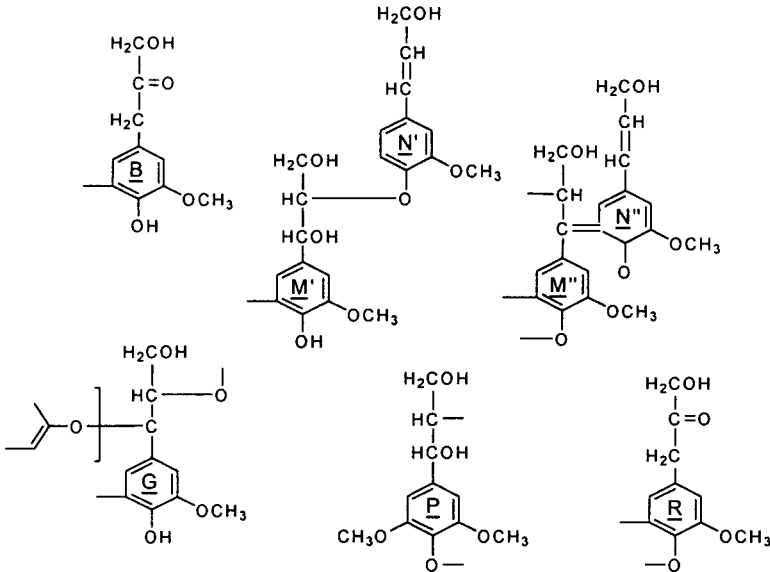


그림 9. Freudenberg의 수정된 리그닌 구조모델(1964년).

인 변이들을 다 할 수 없다고 주장했다. 따라서 여러 가지 중요성이 적은 다른 부분적인 구조들이 주 구조모델에 포함되어야 한다고 하였다. 이러한 것들이 그림 8에 포함되어져 있다. Freudenberg는 그가 자연에서 거대분자가 커져가는 방식으로 이 새로운 구조모델을 한 단위씩 조합했다. 그러므로 그는 모든 가장 중요한 자료를 포함하여 천연 리그닌의 여러 특성들을 상세하게 재생한 계통적 구조를 만들어서 다른 특성들을 예측할 수 있도록 했다. Freudenberg는 탈수소화된 *p*-coumaryl alcohol의 quinone methide radical들이 단위 C, E 그리고 L에 있는 coniferyl alcohol의 위치에 존재한다는 것을 제외하고는 그림 8의 구조모델을 그가 그림 7을 조합한 방식으로 다시 조합했다.

이에 더해서 단위 P는 sinapyl alcohol로부터 유도되었다. 다른 변화들은 더 새로운 분석 자료와 합쳐져지게 하기 위해서 만들어졌다. 그림 9의 계통적 구조는 임시적인 도안이라고 했던 Freudenberg의 생각은 옳은 것으로 증명되었다. 몇 달도 안 되어서 Freudenberg와 Harkin^(19,20)은 새롭게 특징 지워진 형태의 carbonyl 기

를 설명하고 또한 측쇄의 배열에 있어서 몇 부분을 바꾸기 위해서 이 구조를 수정했다. 그림 8의 수정은 그림 9에 첨가되어져 있다. 대부분의 변화들은 carbonyl기의 양적인 관계와 관련이 있다.

그러므로 그림 9의 단위 G의 변형과 함께 그림 9에 있는 단위 B의 β -carbonyl은 그림 8에 있는 단위 G의 α -carbonyl의 위치에 도입되었다. 유사하게 그림 9에 있는 단위 P의 수정과 함께 그림 9에 있는 단위 R의 β -carbonyl은 그림 8에 있는 단위 P의 α -carbonyl의 위치에 도입되었다. 저자들은 새로운 형태의 carbonyl이 충분히 특징 지워지지 않았기 때문에 carbonyl 기들은 그림 8의 구조에서 변화되어지지 않았다고 지적했다. 이제 새로운 형태의 carbonyl이 그림 9에 있는 grouping M''-N'', orthoquinone system으로 포함되어졌다. 이 새로운 수정은 α -carbonyl과 phenylcoumaran 구조에 있어서 상당히 큰 변화를 주고 있다.

9. Freudenberg의 1965년 리그닌 구조모델

1965년에 Freudenberg는 그림 9에서 최소의

수정된 부분들을 그림 8의 기본적인 scheme에서 다른 부분들을 조금씩 수정하여 그림 10의 구조모형을 가문비나무 리그닌의 구조모형로 제안했다⁽²¹⁾.

다시 Freudenberg는 이 구조모형을 리그닌 연구로부터 얻어진 분석 자료와 리그닌 생합성의 중간체들에 관한 자료들로부터 만들어졌다고 강조했다. 18개의 구조 단위를 포함하고 있는 이 구조모형은 자연적으로 나타나는 리그닌 모델이 생화학적으로 성장하는 방식으로 서로 결합되어져 있다. 이미 상세하게 설명된 그림 7의 그의 초기 조합방식으로 single 단위(단위 J)가 결합 되어져 있는 trilignol(단위 G to I)에 연결되어져 있는 hexalignol(단위 A to F)을 한 단계씩 조합할 경우 decalignol(단위 A to J)의 모형을 형성하게 된다고 Freudenberg는 설명했다.

다. 이 decalignol은 자신의 말단(terminal) 페놀성기에서 탈수소화 되어져서 aroxyl radical을 형성한다. Aroxyl radical은 quinone methide radical(단위 K)과 반응을 해서 terminal quinone methide 결합을 이루는데 이 결합은 단위들 L에서 R의 heptalignol과 같은 또 다른 하나의 형성된 polyignol에 첨가된다.

이것은 quinone methide 형태(단위 K)의 single 단위가 decalignol과 heptalignol을 결합시켜서 octadecalignol, 그림 10의 전체 구조모형을 만들어내는 방법을 설명해주고 있다.

작거나 중간 크기의 조합구조는 quinone methide radical들에 의해서 결합되어져서 더 큰 완전체를 형성하는 이러한 과정이 자연에서도 일어난다고 Freudenberg는 주장했다. 리그닌에 있는 각 단위들의 배열은 우연한 것인데,

