

리그닌 二量體 모델化合物的 合成

- Veratrylglycerol- β -vanillylalcohol ether 化合物 -

趙菊蘭¹⁾ · 黃炳浩²⁾

Synthesis of Dimeric Lignin Model Compounds - Veratrylglycerol- β -vanillylalcohol ether compounds -

Julan Zhao¹⁾ and Byung-Ho Hwang²⁾

要 約

Veratrylglycerol- β -vanillylalcohol ether 결합(β -O-4 linkage)을 갖는 二量體 리그닌 모델化合物를 合成하여 각종 리그닌 反應의 試料로서 活用하고자 3,5-dimethoxyacetophenone 을 出發物質로 하여 β -ring에 側鎖를 갖는 二量體 리그닌 모델化合物(I-IV)을 合成하였고, 융점 측정, ^1H (^{13}C)-NMR 및 Mass 스펙트라에 의하여 그 化學構造를 同定하였다.

이 合成化合物중에서 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2'-methoxy-4'-hydroxymethylphenoxy) ropanediol-1,3[IV]는 매우 중요한 리그닌 二量體 化合物이다.

이러한 리그닌 合成研究는 基礎的인 研究의 重要性 뿐만아니라 應用面에서도 그 活用도가 높을 것이다.

ABSTRACT

Two dilignols composed of β -O-4 structure, a important substructure compound in lignin, was synthesized in high yield in a series of the synthetic studies of lignin model compounds. The dimers were identified with ^1H and ^{13}C -NMR and Mass spectroscopy. The important compound of among them, the final synthetic compound [IV], is called 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2'-methoxy-4'-hydroxymethylphenoxy)-pro-

1) 江原大學校 大學院 林産加工學科:Dept. of Wood Science and Technology, Graduate School, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

2) 江原大學校 林科大學 林産加工學科:Dept. of Wood Science and Technology, College of Forestry, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

panediol-1,3.

This dimeric lignin model compounds should be usefull for the studies of lignin reactions such as pulping, bleaching, pyrolysis, hydrogenolysis, oxidation, reduction, biodegradation, and chemical utilization.

Keywords : Lignin model compound, Veratryl ring, Vanillin, β -O-4 Linkage, Lignin reaction, Pyrolysis, Biodegradation

緒 論

木材의 主要成分인 cellulose, hemicellulose 및 lignin을 系統的을 分離하여 이용하려는 연구가 구미 각국에서 활발히 進行되고 있는데, 이는 머지 않아 化石資源의 枯渴로 말미암아 木質界 Biomass로부터 중요한 에너지 및 化學工業原料를 生産하기 위한 基礎와 應用的인 연구를 하기 위함이다. 특히 1930년대 以後에 리그닌의 分解反應과 그 化學構造에 관한 연구가 활발히 이루어지기 시작하여 그 基本骨格 및 각종 結合樣式들이 밝혀지게 되었으며 最近에는 數千 單位를 갖는 리그닌 模式圖가 發表¹⁻⁴⁾ 되었다. 이 高分子 리그닌에 存在하는 중요한 結合形式들은 β -O-4, β -1, β - β , 5-5, β -5, coumaran 등이다. 근래에는 이들 結合樣式을 갖는 리그닌 모델化合物을 有機合成하여 각종 反應의 試料로서 이용하는 연구^{5-12, 24-26)}들이 활발히 이루어지고 있으며, 또한 化石資源의 枯渴로 말미암아 木質biomass로부터 중요한 化學工業原料를 생산하기 위한 연구들이 수행되고 있는데, 특히 芳香核과 炭化水素를 많이 갖고 있는 리그닌을 합리적으로 利用하려는 基礎 및 應用研究⁸⁻¹⁰⁾가 이루어지고 있다. 리그닌의 化學反應性을 研究¹⁴⁻¹⁹⁾하기 위하여는 加水分解(hydrolysis), 水素化分解(hydrogenolysis), 酸化分解(oxidation), 酸分解(acidolysis) 등이 있고, 펄프연구를 위해서는 鹽素化(chlorination), 펄프漂白(pulp

bleaching) 등이 있다.

