

木材および関連物質の光化学分解^{*1}善 本 知 孝^{*2}

木材は光に強い。このことは、木材の骨格物質であるセルロースが、光をほとんど吸収しないことに負っている。さらには、木材中でのセルロースが高い結晶化度をもち、かつ2次膜に集中して、複合中間層に集中しているリグニンとは、ほぼ分かれて存在することにもよるだろう。リグニンは骨格物質のバインダーだが、これも太陽光を著しく吸収するというほどのものでもない。短い波長の太陽光は、上空のオゾン層に吸収されるので、地上にとどく光の波長 λ は、2900 Åより大きいという¹⁾。この光を吸収できるのは、リグニンのごく一部にすぎない。ともすれば、こんな議論が説得力をもつ。

木材は光に安定だと、われわれはなにげなく思いがちだが、それはこれまでの木材利用のうち、強度材料としての側面のみから、われわれが深い印象を受けていることに関係がありそうだ。そうならば、木材が強度材料から平面材料に変わりかけている今、木材の光安定性はきめ細かな再検討に値する。表面材料として木材面は、感触や色のよさが求められよう。複合材料として木材は、他材料との接触の際にさまざまな性質を要求されよう。前者ではもちろん、後者でも木材の光劣化が多様な問題を提起するだろう。木材表面下0.3 mmに達する紫外線は、入射量の0.016%にすぎないが²⁾、光の化学作用はあなどりがたい。光化学分解がひとたび起これば、その部分はいわば抽出成分の集積場に化し、諸成分は水その他の溶剤に溶けて他材料に移り、大きなトラブルを起しかねない。

1. 木材の光劣化

光にあたると、木材のさまざまな性質が変わる。組織

構造については、有縁膜孔がとくに劣化すると報告されている³⁾。物理的性質については、表面割れの増加、強度低下、摩耗性の増大、変色などが起きる⁴⁾。

これらの劣化は木材そのものに問題が発生した例だが、少し違った仕方で気付かれた木材の劣化がある。木材が他材料と接し、物質の授受が行なわれてはじめて問題にされるような木材の光劣化がその例で、2例しられている。通常の劣化と木材の光化学変化との関係は、ほとんど未解明だが、物質の授受を伴うこの種の劣化は、光化学変化との関係がかなり解明されている。「被光木材による写真フィルムの変性」は、暗所で写真フィルム上に被光木粉を数時間放置後、フィルムを現像すると像が現われる現象で、Russel効果と呼ばれている。この原因は、木材の光化学分解でできたフォルマリンがフィルムに作用することにあるらしい⁵⁾。「被光木材によるセメントの硬化阻害」は、被光木材を型枠に使いセメントをかためると、コンクリート表面下0.5~1.0 mmの深さのセメントが硬化しない現象である。この原因は、木材の光化学分解で低分子化したヘミセルロースが、セメントに紛れこむことにあるらしい⁶⁾。

Table 1. Changes in chemical constants of groundwood sheets on exposure to the light of Fade-Ometer.

	Unirradiated	Irradiated
Copper number	2.55	14.14
Cross and bevan cellulose, %	59.7	52.7
Pentosans, %	12.4	10.7
Lignin, %	27.3	23.8
Methoxyl in lignin, %	15.67	13.10
Ethanol-benzene solubility, %	0.6	4.1
1% NaOH solubility, %	12.4	38.4
Petroleum ether solubility, %	0.32	0.12

Exposure for 10 hr on each side of the sheet.

*1 Photochemical Degradation of Wood and Related Compounds

*2 Tomotaka YOSHIMOTO, 東京大学農学部
Faculty of Agriculture, University of Tokyo,
Tokyo

木材の光化学変化は、起きている諸反応の進み方との関係上、「木材の光化学分解」と「木材の光による変色」に分けて考察すると都合がよい。本稿では「木材の光化学分解」に関連する、現時点での知識の総括を行なう。なお「木材の光による変色」のうち、「リグニンに由来する黄変」の総説は Kringstad⁷⁾により、「抽出成分に由来する変色」の総説は、今村⁸⁾により行なわれている。

木材の光化学変化が包括的に研究されたのは 1945 年で、Lewis⁹⁾ は Table 1 の結果を得、主成分の低分子化を見出している。その後包括的な研究は、1966 年 Kalnins¹⁰⁾¹¹⁾ により行なわれるまででない。

2. セルロースの光化学分解

木材中のセルロースの光分解は、Table 1 でも明らかだが、1940 年に Forman¹²⁾ は被光 spruce のエタノール抽出物中に、ジオキサン不溶、水可溶の還元性物質をみつけている。澤本ら¹³⁾ は、4 樹種の木材を Weather-Ometer 中で照射した。どの材の熱水抽出物中にも、アラビノースが著しく増えていたので、抽出条件を検討した結果、このアラビノースは光分解したセルロースに結合していたもので、抽出のとき加水分解されて、水にとけてきたものであることが明らかになった。Sandermann ら¹⁴⁾ は、11 樹種の木粉を照射したが、セルロースの分解物を検出できず、光分解しないと考えた。