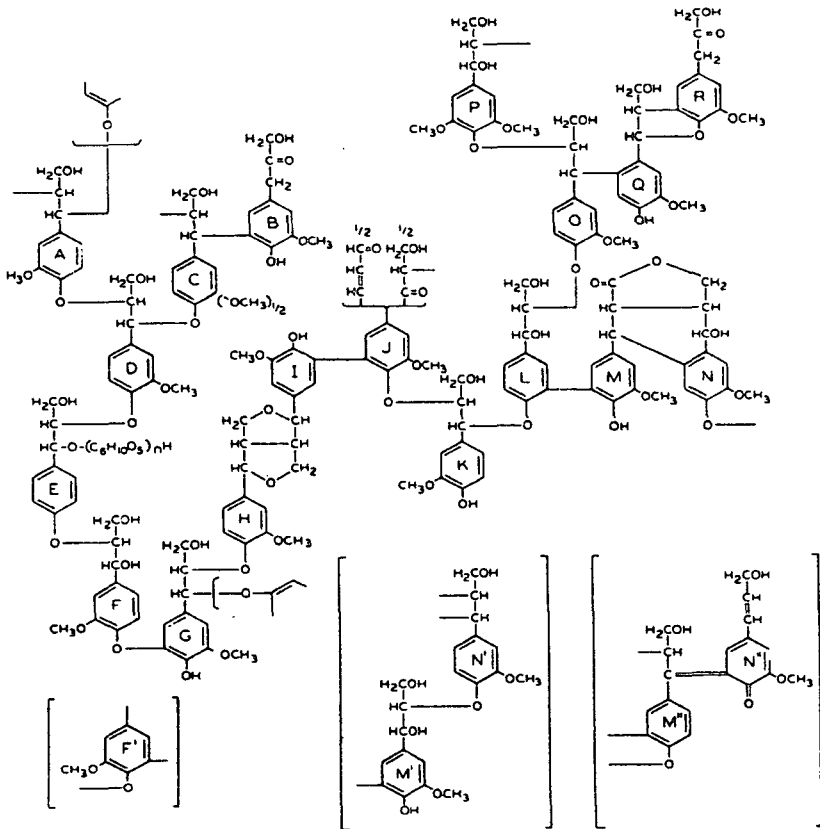


그림 10. Freudenberg의 리그닌 구조모형(1965년).

그 이유는 이들이 matrix에 있는 단백질과 같이 형성되어지지 않았기 때문이다. 효소들의 활동은 페놀성기들의 탈수소에 제한되어져 있으므로 입체적으로 특정적이지 않다. 이것은 모든 lignol들, 인공 리그닌, 천연 리그닌 그리고 리그닌 분해산물들이 광학적으로 불활성을 나타내는 사실을 설명하고 있다.

Freudenberg는 모델을 만드는데 있어서 중요한 역할을 하는 생물발생적 관점을 무시하고, 리그닌 화학으로부터 얻어진 여러 자료를 조합해서 그림 10의 리그닌 formulation 도안을 만들었다. 이 도안의 자료는 가문비나무 리그닌의 원소 조성, 수산기들의 수와 형태, 세 가지 기본적인 알코올들의 상대적인 비율들, carbonyl기의 양, 세 가지 가장 중요한 dilignol들, dehydrodiconiferyl alcohol, pinosresinol, guaiacylglycerol- β -coniferyl ether의 양, guaiacylglycerol- α -aryl ether들의 재배열에 의한 유사한 구조로의 축합 그리고 분해된 산들로부터 얻어진 몇 가지의 구조 요소들을 포함하고 있다. 이 그림을 만들때 이상적인 규모의 model로 인용된 모든 자료를 표현 할 수 있는 것이 가능하고, 분자의 한 끝으로부터 시작되었을 때 무작위도(degree of randomness)는 기대했던 것처럼 그렇게 크지는 않았다고 Freudenberg는 주장했다.

언급된 모든 자료를 그림 10의 구조모델에서 표현 할 수 있음을 발견한 것에 더해서 이 scheme은 이 formula를 조합하는 중에 포함되지 않은 리그닌에 관한 다량의 정보를 포함하고 있음을 Freudenberg는 발견했다. 다시 말해서 이러한 더 많은 자료를 아직은 입수할 수 없다 해도, 이 모델은 포함되지 않은 구조를 예측할 수 있다고 Freudenberg는 말했다. 이 말을 지지하기 위해서 Freudenberg는 몇 가지 예를 인용했다. 그러므로 그림 10에 있는 18개 단위들 중에서 단지 두개(단위 A와 D)만이 동일한 구조를 가지고 있다고 그는 말했다. Ether 결합들(methoxyl을 제외한 noncyclic결

합)은 단위 당 0.64개에 상응하는 11.5개 단위가 존재하며 cyclic ether linkage들에서 추가되는데 이것은 단위 당 0.17개에 상응한다. 0.64라는 값은 의도적으로 짜 맞추어진 것이 아니라 자동적으로 귀착 되어진 것이다. Schematic formula 역시 리그닌이 고분자화 되는 과정에서 oligolignol들(α -aryl ether들로서 바깥부분에서 연결된 것들)중의 일부분은 온화한 분해 반응(mild degradation reaction)에 의해서 다시 유리 된다고 제안하고 있는데 그 이유는 주요 부분들은 탄소-탄소결합 들에 의해서 축합되어져 있기 때문이다. 적은 양의 dehydrodiconiferyl alcohol, pinosresinol 그리고 guaiacylglycerol- β -coniferyl ether의 유도체는 가문비나무의 가수분해에 의해서 결정체로 단리 되어 졌다고 Freudenberg는 주장했다. 이때 산가수분해시 산은 피해야 되는데 그 이유는 산이 α -aryl ether의 측쇄에 있는 α 위의 탄소가 환(예, 단위 B와 C)의 5위의 탄소와 축합된 구조로의 선택적인 재배열을 야기 시키기 때문이다.

Freudenberg는 리그닌 화학에서 알려진 사실들을 가지고 그림 10의 구조모델을 좀더 상세하게 평가했다. 이 구조모델은 thioglycolic acid 그리고 황산과 반응할 수 있는 단위들의 수를 바르게 나타내고 있다. 동시에 구조모델에서 NaBH_4 로 처리하기 전 후에 0.5% HCl 20°C 처리시 메탄올의 량은 가문비나무 리그닌에서 알려진 메톡실기 양과 일치한다. 구조모델에 있는 biphenyl-type 결합들은 광학측정에 의해서 실험적으로 결정된 것들과 일치한다. Ethanolysis에서 Hibbert의 ketone들을 만들어낼 수 있는 모델에 존재하는 단위들은 실제 리그닌으로부터 얻어진 생성량을 충족시키기에 충분하고도 남는다. 이와 같은 것은 alkaline nitrobenzene 산화방법을 통해서 vanillin을 생성 할 수 있는 단위들에서도 마찬가지이다. 핵자기공명에 의해서 관측된 방향족 수소와 이와 유사한 수소(similar proton들)의 수(단위 당 2.5

개)는 도식적인 구조모델의 단위 당 2.7개와 아주 잘 일치한다. 실험적으로 측정된 측쇄에서의 지방족프로톤들의 수(단위 당 약 4)는 도식적인 구조에서 단위 당 3.8개와 일치 한다. 단위 B와 C 사이의 결합에 있어서 이와 같은 축합구조는(또는 결합구조) 쉽게 탈수소화되어서 단위 N"에서와 같이 리그닌의 carbonyl 함량을 부분적으로 설명할 수 있는 quinonoid 중간체 산물을 생성해 낸다. 그러므로 리그닌에 관해서 알려진 사실로부터 이 도식적인 구조를 충분히 설명할 수 있다고 Freudenberg는 주장했다. 그러나 단지 18개의 단위들을 포함하고 있고 리그닌 분자의 일부를 나타내고 있는 이 구조모델은 이것이 아무리 좋다고 해도 단지 유사한 것으로 간주되어야 한다고 그는 말했다. 이것은 몇 가지 다른 구조들이 이 주쇄에 더 포함되어질 수 있다는 것을 의미한다. 어떤 구조모델 중에는 보완과 수정이 필요 하지만 그림 10에 제안된 formulation은 진정한 리그닌 모델에 근접한 것이라고 그는 결론지었다.

