



Title	リグニンの反応とその応用に関する研究
Author(s)	中島, 浩二
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28691
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	中 島 浩 二 <small>なか じま こう じ</small>
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 5 8 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	リグニンの反応とその応用に関する研究
	(主査)
論 文 審 査 委 員	教 授 八 浜 義 和
	(副査)
	教 授 石 野 俊 夫 教 授 小 森 三 郎 教 授 松 田 住 雄
	教 授 大 河 原 六 郎 教 授 堤 繁 教 授 大 竹 伝 雄
	教 授 三 川 礼 教 授 新 良 宏 一 郎 教 授 桜 井 洸
	教 授 守 谷 一 郎 教 授 坪 村 宏

論 文 内 容 の 要 旨

木材化学において最も重要な問題であるリグニンの反応とその応用につき研究した。

第 1 編において、リグニンとフェノールスルホン酸との反応に関する研究を行なった。この反応は新しい反応で、この研究により、フェノールとリグニンとの反応機構を明らかにし、また水溶性のリグニン誘導体をうることを目的とした。その結果 O-フェノールスルホン酸が脱水系でよいにリグニンと反応して水溶性のフェノールスルホン酸リグニンを生ずることが分った。また O-フェノールスルホン酸とリグニンとの反応条件の検討を行ない、生成物の単離法につき検討し、生成物の性状を明らかにし、さらにその反応機構に対する考察を行ない、フェノールスルホン酸中の水酸基とスルホン酸基は直接反応に関与せず、水酸基のパラ位がリグニン中の側鎖 2 位の水酸基と縮合して、炭素-炭素結合を生ずることを明らかにした。

第 2 編では、O-フェノールスルホン酸を用いるリグニンの定量の試みにつき述べた。木粉、末晒パルプなどのリグニン含有試料を O-フェノールスルホン酸と 72% 硫酸で処理して、試料中のリグニンを水溶化せしめ、液の紫外吸収スペクトルを測定してリグニン量を求めることが可能であることを示した。この方法は従来のリグニン定量法に比し、全く独自の新しい、しかも一そう完全な方法といえる。

第 3 編において、リグニンスルホン酸と塩素との反応につき述べた。密閉された容器中で塩素ガスにより塩素化して、塩素の消費量を定量的に迫求し、塩素化が〔A〕〔B〕〔C〕の三段階に分れ

て進行することを明らかにした。すなわち塩素による置換反応は主として〔B〕段階で進行し、酸化は〔A〕〔B〕〔C〕の各段階で第一段、第2段および第3段に分れて進行することを示した。また紫外吸収スペクトルの変化を追跡してリグニンの構造的な変化を明らかにした。さらに、生成した塩化リグニンスルホン酸の単離法につき検討し、弱塩基性アニオン交換樹脂を用いて高収率で塩化物の単離しうることを見出し、単離した塩化リグニンスルホン酸の諸性質を明らかにした。

第4編において亜硫酸パルプ排液の化酸についてのべた。リグニンスルホン酸の利用法の1つとして亜硫酸パルプ排液の酸化による酢酸とギ酸の製造法につき研究した。すなわち排液を炭酸ソーダおよびカセイソーダと酸素により酸化して酢酸およびギ酸の生成量をしらべ、さらに排液中の成分であるリグニンスルホン酸、グルコース、キシロースを種々条件を変えて単独に酸化処理して排液中のいかなる成分から、どれほどの酢酸およびギ酸が生ずるかを明らかにしようとした。

針葉樹材亜硫酸パルプ排液を炭酸ソーダと酸素で酸化して対固形分5~6%の酢酸と15~16%のギ酸が得られること、同排液をカセイソーダと酸素で処理して9%の酢酸と19%のギ酸が得られることを知った。また広葉樹材亜硫酸パルプ排液を炭酸ソーダと酸素で酸化すると対固形分13%のギ酸および同量の酢酸が得られること、カセイソーダと酸素で酸化して各20%、合計40%のギ酸および酢酸の製造しうることを示した。

論文の審査結果の要旨

本論文はリグニンの反応とその応用に関する研究と題し、緒論、本文4編 結論及び参考論文1編からなっている。

緒論では、木材化学工業の現状とその意義をのべ、とくにリグニン化学の研究の重要性を指摘し、さらに本研究の目的を述べている。

第1編では、リグニンの新しい反応としてフェノールスルホン酸をリグニンに縮合させる研究を行っている。すなわち、リグニンまたはこれを含む木材とフェノールスルホン酸を60~80°Cで3~6時間反応させると95~99%のリグニンが水溶性となることを見出した。フェノールスルホン酸にはオルトとバラの二異性体が存在するが、オルトの方がバラよりも反応性に富む。またこの反応生成物を検討してもフェノール性水酸基とスルホン基はそのまま残っているので、これらの反応基はこの反応には関与していない。そこで生成物をニトロベンゼン酸化したが、ワニリンを生ぜずにP-オキシベンツアルデヒドが得られたことから、フェノール基に対してバラ位でリグニンと縮合しているものと推定した。この推定を確かめるためにこの縮合物を分離して分析的に証明している。

第2編では、この反応を利用して木材中のリグニンを分離、定量することを試みた。すなわち木粉に対してO-フェノール・スルホン酸を温和な条件で作用せしめるとリグニンが水溶性となるので、この溶液の紫外外部吸収を測定して、リグニンに基づく吸収の強弱の比較からその定量を試みた。しかしこの際木材中に共存する炭水化物も同時に分解されて、フルフラールまたはオキシメチルフルフラールの如き物質を生じ、これらがリグニンとほとんど同じところに吸収を示すことが見出された。よっ

て炭水化物からの分解の生成を妨げるために72%硫酸とO—フェノールスルホン酸を40°C以下で併用することの有効なることを見出している。このような方法によって従来24時間以上を要したリグニンの定量法を簡単なる操作によって正確に行ない得るよう改良した。

第3編は、リグニンスルホン酸と塩素の反応を検討したものである。たとえば、リグニンスルホン酸カルシウムの水溶液を塩素化する際の反応を追求して塩素の消費される状態を明らかにした。この結果、リグニンスルホン酸の塩素化にはA・B・Cの3段階があり、A段階では急速な酸化反応が置換反応と共に起こって一部のスルホン基は離脱する。B段階ではリグニンのグアヤシル核がこわれ、ジクロルカテコール構造またはそのキノンが生ずる。C段階では酸化が進み、リグニン構造の崩壊が現われることを実験的に示した。

第4編では、亜硫酸パルプ廃液に炭酸ソーダまたは苛性ソーダを加えて、これに高温、高圧の酸素を反応せしめてリグニン及び糖類等を分解せしめて有機酸を合成するプロセスを検討した。この結果針葉樹廃液よりも広葉樹廃液の方が有機酸の収率高く、たとえば苛性ソーダの場合、150°C 3時間で廃液中の固形分に対して20%の醋酸と20%のギ酸すなわち合計40%の酸が広葉樹廃液から得られた。このとき副生する硫酸ソーダはクラフト法のパルプ製造に利用できるもので甚だ有利である。

以上のようにリグニンに対して新しい反応を見出し、これを応用して簡単、正確なリグニン定量法を考案し、またパルプ廃液中のリグニンの塩素化、酸化等の反応を試み、その生成物を詳細に検討してパルプ工場廃液の利用、処理に関する貴重な資料を与えたもので学術上ならびに工業上寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として充分価値あるものと認める。