セルロースは木材の 50% 以上をしめ、骨格をなしている。その光に対する挙動は、木材の光化学分解の 1 つの目安となりうる。幸いにも、綿から単離したセルロースの光分解について、多数の研究がある。これらの業績は、木材中のセルロース、ヘミセルロースの光分解に関する強力な情報源である。

2.1 光吸収と遊離基の生成

物質が光化学反応を起こすためには、光を吸収しなければならない。これは自明の理だが、光化学では重要な法則で、第 1 法則と呼ばれている¹⁵⁾。セルロースの光吸収を調べるため、「吸収」「けい光」「拡散反射」3 種のスペクトルの測定が行なわれている。

鯨井¹⁶⁾ は、石英板上にセルロースの塗膜をつくり、真空紫外 ($\lambda < 2000 \text{ \AA}$) スペクトルを測定し、 $\lambda = 1800 \text{ \AA}$ に強い吸収ピークをみつけた。彼は $\lambda = 2000 \sim 3000 \text{ \AA}$ にも微弱な吸光を測定したが、これは吸収ではなく試料表面からの反射および光拡散によると考えた。この考えを Gavrillov ら¹⁷⁾ は支持した。彼らは、この欠点を除く工夫をした分光光度計を使ったが、測定結果は似たものだった。彼らは、これを確かな吸収とみなしている。

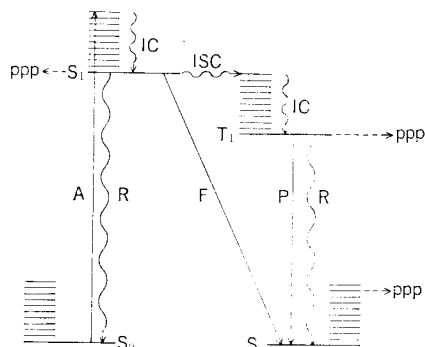


Fig. 1. Modified Jablonski diagram.

S₀: singlet ground state, S₁: first excited singlet state, T₁: first excited triplet state, ppp: primary photochemical process, A: absorption, F: fluorescence, P: phosphorescence, R: radiationless transition, IC: internal conversion, ISC: intersystem crossing.

吸収光とけい光との関係は、Fig. 1 のとおりである。Toner ら¹⁸⁾ は綿セルロースについて、 $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ にピークをもつ $\lambda = 2800 \sim 6500 \text{ \AA}$ のけい光スペクトルを測定した。なお、このけい光を生かすに必要な入射光は、 $\lambda = 2400 \sim 3500 \text{ \AA}$ であった。けい光ではなく、ルミネセンスという言葉を使っているが、測定測定値を Gavrilov ら¹⁷⁾ も得ている。

試料粉末内部の粒子表面での反射のみを測定する、拡散反射スペクトルは、強い吸収帯に関して有効といわれ、Ermolenko ら¹⁹⁾ は繊維状セルロースについて測定したと報告し、最近 Phillips がこの方法で、 $\lambda = 2650 \text{ \AA}$ にピークをもつ幅広い吸収帯を測定したと Reine ら²⁰⁾ は報告している。

セルロースは天然物であるので、試料ごとの違いは常に予期しなければならず、また精製過程での変質や異物の混入もさげられない。こうしたことを考えにいれても、以上 3 種のスペクトルの測定から判断すると、セルロースは $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ の光も吸収するといえるし、あるいは 2~3 種の吸収の存在が考えられる。

吸収光のエネルギーが、その分子内の化学結合のエネルギーより大きいとき、化学反応が起きることを、光化学第 2 法則は教えてくれる¹⁵⁾。 $\lambda = 2000 \sim 4000 \text{ \AA}$ の光エネルギーを吸収した励起セルロース分子は、そのいくつか分解する²¹⁾。光励起したセルロース分子が、光化学第 1 次過程と呼ばれる最初の化学反応に入るとき、励起準位は Fig. 1 に示した 3 種であると考えるのは自然だが、詳しいことはなにもわかっていない。

光照射で生じた遊離基を、Kleinert²²⁾ は ESR (電子

スピン共鳴吸収スペクトル)で測定した。真空中5分間照射後のシグナルはピークからピークまでの幅, 25, 22, 17 ガウスの特徴的なトリプレットをもち、化学結合の切断による生成を示していた。Phillipsら²⁴⁾は $\lambda > 3000$ Å 光照射で、セルロースの電子が奇妙な挙動をすると報告している。彼らは、空气中で綿セルロースを15分間照射し、ESRシグナルを測定した。シグナルは、 $\lambda = 3250 \sim 4000$ Å の光照射でのみあらわれ、かつ形も特殊で、結合の切断に起因するとは考えにくい。彼らは、セルロースが電子帯をもつと仮定し、この電子帯にある電子が光の作用で励起帯に入り、中間状態ができ、この状態での電子が動きやすく、ESRで測定されたと説明している。

2.2 環境の影響

波長と反応機構との関係は、簡単な分子の光反応でさえ、よくわからない場合が多い。 $\lambda = 2537$ Å 光吸収に起因するセルロースの反応と同じ反応を起こす光は、長波長側の限度を $\lambda = 3400$ Å にもつという²²⁾。筆者は、日常的なセルロースの分解にかかわる光吸収を2種と考え、両光分解に及ぼす環境の影響を別々に検討した。