10. Ludwig, Nist and McCarthy의 1964년 리그닌 구조모델

이미 알려져 있는 리그닌 모델 화합물과 아세틸화된 리그닌 유도체에 대한 핵자기공명 연구들을 기초로 해서, Ludwig et al.⁽³⁰⁾은 1964년에 침엽수 리그닌 분자의 한 부분으로서 그림 11의 구조모델을 제안했다.

이 구조모델은 기존 분석을 토대로 만들어진 것으로 초기 연구결과들과 일치한다고 그들은 지적했다. NMR 분석에 의해 만들어진 10개의 guaiacylpropane 단위들을 포함하고 있는 이 구조모델의 특징들은 다음과 같다 : (a) 약 3분의 1의 방향족환들은 단위 A, H 그리고 J에서와 같이 자유수산기들을 포함하고 있다, (b) 약 2분의 1의 방향족환들은 단위 B, E, H, I 그리고 J에서와 같이 축합되어져 있으며 단지 2개의 방향족 수소들이 결합되어져 있다 (c) guaiacylpropane

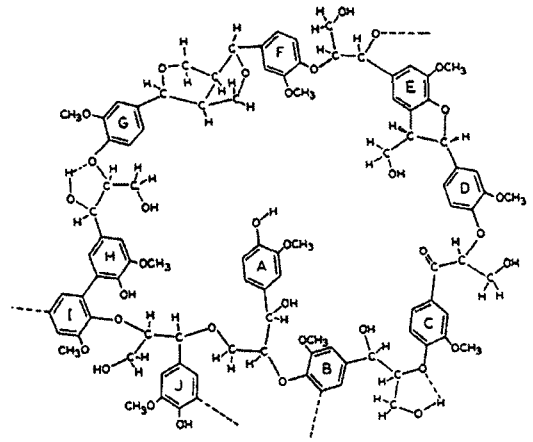


그림 11. Ludwig, Nist and McCarthy의 리그닌 구조모델 (1964년).

단위당 약 4개의 프로톤이 측쇄의 탄소원자와 결합 되어져 있다 (d) 10개의 phenylpropane 단위당 약 8개의 지방성 수산기들이 존재하며 이중 3개는 benzyl알코올의 수산기이다. 그림 11에 나타난 대규모의 cross-linking 또는 ring system들은 리그닌 분자에 존재하는 것과 같다고는 증명되지 않았으나, 어느 정도 정확한 구조의 존재는 NMR spectra에서 관찰된 signal들의 broadness에 의해서 추정되어질 수 있다고 Ludwig, Nist 그리고 McCarthy는 주장했다⁽³⁰⁾.

B-C와 G-H에서 보여진 이러한 형태의 수소 결합들에 대한 증거는 클로로포름 용액에 존재하는 모델 화합물들에서 발견되어졌으며 이러한 결합은 다른 용매에 존재하는 리그닌과 건조 상태의 리그닌에서도 나타날 수 있다.

11. Forss와 Fremer의 1965년 리그닌 구조 모델

1965년 Forss와 Fremer⁽¹¹⁾는 가문비나무의 sulfite 폐액으로부터 단리된 리그닌 설펜산염 2분자(lignosulfonate polymer)를 연구한 결과 가문비나무 리그닌설펜산으로부터 완전히 새로운 개념의 일차적으로 반복되는 단위를 갖는 완전히 새로운 구조를 찾아냈다. 기문비나

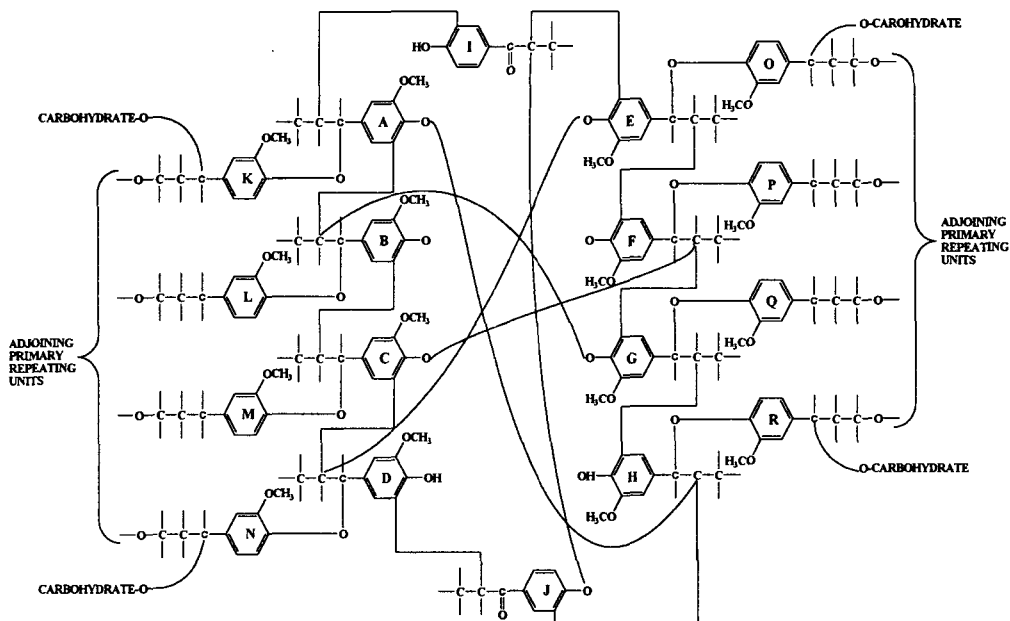


그림 12. Forss와 Fremer의 리그닌 구조모델(1965년).

무 리그닌설펜산을 이용한 구조모델에 관한 연구를 통해 가문비나무리그닌의 일차반복 단위구조로서 그림 12의 구조모델을 제안했다. 이들에 따르면 가문비나무리그닌은 이와 동일한 일차반복 단위구조들로 이루어진 중합체라고 했다.

모든 일차적으로 반복되는 단위는 16개의 guaiacylpropane 단위들과 2개의 *p*-hydroxyphenylpropane 단위들로 이루어져 있다. 8개의 guaiacylpropane 단위(A to H)와 2개의 methoxy-free phenylpropapen 단위(I 와 J)는 절단되기 어려운 탄소-탄소결합들에 의해서 결합되어져 있다.