2.2.1 $\lambda = 2537$ Å 光分解:

$\lambda = 2537$ Å 光分解は、酸素の影響を受けないと考えられている²²⁾²⁵⁾。確かに $\lambda = 2537$ Å 光30分照射では、流動度の上昇や α セルロース含量の低下が、空气中と窒素中とで差がなく²⁵⁾、繊維強度低下についても同じであった²⁵⁾。しかし、20時間照射物についての比較では、酸素中のものが窒素中のものより、流動度上昇が2倍ある²⁵⁾²¹⁾。また、光照射時の酸素圧が高いほど、流動度上昇が大きい¹⁶⁾。この2つの事実、および酸素がESRシグナルを食うこと²⁵⁾から判断すると、酸素はなにかの形で反応に遊離基として入りこみ、セルロース分子の分解を促すといえよう。

Launerら²⁶⁾は、セルロースの含水率を変えて(0, 2, 5%)光照射し、含水率が高いほど流動度上昇は小さく、 α セルロース含量の低下も小さかったので、彼らは水が光分解を妨げると主張した。Egertonら²⁵⁾も、含水率の違うセルロース(0, 12%)を光照射した。含水率の大きな試料の方が流動度の上昇が大きく、しかも繊維強度の低下は小さい、という矛盾した結果が出た。

温度上昇の影響は、酸素存在下光照射でのみあらわれ、水の増加につれ、セルロースの分解は著しくなった²⁵⁾。

2.2.2 $\lambda > 2900$ Å 光分解:

Fade-Ometer 中、約90時間の光照射を乾燥窒素を通じながら行なっても、光分解は起きないが、乾燥酸素を通じながら行なうと、流動度は約10倍上昇し、 α -セルロース含量は3~6%低下し、繊維強度は1/2となった²⁶⁾²⁹⁾。

水分の光分解に及ぼす影響として、Fade-Ometer 中85時間光照射物の流動度 (poises⁻¹)^{*2}を例にとると、18.0 (0% RH), 12.2 (33% RH), 9.6 (52% RH), 26.3 (90% RH) とかわる²⁹⁾。Darwallaら²⁹⁾によると、流動度が最も小さな、したがって最も光分解されなかった52% RHのときの繊維の含水率は約6%であり、この水はすべてセルロースと化学的に結合しているという。水が化学結合水量以下のとき光分解を妨げ、以上のとき光分解を促すという発見は興味深い。この説明として、セルロースの吸収した光エネルギーの一部が、結合水の切断に使われるため、セルロース自身の分解が減ることがあげられる²⁶⁾²⁹⁾。化学結合水以外の水は酸化物遊離基と反応して過酸化水素となり、セルロースを攻撃するという²⁹⁾。

$\lambda = 2537$ Å 光分解は、低圧水銀灯(20~30 W)による研究、 $\lambda > 2900$ Å 光分解は Fade Ometer, Weather-Ometer 中の実験で、報文中波長について記載が明確な研究のみをとりあげた。この両波長の違いは明らかであろうでも、両波長の強さについての比較がないので、疑点は残る²³⁾。幸いにも、最近、 $\lambda = 3500$ Å 光90%の光を出す20~30 Wランプが開発され、これと低圧水銀灯とを互換できる装置が発売された。メーカー指定の位置に試料をとりつけると、ランプによる照射時間をかえることで、 $\lambda = 2537$ Å 光と $\lambda = 3500$ Å 光から、同一エネルギーを試料面はうけとりうる。Reineら²⁴⁾は、使い方は置文からみると少し変だが、カルボキシル量 ($\lambda = 2537$ Å...127 mmole/100 g; $\lambda = 3500$ Å...2.8 mmole/100 g)、繊維強度低下 ($\lambda = 2537$ Å...90%; $\lambda = 3500$ Å...16%) を測定し、両波長の作用の違いを明らかにした。

2.3 光分解生成物

セルロースは、光にあたると最終的には炭酸ガス、一酸化炭素、水素などになるが、カルボキシル基、アルデヒド基などが中間段階の生成物についている。いずれも酸素中でできやすく、特にカルボキシル基は、水があるとできやすい²⁸⁾²⁹⁾。空気中の光照射でメタノール、エタンなど11種が検出されている³⁰⁾。

セルロースの光分解により糖ができることは、Beelik

*1 Phillipsら²²⁾, Desai²⁵⁾の総説にこの報告は引用されていない。

*2 光照射前の試料は2.7 poises⁻¹

*3 総説²²⁾²⁵⁾では両波長の作用の違いを区別していない。

ら³¹⁾によってみつけられ、追認された³²⁾³³⁾。生成糖はD-グルコースおよびその2量体、3量体、D-アラビノース、およびその3位の炭素にグルコース、セロビオオースのついたもの、キシロース類であった。これらのうち、キシロースの生成は混入キシランに由来するとの考え方³⁴⁾と、セルロースに由来するとの考え方³⁵⁾が対立した。これらの実験が、高圧水銀灯による空気中照射で、実験条件への配慮が不足していることに着目し、Daruwallaら³⁶⁾は環境により生成糖が異なるという、注目すべき結果を発表した (Table 2)。

Table 2. Influence of environmental conditions on the products of photochemical decomposition of cellulose.

	Nitrogen		Oxygen	
	0% RH	90% RH	0% RH	90% RH
$\lambda=2537 \text{ \AA}$	G	G, A, G-A	G, A, X	G, A, X
$\lambda>2900 \text{ \AA}$	—	—	G, A, X	G, A, X

G: glucose, A: arabinose, X: xylose, G-A: disaccharide, —: predominant.

2.4 反応機構

セルロース光分解の反応機構については、多くの説があり、Desai²⁹⁾がそれらを丹念に紹介している。ここでは、光反応の引き金となる光吸収基を中心に考えてみる。

2.4.1 真空中 $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光分解:

光吸収基として、アルコール酸素とエーテル酸素が考えられるが、Flynn^{37)~39)}はアルコール酸素が重要であるとの結論に達し、Reine²¹⁾も同じ考え方をとりあげている。Flynnは光分解で主に発生するガスが水素で、そのモル数は発生するカルボニル基の数とほぼ等しく、かつ鎖の切断と無関係なことを示し、 $\text{HCOH} \rightarrow \text{C=O}$ を提案した。Flynnは発生した水素 H_2 のうち、1個のHがアルコールOHからとれたこと、および水素の発生量が温度に左右されないことから、アルコールの酸素が光を吸収すると考えた。光吸収後の最初の化学反応(光化学第1次過程)⁴⁰⁾が、 $\text{HCOH} \xrightarrow{h\nu} (\text{HCO}\cdot \text{または} \cdot\text{COH})$ のいずれかをFlynnは決めかねたが、最近イソプロパノールの光分解で、アルコールOHのHがまずとれることが証明されたので⁴¹⁾、 $\text{HCOH} \xrightarrow{h\nu} \text{HCO}\cdot$ が正しいと考えられる。

量子収率として、水素発生 (10^{-2})、鎖切断 (10^{-3}) ($\text{CO} + \text{CO}_2$) 発生 (10^{-3}) が測定されている³⁸⁾。

2.4.2 アラビノース生成反応:

主反応ではないが、アラビノースが木材¹³⁾、セルロース^{31)~33)36)}、オリゴ糖⁴²⁾、グルコース⁴³⁾などの高圧水銀灯の酸素気流下照射で得られている。Beelikら⁴²⁾はエーテル酸素の光吸収を重視した、acetal chromophore説をとらえた。最近Phillipsら⁴⁴⁾は、D-[1-¹⁴C]グルコースおよびD-[1-¹⁴C]グルコノ- α -ラク톤の水溶液に、酸素を通じながら光をあて、アラビノースとして¹⁴Cを含まないもののみを得た。したがって、acetal O-CH-Oが光を吸収することは、一層確かになった。

光化学第1次過程が $\text{O-CH-O} \xrightarrow{h\nu} \text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{O}$ である証拠はないが、もしこの反応が起きればラクトンができ⁴⁵⁾、さらに光を吸収してアラビノースができる。

アラビノースは、D-ソルビトールの水溶液に酸素を通じながら光照射してもできる⁴⁶⁾。

3. ヘミセルロースの光化学分解

木材が光にあると、ヘミセルロースは分解する。Table 1で、ペントザンが1.7%減っている。善本ら⁴⁷⁾は、シナノキをWeather Ometer中20時間光照射し、0.5%苛性ソーダ抽出液中の多糖類が、約0.1%増えるのを見出した。この多糖類は、市販デキストラン10 ($M_w=10000$, $M_n=4900$) とほぼ同じ分子量分布を示し、キシロースを主構成糖としていた。

単離したヘミセルロースの光分解は、セルロースの光分解に似ていると考えられる。酸素は光分解を促す⁴⁸⁾⁴⁹⁾。アセチル化キシランの20時間高圧水銀灯照射物について比較したところ、酸素中のものが窒素中のものより粘度低下が大きかった⁴⁸⁾。水中に懸濁させて150時間光照射したキシラン、グルコマンナンにも同じ傾向が見出された⁴⁹⁾。

光分解生成物として、種々の糖が検出されている。彭ら⁵⁰⁾は、4樹種の5%苛性カリ易溶ヘミセルロースの固相20時間高圧水銀灯照射物(空气中)からキシロースを、うち2樹種からはアラビノースをも検出した。彭ら⁴⁹⁾は、シナノキから単離したキシラン、ヒノキから単離したグルコマンナンを水中に懸濁して、酸素を通じながら、100時間高圧水銀灯で照射し、それぞれ次の糖を検出した。ただし、X: キシロース, G: グルコース, M: マンノースである。キシラン (X, X₂, X₃, X₄, X₅)、グルコマンナン (G, M, G-M, G-X, M-M, X-G-G, M-M-G, G-M-M, M-M-M, M-G-G)。

ヘミセルロースの特徴的な反応として、ペントザンとヘキソザンの光分解の違いがある。彭ら⁴⁹⁾は光照射の初期段階で、ペントザンの粘度低下、重合度減少(過ヨ

ウ素酸化法による)が40~50%であるとき、ヘキソザンでは20~30%にすぎないことを見出した。この違いがなにに起因するかは未だわかっていない。

以上、ヘミセルロースの光分解について簡単に紹介した。ヘミセルロースは純粋になりにくいし、少量のリグニンを含むことも避けがたい。これらの光分解への影響は無視できないが、上に紹介した光分解は再現性もあり、きわだつたものなので、ヘミセルロース自身の光吸収に起因する反応と考えられる。