이들 10개 단위는 phenylpropane 단위의 벤젠고리에 있는 5위의 탄소원자와 옆에 있는 phenylpropane 단위의 지방족과 지방족탄소원자와의 결합에 의해서 연결되어져 있으며 이들이 기본적인 단위로 구성하고 있다.

일차적으로 반복되는 단위(K에서 R까지)에 있는 8개의 guaiacylpropane 단위는 guaiacylpropane 단위들의 벤젠고리들과 기본단위에 있는 지방족탄소원자들과 ether 결합에 의해서 기본단위

에 결합되어져 있다. 원소조성에 있어서 모두 동일한 이들 guaiacylpropane 단위들(secondary repeating 단위들)은 리그닌에서 개환단위들이며 모든 guaiacylpropane 단위들의 반을 차지하고 있다.

이 구조모델에는 5개의 자유 페놀성수산기가 있다. 이들은 기본단위에 있는 10개의 phenylpropane 단위들 중 5개에 연결되어져 있다. Carbonyl 기들은 또한 단위 I와 J에 결합되어져 있다.

모든 일차적으로 반복되는 단위는 8개의 설펜화가 가능한 8개의 탄소원자를 가지고 있는데 이것은 모두 이차적인 반복 단위인 K에서 R까지에 1개 존재 한다. 이들 설펜화가 가능한 8개의 탄소들 중 4개는 pH 5.5에서 설펜화되어질 수 있는 반면에 다른 4개의 탄소원자들은 산가수분해 이후에만 설펜화 되어진다. 그러므로 Forss와 Fremer⁽¹¹⁾는 단위 L, M, P 그리고 Q에서 지방족수산기들을 가지고 있는 4개는 쉽게 설펜화되는 탄소원자들을 생각한 반면에 설펜화되기 더 어려운 4개의 탄소원자들은 단위들 K, N, O 그리고 R에서 리그닌-탄

화수화물결합에 연관되어져 있다고 주장했다.

일차적으로 반복되는 단위들은 알려지지 않은 수의 ether bond들에 의해서 결합되어져 있는데 이들은 이차 반복되는 단위들 K에서 R로 확장해 나아가는 결합은 ether bond들로 그림12에 표시 되어져 있다. 더욱이 각각의 일차 반복되는 단위는 K, N, O 그리고 R에서 이차 반복되는 단위들로부터 확장은 4개의 ether bond들에 의해서 탄수화물들과 결합되어진다.

가문비나무 리그닌에 있는 일차 반복되는 단위들은 아황산공정(sulfite process)중 산가수분해에 의해서 각기 서로 분리되어진다. 이차 반복되는 설폰화 단위구조들도 산가수분해에 의해서 일차 반복되는 단위로부터 분리되어진다. 가수분해 후에 기본단위에 설폰화가 일어난다. 이 설폰화과정에서 하나의 페놀성수산기가 떨어져 나아가고 여기에 제거된 이차 반복되는 단위가 치환된다. 이 설폰화반응을 리

그닌의 이차설폰화이라고 부르는 것이 적절하다 그 이유는 이차 반복되는 단위들이 포함되어져 있고 리그닌을 목재로부터 용해시킬 때 이차적인 중요성을 가지기 때문이다.

산성아황산염 증해 동안에 일어나는 가수분해와 설폰화반응은 리그닌을 여러 다른 분자크기의 리그닌설폰산들로 전환시킨다. 이러한 리그닌설폰산의 일반적인 특징은 일차 반복되는 단위가 최고 8개의 설폰산기를 포함하고 있다는 것이다. 그러므로 대부분의 리그닌설폰산 단위는 16개의 메톡실기당 최고 설폰화는 8개의 황원자로 구성된다. 단지 하나의 완전한 일차 반복되는 단위로 이루어진 리그닌설폰산은 약 4,000의 분자량을 가지고 있으며 8개 황원자들 대 16개 methoxyl group들의 비를 가지는 가장 작은 가능한 리그닌설폰산이다. 이차 반복되는 단위들의 산가수분해에 의한 계속적인 분해는 황원자들과 methoxyl group들의 비율을

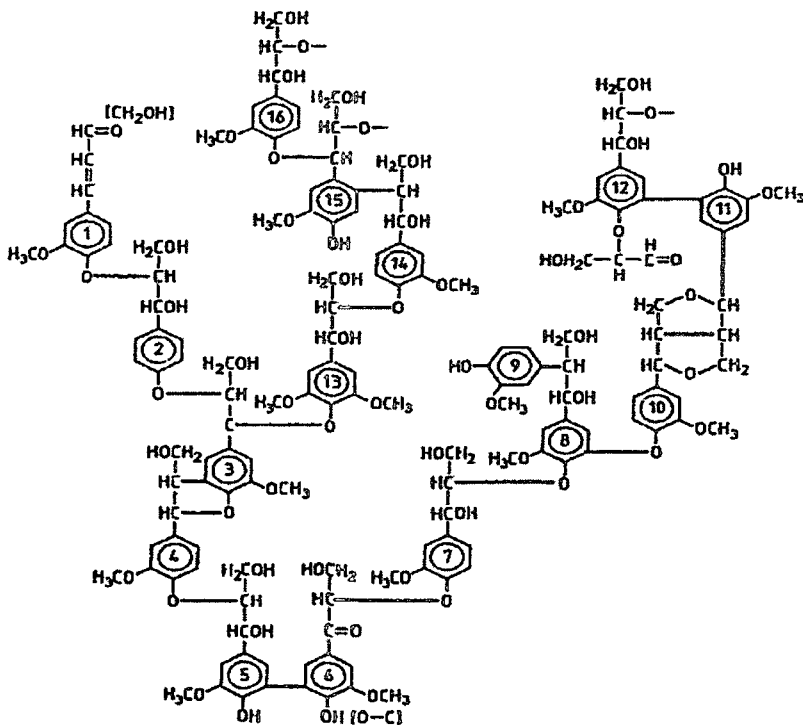


그림 13. Adler의 리그닌 구조모델 (1977년).

증가시키고 분자량을 감소시키면서 8개 리그닌 설폰산들을 형성한다. 가장 작은 리그닌설폰산은 설폰화된 기본적인 리그닌단위로만 이루어져 있다. 즉, 약 2,400의 분자량을 가지며 8개의 황원자와 8개의 methoxyl 기로 이루어져 있다. 그리고 리그닌설폰산에서 높은 설폰화도 많은 수의 설폰산기들을 포함하고 있기 때문이 아니라 적은 수의 methoxyl기들을 포함하고 있기 때문이다.

12. Adler의 1977년 리그닌 구조모델

후에 Adler는 주로 산화분해 실험[Larsson, Miksche⁽²⁹⁾; Erickson et. al.⁽⁹⁾]의 결과를 근거로하여 16개의 phenylpropane 단위들을 함유하

고 있는 가문비나무 리그닌의 구조모델을 제안하였다.