4. リグニンの光化学分解

木材が光にあたると、リグニンは分解する。Forman¹²⁾は、抽出成分を除いた spruce を Fade-Ometer 中 170 時間あるいは $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光で 710 時間照射し、硫酸リグニンが 6.4% あるいは 4.6% 減るのを見出した。Table 1 でも、約 3.5% のリグニンの減少が認められる。このときのリグニンの変化の1つは低分子化らしく、上記 710 時間照射物でエタノール抽出物は約 4.5% 増え、Table 1 でアルコール-ベンゼン抽出物は 3.5% 増えており、この量は偶然か、リグニンの減少量とみあっている。光分解生成物として、バニリン¹³⁾ とシリンガアルデヒド¹⁴⁾ が検出されている。ヒノキのジオキサンリグニンを、空気中高圧水銀灯で 24 時間照射すると、低分子化し、アセトグアヤコン、コニフェリルアルデヒドが生じた¹⁵⁾。

脱メトキシル反応は、リグニンの光反応の著しい特色で、木材の黄変と関係があるらしい¹⁷⁾。spruce が光にあたると、硫酸リグニン中のメトキシル量は次のように変化する¹²⁾。Fade-Ometer 中、170 時間照射 (15.6% → 10.5%)。 $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光 710 時間照射 (16.2% → 14.9%)。この2つの照射による硫酸リグニンの減少量は、6.4% と 4.6% であり差がなく、Fade-Ometer の光がより脱メトキシルを起こしやすく、 $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光が、よりリグニン分解を起こしやすいといえそうである。

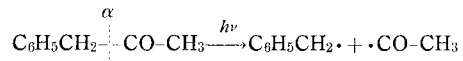
リグニスルホン酸およびアルカリリグニンの 0.5% 水溶液は、高圧水銀灯により空気中で 30 分間照射されると、紫外吸収の強度が下がった¹⁸⁾。

リグニンの光分解は多糖類の光分解とくらべると、かなり異質なものを含んでいる。分解という言葉をすぐ連想させる低分子化反応、脱メトキシル反応、それにもかするとベンゼン核開裂反応。このようなさまざまな反応は、さまざまな光吸収基に起因するだろう。

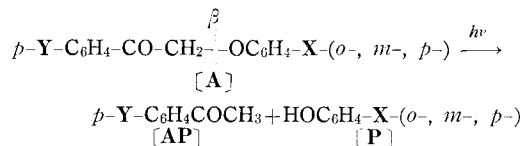
リグニンが多くのカルボニル基を含み、カルボニル基が光反応性に富むのは、よく知られている。カルボニル基を含む化合物の光反応は、励起カルボニルによる水素

引抜き反応であることが多い。Kringstad⁷⁾ は、木材の光による変色の原因として、 α -カルボニル(フェノン類)による水素引抜き反応をあげている。微量の変化が反映する変色はさておき、この反応がリグニンの光分解にとっては、大した役を果たしていないと思う。水素引抜き能力は、カルボニルが空間的に CH_2 鎖やベンゼン核で包まれると、著しくおちる¹⁹⁾。こんな状態が木材中または単離リグニンのカルボニルの状態に対応すると思う。そうならば、ヘミセルロースの CH のような水素放出基と共存しても、 CH が $\text{H}\cdot$ をリグニンの $\text{C}=\text{O}$ に与えることは起きそうにない。仮に起きたとしても、生じたラジカル $\cdot\text{C}-\text{OH}$ が結合の切断にむかう反応は、限られた構造に含まれるカルボニルの場合のみである。

光励起カルボニルが結合の切断に関係する反応として、Norrish I 型の開裂と呼ばれるものがある。リグニンモデルとみなせる物質の例として、次の反応がある⁵⁴⁾。

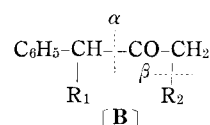


フェノキシ基 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ は、リグニン中に多い。佐分ら⁵⁵⁾⁻⁵⁹⁾ は、リグニンの光分解からヒントを得て、カルボニルとフェノキシとをくみあわせたケトン [A] を光照射し、ケトン [AP]、フェノール [P] などの生成を確認した。この反応は溶剤および置換基 $\text{Y}(\text{Y}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3)$ の種類に関係なく進み、置換基 $\text{X}(\text{X}=\text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3)$ の影響をうけた⁵⁰⁾。



その他示されたことは、i) n, π^* 3 重項による水素引抜き反応でなく、 n, π^* 1 重項から起きること⁵⁷⁾、ii) 光吸収基の β 位にフェノキシ基があるのが重要なこと⁵⁸⁾、iii) 溶剤の水素供与力より極性寄与が重要なこと⁵⁹⁾である。

ケトン [B] のベンゼン中光分解は、($\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{OC}_6\text{H}_5$) のとき、ケトン [A] 同様 1 重項からの β 開裂が中心だが、($\text{R}_1=\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2=\text{H}$) のとき、Norrish I 型の α 開裂もかなり起きた⁵⁹⁾。



リグニンの脱メトキシル反応機構については、その

手がかりになるような、モデル物質の有機光化学反応を筆者は知らない。

予想外のことだが、ベンゼンが必ずしも光に安定ではないことが、最近明らかになってきた⁴⁰⁾。酸素があれば、 $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光照射でムコンディアルデヒド $\text{OHC}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$ 、その他酸化物が生じた⁶⁰⁾⁶¹⁾。

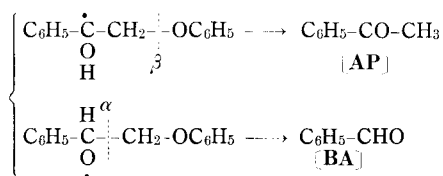
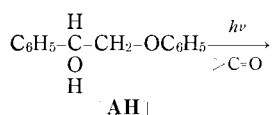
5. その他の光化学分解

多糖類に比べて、リグニンは光を吸収する。したがって、リグニン-ヘミセルロース結合体は、光分解しやすい⁶²⁾。セルロースが $\lambda>2900 \text{ \AA}$ の光吸収体であるので、リグニンが光を吸収し、そのエネルギーがなんらかの機構⁴⁰⁾でセルロースに移動し、後者が分解することもありうる。適例ではないが、ジュート(黄麻)のリグニンをしみこませた綿セルロースは、光劣化しやすいという⁶³⁾。ただし木材リグニンについて同じことをやったが、効果はあらわれなかった⁶⁴⁾。

抽出成分にあるカルボニル基が多糖類やリグニンから水素を引き抜く反応は、木材中でも起こりうる。反応の難易は、糖類やリグニンの水素の状態と抽出成分の種類の方方に左右される。

Wellis⁶⁵⁾は、アルコール類のアントラキノン共存下光酸化分解が、酸素の消費量測定であらわせることを速度論的に示し、このことに基づいて、糖の立体配座と光酸化とは関連があることを明らかにした。Baughら⁶⁶⁾は同様の光酸化分解がアントラキノン **A** からできたセミキノン遊離基 **AH**・の ESR シグナルの消失量測定であらわせることを速度論的に示し、各種アルコール類に関してセミキノン遊離基と酸素消失の相対速度の類似性を指摘した。この遊離基の特異な役を佐分ら⁷⁰⁾も認めた。

佐分ら^{67)~70)}は、リグニンモデル化合物の1つとしてアルコール **AH** をとりあげ、抽出成分関連カルボニル化合物共存下における光分解反応を追究した。アルコール **AH** は $\lambda>3000 \text{ \AA}$ 光で分解しないが、カルボニル化合物共存では光分解し、アセトフェノン **AP**、ベンズアルデヒド **BA** などが生じた⁶⁷⁾。本反応が下記



のものであることが、重水素同位体効果などで明らかにされた⁶⁸⁾⁷⁰⁾。興味深いことには、カルボニル化合物の種類により、アルデヒド **BA**/ケトン **AP** が違う⁷⁰⁾。アントラキノン (9.4×10^{-2}) > 1,4-ナフトキノン > キアントン > アントロン > クロモン (1.1×10^{-1}) が **BA** > **AP** で、4-クロマノン (4.0×10^{-1}) > ミソフェノン > α -テトラロン (8.0×10^{-2}) は、**BA** < **AP** であった。

6. 木材の光化学分解

Kalnins¹⁰⁾は、木材の光化学分解を包括的に調べた。試料は、Douglas-fir と yellow-birch である。前者はリグニンと似た紫外吸収を示し¹⁰⁾、後者の ESR シグナルは室内光でも生まれ、紫外光で著しく強まった¹¹⁾。312時間、 $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光をあてたとき重量減は約18%で、その時間内の炭酸ガス、一酸化炭素、酸素の発生速度は一定であった。

Kalnins¹⁰⁾は、ガス発生量を木材光分解の日安とし、次の興味ある結果を得た(「」内)。

i) 「等受光エネルギー量で比較したとき、 $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光(空气中)は $\lambda=3500 \text{ \AA}$ 光の2倍弱の作用があった」。この $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光の作用の2倍は、綿セルロースの光照射で発生するカルボニル量についての値、約50倍²¹⁾より著しく小さい。2種の波長の光の作用が、木材とセルロースで著しく違うのは、(イ) $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光の作用が(木材<セルロース)、(ロ) $\lambda=3500 \text{ \AA}$ 光の作用が(木材>セルロース)のいずれかによる。先に筆者は、リグニンに関して $\lambda>2900 \text{ \AA}$ 光の脱メトキシル作用が強いことを指摘した。そこで上記(イ)(ロ)のうち(ロ)をとり、次の提案をしたい。「 $\lambda>2900 \text{ \AA}$ 光は、空气中で綿セルロースより木材に強く働く。その因は脱メトキシル反応を含む、リグニンの光反応にある」

ii) 「 $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光分解は窒素中でも起きるが、空气中では20倍も強く起きる」。雑ないい方をすれば、セルロースの $\lambda=2537 \text{ \AA}$ の光分解は、酸素の影響をあまり受けない。酸素がリグニンの $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光分解に与える影響は、報告されていない。ただ、ベンゼンが酸素気流中では光分解する⁶¹⁾という既述の事柄は、木材の $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光酸化分解におけるリグニンの重要性をきわだたせるように思う。

iii) 「炭酸ガス CO_2 の発生に関して $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光150時間照射(窒素中)により木材の分解では post-irradiation effect が見出されたが、セルロースでは見出されなかった」。鎖切断などに関するセルロースの post-irradiation effect はよく知られたことなので²²⁾、これは矛盾しているように思える。この説明として Kalnins¹⁰⁾