13. Nimz의 1974년 리그닌 구조모델

리그닌의 여러 가지 분해 생성물 들을 단리하였는데 그 구조는 Nimz의 실험실에서 명료하게 밝혀졌다.

몇몇 화합물을 제외하고는 Nimz에 의해서 얻어진 결과는 Sakakibara에 의해 얻어진 결과와 일치한다. 이러한 분해 실험들은 리그닌의 결합단위에 관한 정보를 보다 많이 진전시켰다.

Nimz⁽³¹⁾는 thioacetic acid에 의한 너도밤나무재의 많은 분해생성물들을 단리했으며, 이를 기초로 하여 너도밤나무 리그닌에 대한 리

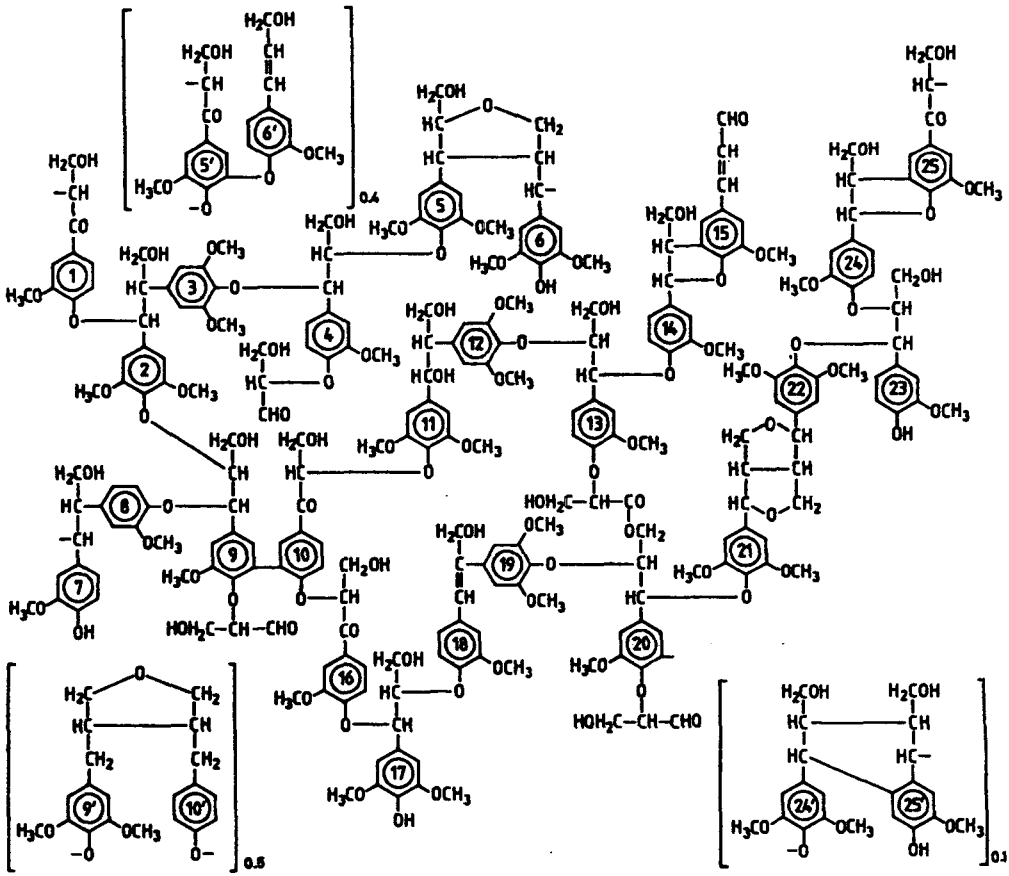


그림 14. Nimz의 리그닌 구조모델(1974년).

그닌의 구조모형을 그림 14와 같이 25개의 phenylpropane단위의 구조모형을 제안하였으며 역시 널리 이용되고 있는 모식도이다.

14. Sakakibara의 1981년 리그닌 구조모델

리그닌에서 가장 중요한 결합은 β-O-4이며 그 외에 5-5 biphenyl, β-5, β-1 그리고 α-O-4 이다^(7,10). β-β Resinol 단위는 침엽수리 그닌에서 중요하지 않을 수도 있다. 그러나 활엽수 리그닌에는 많이 있다. α-O-r[18,20](34,35)와 r-O-4 단위[1]⁽²⁷⁾의 빈도는 아직까지 확실하지는 않다. 그러나 이 r-O-4 단위는 일찍이 Freudenberg⁽¹²⁾

가 1933년에, Brauns⁽⁵⁾는 1960년에 그림 4[I, J]에서와 같이 리그닌 모식도에 이 결합을 제안한 바 있다. 4-O-5 diphenyl ether β-6 단위들은 리그닌의 분해생성물 가운데에서 찾을 수 있다. 다른 결합단위는 중요하지 않으며 적은 단위와 조화한다. Sakakibara⁽³³⁾는 28개 단위로 구성된 침엽수 리그닌의 구조모형을 제안했는데 그림 15와 같다. 몇몇의 대신할 수 있는 단위들은 주로 가수분해와 수소화분해로 얻어진 결과를 기초로 하고 있다. 물론 그것은 단지 시험적인 구조의 윤곽이고 새로운 정보를 얻었을 때에는 수정될 수 있으며, 이 구조에 조립되어 있는 불확실한 단위들은 언제든지 빼 버릴 수 있다. 그렇