は、CO₂の発生が鎖切断に関係せずセルロースの他の部分の分解に起因するので、post-irradiation effectを見出しえなかったとしている。しかし筆者は、Flynn³⁸⁾の見出したCO₂と鎖切断の関連性の存在を評価し、少し荒い推論だが、次のように提案したい。“ $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光150時間照射で発生するCO₂、およびそのpost-irradiation effectは、木材のリグニンに起因する”

iv) [$\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光(真空中または窒素中)による、木材についての量子収率は、 $\phi_{H_2}=0.3 \times 10^{-2}$ および $\phi_{(CO_2+CO)}=0.5 \times 10^{-3}$ であった]。この値は、綿セルロースについての量子収率、 $\phi_{H_2}=10^{-2}$ 、 $\phi_{(CO_2+CO)}=10^{-3}$ ³⁸⁾の約半分である。ちなみに、ベンゼンからムコンディアルデヒド生成の量子収率(酸素中)は 10^{-3} である⁶¹⁾。

Kalnins¹⁰⁾は、リグニンが $\lambda=2537 \text{ \AA}$ 光を吸収し、エネルギー移動が起こり、セルロースが分解してガスが発生したと考えているらしいが、筆者には彼の定量化したガスの大部分が、リグニンの光分解物のように思える。当然のことだが、木材中のセルロースも分解しているが、ガスにはなっていない。

光分解に関し、木材主成分の挙動の研究は多いが、木材を「1つの系」とみた研究はない。ここでいう「1つの系」とは、光吸収に始まり、多分ガス化で終わるまでの、さまざまな成分間でのエネルギー移動をいいたいのだが、この種の研究の発展が木材主成分の、光で起こされた挙動の和としてあらわれることは少ないであろう。それは、先に包括的と呼んだKalnins¹⁰⁾のような研究に、木材独自の方法を組み込むことで実現されると思う。いつも思い起こしたいことは、光吸収について木材はセルロースと違う。単なるガス分析は、木材光分解の目安を与えても、分解機構や被光材について、なにも情報を与えない。

総説をまとめるにあたって抱いた感想で、“むすび”に代えさせていただきたい。

文 献

- 1) R. W. Singleton, R. K. Kurkel and B. S. Sprague: *Textile Res. J.*, **35**, 228 (1965)
- 2) F. L. Browne and H. C. Simonson: *F. P. J.*, **7**, 308 (1957)
- 3) V. P. Miniutti: U. S. Forest Service Research Paper, FPL 74 (1967)
- 4) 善本知孝: 木材工業, **25**, 70 (1970)
- 5) V. P. N. Nambiyar: *F. P. J.*, **10**, 48 (1960)
- 6) 南 亨二, 善本知孝ほか2名: 木材誌, **13**, 91, 96 (1967), **17**, 22 (1971)
- 7) K. Kringstad and S. Y. Lin: *Tappi*, **52**, 1070 (1969), **53**, 658, 1675, 2296 (1970)
- 8) 今村博之: 木材工業, **25**, 201 (1970)
- 9) H. F. Lewis and D. Fronmuller: *Paper Trade J.*, **121**, 25 (1945)
- 10) M. A. Kalnins: U. S. Forest Service Research Paper, FPL 57 (1966)
- 11) M. A. Kalnins, C. Steelink and H. Tarkow: *ibid.*, FPL 58 (1966)
- 12) L. V. Forman: *Paper Trade J.*, TAPPI Sec., 265 (1940)
- 13) 善本知孝, 南 亨二: 木材誌, **14**, 324 (1968)
- 14) W. Sandermann und F. Schlumbom: *Holz Roh-Werkstoff*, **7**, 245 (1962)
- 15) J. G. Calvert and J. N. Pitts, Jr.: "Photochemistry," John Wiley & Sons, New York, p. 19, p. 20, p. 285 (1966)
- 16) 鯨井忠五: 繊維誌, **21**, 183, 190 (1965)
- 17) M. Z. Gavrilov and I. N. Ermolenko: *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **6**, 754 (1967) *A. B. I. P. C.*, **38**, abstr. 6556
- 18) S. D. Toner and K. F. Plitt: *Tappi*, **45**, 681 (1962)
- 19) M. Z. Gavrilov and I. N. Ermolenko: *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **5**, 762 (1966) *A. B. I. P. C.*, **38**, abstr. 1780
- 20) I. N. Ermolenko and M. Z. Gavrilov: *Vestsi Akad. Nauk Belarusk. SSR, Ser. Fiz. Mat. Nauk*, 126 (1966) *A. B. I. P. C.*, **38**, abstr. 3369
- 21) A. H. Reine and J. C. Arthur, Jr.: *Textile Res. J.*, **40**, 90 (1970)
- 22) G. O. Phillips and J. G. Arthur, Jr.: *ibid.*, **34**, 497, 572 (1964)
- 23) T. N. Kleinert: *Holzforchung*, **18**, 24 (1964)
- 24) G. O. Phillips et al.: *Textile Res. J.*, **36**, 822 (1966)
- 25) R. L. Desai: *Pulp Paper Mag. Can.*, T322 (1968)
- 26) H. F. Launer and K. L. Wilson: *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 958 (1949)
- 27) G. S. Egerton: *J. Soc. Dyers Colorists*, **65**, 764 (1949)
- 28) G. S. Egerton et al.: *ibid.*, **79**, 49 (1963)
- 29) E. H. Daruwalla, A. P. D. Silva and A. C. Mehta: *Textile Res. J.*, **37**, 147 (1967)
- 30) R. L. Desai and J. A. Shields: *Makromol. Chem.*,

- 122, 134 (1969)
- 31) V. A. Beélik and J. K. Hamilton: *Papier*, **13**, 77 (1959)
- 32) B. C. Bera, S. D. Kapila and D. A. L. Rao: *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **21**, 444 (1962)
- 33) B. A. Gingras *et al.*: *Textile Res. J.*, **33**, 1000 (1963)
- 34) V. A. Beélik and J. K. Hamilton: *Chem. and Ind.*, **1965**, 1341
- 35) B. C. Bera: *ibid.*, **1965**, 2068
- 36) E. H. Daruwalla and N. M. daCosta: *ibid.*, **1966**, 597
- 37) J. H. Flynn: *J. Polymer Sci.*, **28**, 83 (1958)
- 38) J. H. Flynn and W. L. Morrow: *ibid.*, **A2**, 81 (1964)
- 39) J. H. Flynn and W. L. Morrow: *ibid.*, **A2**, 91 (1964)
- 40) P. A. Leermakers, A. A. Lamola and N. J. Turro: "Energy Transfer and Organic Photochemistry", Interscience Publishers, New York, p.11, p.18, p.177 (1969)
- 41) C. v. Sontag: *Tetrahedron*, **24**, 117 (1968)
- 42) V. A. Beélik and J. K. Hamilton: *J. Org. Chem.*, **26**, 5074 (1961)
- 43) G. O. Phillips and G. J. Moody: *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3398
- 44) G. O. Phillips and T. Rickards: *ibid.*, **(B)**, **1969**, 455
- 45) T. Yamagishi, T. Yoshimoto and K. Minami: *Tetrahedron Letters*, 2795 (1971)
- 46) G. O. Phillips and W. J. Griddle: *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3984
- 47) 善本知孝, 南 享二: 第21回木材学会大会要旨, p.166 (1971)
- 48) 山岸 隆, 善本知孝, 南 享二: 木材誌, **16**, 87 (1970)
- 49) 彭 振揚, 善本知孝, 南 享二: 第21回木材学会大会要旨, p.165 (1971)
- 50) 彭 振揚, 南 享二, 善本知孝: 木材誌, **13**, 155 (1967)
- 51) 佐分義正, 善本知孝, 南 享二: 第16回木材学会大会要旨, p.175 (1966)
- 52) T. N. Kleinert: *Papier*, **24**, 563 (1970)
- 53) 中田富紘, 善本知孝, 南 享二: 第19回木材学会大会要旨, p.252 (1969)
- 54) Y. Ogata, K. Takagi and Y. Izawa: *Tetrahedron*, **24**, 1617 (1968)
- 55) 佐分義正, 南 享二, 善本知孝: 日化, **88**, 557 (1967)
- 56) 佐分義正, 善本知孝, 南 享二: 同上, **88**, 1326 (1967)
- 57) 佐分義正, 善本知孝, 南 享二: 同上, **89**, 1248 (1968)
- 58) 佐分義正, 善本知孝, 南 享二: 同上, **91**, 554 (1970)
- 59) 佐分義正, 善本知孝, 南 享二: 同上, **92**, 990 (1971)
- 60) K. Wei, J.-C. Mani and J. N. Pitts, Jr.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4225 (1967)
- 61) E. Farenhorst: *Tetrahedron Letters*, 4835 (1968)
- 62) 谷村健次郎, 善本知孝, 南 享二: 第18回木材学会大会要旨, p.57 (1968)
- 63) C. W. McMillan and H. P. Bhattacherjee: *J. Textile Inst.*, **45**, T700 (1954)
- 64) T. N. Kleinert: *Papier*, **24**, 207 (1970)
- 65) C. F. Wells: *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3100
- 66) P. T. Baugh, G. O. Phillips and J. C. Arthur, Jr., *J. Phys. Chem.*, **70**, 3061 (1966)
- 67) 佐分義正, 善本知孝, 南 享二: 日化, **90**, 587 (1969)
- 68) 佐分義正, 善本知孝, 南 享二: 同上, **91**, 371 (1970)
- 69) 佐分義正, 善本知孝, 南 享二: 同上, **91**, 462 (1970)
- 70) 佐分義正, 善本知孝, 南 享二: 同上, **92**, 552 (1971)