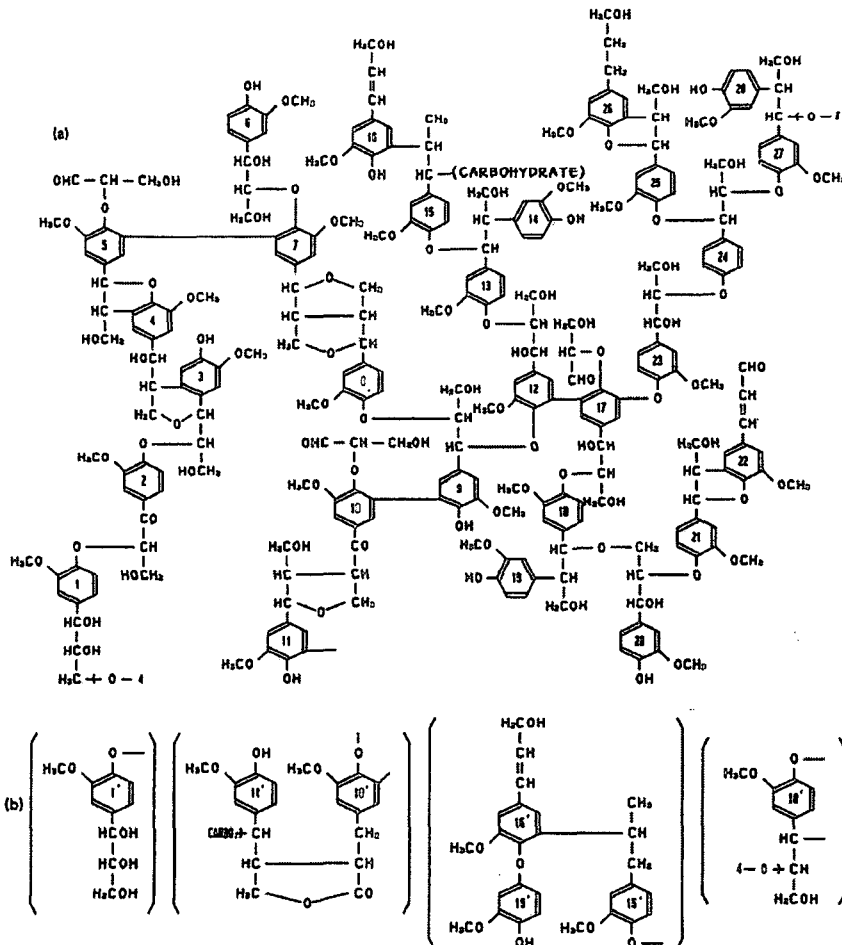


그림 15. Sakakibara의 리그닌 구조모델(1981년).

지만 이들 결합의 일부는 양에 관한 적당한 자료가 부족하기 때문에 임의로 선택할 수 있다. 물론 28개 단위의 작은 수는 단위간 결합 형태와 관능기들을 충분히 입증 할 수는 없다. 그 모델의 특색을 이루는 단위들은 β -6와 α -O-r 결합의 3과 4 단위에서 구성된 phenyl isochroman 과 α - carbonyl[10,11], non-cyclic α -O-r[18,20], r-O-4 결합단위[1] 등이며 이들 단위는 이 모델에서 중요한 역할을 한다. 작은 수의 단위에도

불구하고 지금까지는 리그닌 화학작용에서 얻어진 분석 자료와 일치하고 있다. 이 모델 역시 Sakakibara 연구실에서 직접 단리한 리그닌을 기초로 하여 모식화하였기 때문에 앞으로의 활용이 기대되고 있다.

15. Glasser의 1981년 리그닌 구조모델

관능기들과 동일하게 결합한 하부물질이 임

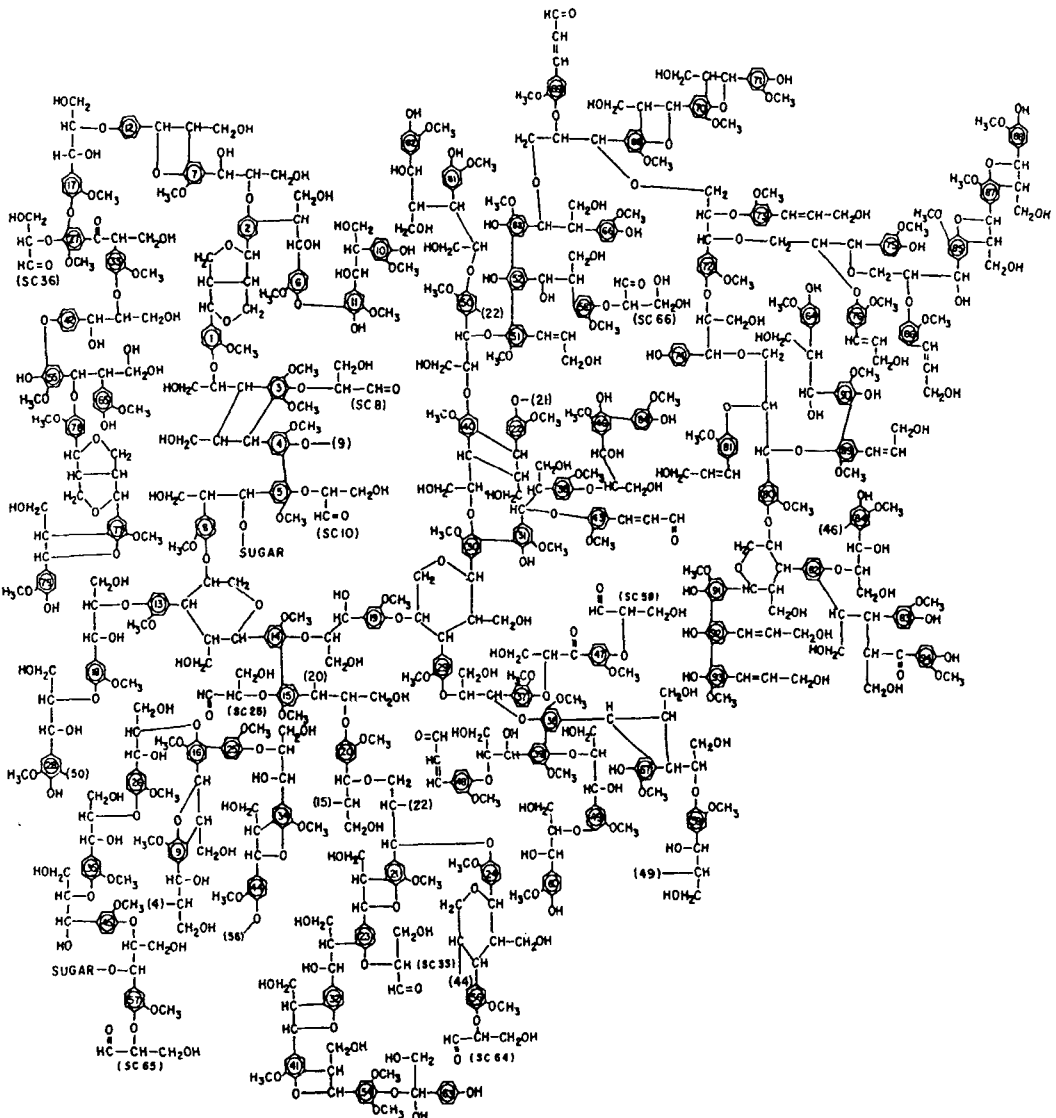


그림 16. Glasser의 리그닌 구조모델(1981년).

의로 짝을 이룬 것에 의하여 리그닌 분자의 일부를 구성한 리그닌 모델과는 달리 가장 큰 활엽수 리그닌 구조의 모델은 컴퓨터로 리그닌 구조를 조작함으로써 제안하였다. 그 최초의 모델은 Glasser가 발표하였는데 Glasser^(22,23)는 p-hydroxycinnanyl alcohols의 radical coupling reaction을 조작함으로 그 구조를 얻었다. 그리고 이것은 80개의 phenylpropane 단위들로 구성하였다. 후에 이 모델은 세부사항들이 확장되고 수정되었다[Glasser, Glasser⁽²⁴⁾, Glasser et. al⁽²⁵⁾]. 최근 제안한 대부분은 [Glasser, Glasser⁽²⁶⁾](그림 16) 전체 분자량이 17,000 이상에 상당하는 94개 단위들을 포함하고 있고 lobolly pine(*Pinus taeda*)의 MWL을 연구함으로써 얻어진 분석 구조의 넓은 배열을 기초로 하고 있다. 그 방법 중에는 성분 분석, 당과 회분의 측정, 관능기들의 ¹H-NMR Spectroscopy 측정, permanganate oxidation 연속에 의한 GC/MC, 그리고 gel permeation chromatography (GPC)가 포함된다. 이 구조모델 역시 가장 많은 단위로 연결된 모식도로서 Sakakibara와 같이 α-O-r 결합이 10회나 나타난다. 현재까지 최근에 나온 모델로서 활용 가치가 클 것이다. Glasser⁽²⁶⁾는 Reversed analysis program을 사용하여 독특한 리그닌 구조와 추가된 분석결과들 사이의 차이를 조절할 수 있게 하여 단리된 리그닌 시료들의 분석값과 잘 일치하는 구조모델을 만들어 내는 것을 가능하게 하였으며 가장 최근의 구조모델로서 유명하다.

결과 및 고찰

리그닌 구조모델을 연구 발표한 순서대로 설명하였으며 그 결과를 요약·고찰 하기로 한다.

그림 5와 그림 10에 그려진 것은 Adler와 Freudenberg의 최신 구조모형은 침엽수 리그닌의 구조들이다. 이 두 모형은 coniferyl alcohol의 *in vitro* 탈수소고분자와 protolignin이 적어도 부

분적으로 동일하다고 추정하고 있다. 이 두 모형은 여러 연구자들로부터 동일하지 않다고 비판을 받고 있다. 그 당시에는 어느 누구도 조제한 목재리그닌중에 pinoresinol 또는 다른 리그닌결합의 존재를 증명하지 못했으며 그림 5와 그림 10의 구조에 이 결합을 포함시킨 것은 버섯으로부터 얻어진 효소 혼합물이 coniferyl alcohol을 *in vitro* 탈수소화시키는 것과 같은 방식으로 가문비나무재에 존재하는 리그닌을 형성한다는 가설에 기초를 두고 구조모델을 만든 것이다.

실제로 Adler와 Freudenberg의 구조모형에 존재하는 대부분의 결합에 대한 직접적인 증거는 없다. 예를 들어서 biphenyl 결합은 목재리그닌의 산화 혼합물로부터 단리 되었다. 그러나 이 결합은 다른 결합들로부터 산화 중에 발생한 재배열에 의해서 형성되어질 수도 있으며 원래의 protolignin에 존재할 필요가 없음이 증명되어져 있다^(5,6). 그러므로 이러한 증거는 추정에 의한 것이며 광학 또는 NMR분석방법에 의해서 얻어진 다른 증거와 함께 사용되어야만 한다.

개인적인 통찰력과 함께 화학적, 광학적 그리고 분광광도계를 이용한 연구결과를 이용해서 리그닌 모델 화합물로부터 얻어진 증거들을 사용해서 Adler, Freudenberg, Ludwig, Nist 와 McCarthy등은 구조를 모형했고 이 구조모델에 존재하는 guaiacylpropane 기들은 임의적으로 배열시켰다. 이들 연구자들은 구조모델이 가문비나무재 혹은 가문비나무 리그닌의 ethanolysis, sulfonation, nitrobenzene oxidation, kraft pulping, 그리고 정색반응과 같은 반응생성물들과 일치한다고 했다. 그들의 구조모델은 가문비나무 리그닌에서 일어나는 대부분의 반응들에 의해 설명할 수 있지만 이러한 반응들만으로는 유일한 표현은 아닐 것이다. 밝혀지지 않은 반응들이 발견되면 새로운 결합들이 보완 수정될 것이다. Freudenberg가 그의 몇 개의 마지막 구조모델들에 대해 지적했던 것처럼, 나중에

수정되어지는 것들은(future embodiments) 새롭게 얻어진 자료들을 증명하기 위해서 이용되어질 것이다.

Forss와 Fremer(그림 12)의 구조모델은 다른 중요한 구조모델들과는 상당히 다른데, 그 이유는 가문비나무리그닌의 설폰화 반응으로부터 얻어졌기 때문이다. 이들은 가문비나무 리그닌설폰산염에서 일차 반복되는 단위에 대한 구조모형을 만들어냈으며 이 리그닌설폰산염으로부터 가문비나무재에 존재하는 이 리그닌과 일치하는 일차 반복되는 단위를 얻어냈다. 이들의 구조모형은 가문비나무재에 있는 리그닌에서 잘 알려져 있는 다른 여러 반응들을 고려하지 않았으므로 가문비나무 리그닌의 다른 특성을 수용 하기위해서는 나중에 수정되어져야만 할 것 같다.

Forss와 Fremer의 구조모델은 리그닌에 대한 개념에 대단한 영향을 미칠 수 있는 화합물을 아황산염증해 폐액으로부터 단리, 동정한 결과로 발견 하였다. 이들은 가문비나무재의 아황산염증해 폐액이 방향성물질을 포함하고 있는 것을 발견했는데, 이 방향성물질은 리그닌설폰산염과 상당히 비슷하나 다른 기의 화합물로 생각 할 수 있을 정도로 특징에 있어서 후자와는 달랐다. 여러 다른 조건하에서 행해진 증해로부터 얻어진 폐액의 분석결과, 이들 화합물의 전구물질(precursors)이 가문비나무재에서 발견되며 리그닌 중의 약 20%를 차지하고 있음을 확인했다. 가문비나무재에 존재하는 방향족화합물은 리그닌과 헤미리그닌(hemilgnin)으로 분류되어 진다고 제안했는데 헤미리그닌은 둘중 하나를 택한다. 셀룰로오스 혹은 헤미셀룰로오스와 결합한 리그닌(리그닌-탄수화물 복합체)을 말한다. 그리고 이들 리그닌 일부 불규칙성(irregularities)은 조제된 리그닌 중의 헤미리그닌 양의 차이에 기인한다고 주장했다.

헤미리그닌에 대한 생각이 옳을 경우, 이때 Brauns 천연리그닌(BNL)과 MWL과 같은 천연 리그닌은 가문비나무재의 헤미리그닌 구분을

나타내는 것이고 리그닌 구분을 나타내는 것이 아니다. 헤미리그닌은 목재에서 방향성물질 중 가장 녹기 쉬운 부분이며 protolignin 중에 상당량을 차지할 것이다. 사실 Forss와 Fremer는 BNL 그리고 설폰화 후에 리그닌은 헤미리그닌의 것과 비슷한 ultraviolet spectra를 보여준다고 증명했다. 이때 MWL이 실제로 헤미리그닌이라면, Adler와 Freudenberg 구조모델들에서 결합들과 작용기와의 양적인 관계는 리그닌구분이 아니라 가문비나무재의 헤미리그닌 구분에 영향을 받는다. 우리는 이에 답하기 위해서는 앞으로 새로운 실험방법의 개발이 요구된다.

결론적으로 저자들에 의해서 강조된 조건에서 만들어진, 그림 4, 5, 10, 11 그리고 12는 가문비나무 리그닌의 화학반응을 해석하는데 중요하다. 독자는 이들 리그닌 모형이 리그닌에 대한 절대적인 구조가 아니라는 것에 주의해야 한다, 왜냐하면 이 구조들은 저자들이 절대적인 리그닌 구조로 간주하지 않았기 때문이다.

한편 Sakakibara는 dioxane-water를 이용한 온화한 가수분해와 수소화분해에 의해서 얻어진 분해산물의 조사에 기초를 둔 침엽수재 리그닌 모델도 발표 하였다⁽³³⁾. 이 모델은 28개의 phenylpropane 단위들로 몇 가지의 다른 구조 요소를 첨가해서 설명하고 있으며 분석 자료와 일치하고 있다. 위에 언급된 다른 모델들에서와 같이 이 모델도 비교적 적은 수의 단위들로 이루어져 있으므로 문제가 있다.

또한 Glasser등의 구조모델 연구로는 리그닌의 기초구조(substructure), 작용기(functional groups) 그리고 확인된 결합들을 임의적으로 결합시켜서 만든 리그닌분자의 일부분을 이루고 있는 기존의 리그닌 모델들과는 다르게, 거대한 침엽수 리그닌 구조모델은 컴퓨터를 사용해서 simulating함으로써 평가되어졌다. Glasser^(22,23)가 발표한 초기의 모델은 *p*-hydroxycinnamy alcohols의 radical coupling 반응물을 simulation에 기초를 두고 80개의 phenylpropane 단위로 구성된 모델을 만들었

다. 이후 이 모델은 확장되어지고 향상되어졌다[Glasser, Glasser⁽²⁴⁾; Glasser et. al.⁽²⁵⁾]. 가장 최근의 모델[Glasser, Glasser(26)]은 전체분자량이 17,000 이상인 94개의 단위로 이루어져 있으며 이 모형은 loblolly pine(*Pinus teada*)으로부터 얻어진 MWL의 연구로부터 얻어진 많은 분석자료에 기초를 두고 있다. 사용된 방법들 중에는 원소분석, 당과 회분측정, 작용기를 측정하기 위해서는 ¹H-NMR spectroscopy, permanganete 산화한 후 GC/MS를 이용한 분석 그리고 gel permeation chromatograph(GPC) 등이 있다. Reversed analysis program은 독특한 리그닌구조와 추가된 분석적 결과들 사이의 차이점을 조정할 수 있게 함으로서 앞으로 단리된 리그닌시료들의 분석적인 실체와 잘 일치하는 구조를 만들어내는 것을 가능하게 했다[Glasser, Glasser⁽²⁶⁾].

참 고 문 헌

1. Adler, E., Oct. 1, 1956, Chem. Eng. News, 34, 4776.
2. Adler, E., 1957, Ind. Eng. Chem., 49, 1377.
3. Adler, E., 1961, Papier, 15, 604.
4. Brauns, F. E., 1948. Tappi Monograph Ser. No. 6. 108.
5. Brauns, F. E. and D. A. Brauns. 1960. The Chemistry of Lignin : Supplement Volume, Academic Press, New York. p.173. 626.
6. Brauns, F. E. 1962. Holzforschung. 16, 97.
7. David, N. S. and Shiraishi. N. 1991. Wood and Cellulosic Chemistry Marcel Dekker, New York. 147-175.
8. Erdtman, H. 1957. Ind. Eng. Chem. 49. 1385.
9. Erickson, M., Larsson, S. and Miksche, G. E. 1973c. Acta Chem. Scand. 27. 903-914.
10. Fengel. D. and Wegener G. 1984. Wood. Degruyter. Berlin. New York. 141-181.
11. Forss, K. and K, E. Fremer. 1965. Paperi Puu. 47. 443.
12. Freudenberg, K. 1933. Tannin, Cellulose, Lignin. Springer Verlag. p.133.
13. Freudenberg, K. 1939. Ann. Rev. Biochem. 8. 81.
14. Freudenberg, K. 1943. Svensk. Kem. Tidskr. 55. 201.
15. Freudenberg, K. 1960. J. Polymer Sci. 48. 371.
16. Freudenberg, K. and G. S. Sidhu. 1961. Holzforschung. 15. 33.
17. Freudenberg, K. 1962. Pure Appl. Chem. 5. 9.
18. Freudenberg, K. 1964. The Formation of Wood in Forest Trees(M. H. Zimmerman, ed.) Academic Press. New York. p.203.
19. Freudenberg, K. and J. M. Harkin. 1964. Holzforschung. 18. 166.
20. Freudenberg, K. 1964. Holzforschung. 18. 3-9.
21. Freudenberg, K. 1965. Science. 148. 595.
22. Glasser, W. G. and Glasser, H. R. 1974a. Macromolecules 7. 17-27.
23. Glasser, W. G. and Glasser, H. R. 1974b. Holzforschung. 28. 5-11.
24. Glasser, W. G. and Glasser, H. R. 1976. Cell. Chem. Technol. 10. 39-52.
25. Glasser, W. G., Glasser, H. R. and Nimz, H. H. 1976, Macromolecules 9. 866-867.
26. Glasser, W. G. and H. R. Glasser. 1981. Pap. Puu. 63. 71-83.
27. Hwang, B. H. and Sakakibara, A. 1981. Holzforschung. 35. 297-300.
28. Hwang, B. H., Sakakibara, A. and Miki, K. 1981. Holzforschung. 35. 229-232.
29. Larsson, S. and Miksche, G. E. 1971. Acta Chem. Scand. 25. 647-662.
30. Ludwig, C. H., B. J. Nist and J. L. McCarthy. 1964. J. Am. Chem. Soc. 86. 1186-1196.
31. Nimz, H. 1974. Angew. Chem. Int Ed. Engl.

13. 313-321.
32. Peal, I. A. 1967. *The Chemistry of Lignin*. Marcel Dekker. New York. 106-135.
33. Sakakibara, A. 1980. *Wood Sci. Tech.* 14. 89-100.
34. Sudo, K., Hwang, B. H. and Sakakibara, A. 1978. *Mokuzai Gakkaishi*. 24. 424-425.
35. Sudo, K., Hwang, B. H. and Sakakibara, A. 1979. *Mokuzai Gakkaishi*. 25. 61-66.
36. 이원용. 1993. 임산학개론. 강원대출판부(춘천). 79.
37. 황병호. 1982. 강원대학교 연습림 연구보고. No 2. 13.