Biomass 이용 研究面^{13-15, 23)}에서는 熱分解(pyrolysis), 燃燒化(combustion), 가스化反應(gasification), 液化反應(liquefaction), 알코올反應(alcoholysis) 등이 있으며, 最近 세계 각국에서 많이 研究하고 있는 微生物分解(biodegradation)^{17, 18, 22)} 등의 反應과 分解를 통해 그 매카니즘을 糾明하기 위하여 각종 리그닌이 중요한 試料로서 널리 利用되고 있다.

본 研究에서는 이 리그닌 중에 가장 頻度 높게 存在(30-50%)하는 β -O-4 二量體 3종의 化合物을 合成하여 IR, $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -NMR, Mass spectra에 의하여 그 化學構造를 決定하였다.

材料 및 方法

1. 分析器機

리그닌 모델化合物의 合成의 進行과정을 체크하기 위하여 TLC(aluminum sheets, silicagel 60F)로 조사하였다. 展開溶媒로는 hexane : ethylacetate(2:1, v/v)와 toluene : formic acid : ethylformate(5:1:4, v/v)를 사용하였다. 合成 리그닌化合物의 構造解析을 위하여 사용한 IR spectra는 Philips社의 Infrared spectrophotometer(SP 3-100)를 사용하였다. $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -NMR spectra는 Varian model FT-80A spectrometer와 Bruker

WM-250 FT NMR spectrometer를 사용하였으며, Mass spectra는 VG Analytical사의 High Resolution Mass spectrometer (VG 70-VSEQ)를 사용하여 합성 리그닌 모델化合物的 化學構造를 決定하였다.

2. 모델化合物的 合成

본 實驗에서 合成한 各 化合物의 合成經路는 Fig. 1과 같으며, 그 合成方法을 다음과 같다.

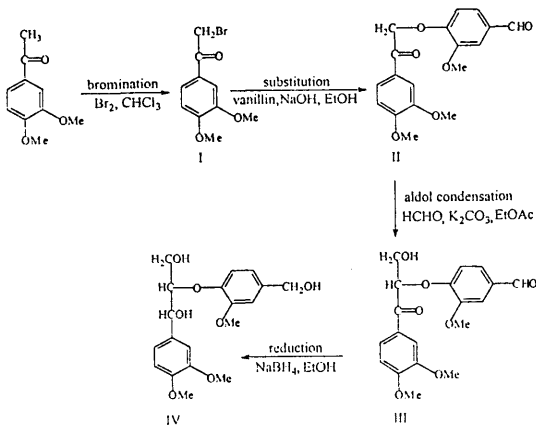


Fig.1. Synthetic pathway of veratrylglycerol-β-vanillylalcohol ether(IV)

2.1 α-Bromo-3,4-dimethoxyacetophenone [I]의 合成

3,4-dimethoxyacetophenone 5g(0.0279 mol)을 500ml 둥근flask에 넣고 chloroform 250ml에 녹이고, N₂ gas하에서 Br₂ 2.0ml(0.039mol)을 서서히 適下하면서 攪拌反應을 약 4시간 소형 TLC로 조사하면서 反應시켰다.

이 反應액을 포화 NaHCO₃ 용액과 증류수로 각각 3회씩 洗淨하고, MgSO₄로 수분을 除去한 후 濾過하고 減壓濃縮하여 ethanol로 결정화시켰다.

흰색분말로 5.599g(수율 77.87%)을 얻었으며 TLC는 n-hexane-ethylacetate(2:1)

의 경우 Rf치는 0.43이었으며 melting point는 58.5~59.5℃였다.

2.2 α-(2'-Methoxy-4'-formylphenoxy)-3,4-dimethoxyacetophenone [II]의 合成

Vanillin 2.0g(0.0134mol)과 NaOH 0.55g(0.1383mol)을 ethanol 200ml에 용해시켜 80℃이하에서 還流시켰다. 이 용액에 合成化合物 [I] 3.0g(0.0119mol)을 100ml ethanol에 용해시켜서 서서히 適下하면서 3시간 攪拌反應시켰다.

반응 후 남은 NaOH를 제거하기 위해 증류수 50ml를 가하고 5% HCl로 산성화시켜서 침전을 濾過하고 침전물을 증류수와 ethanol로 씻은 후 眞空乾燥하였다.

수율은 88.56%였으며 TLC의 Rf치는 0.26이었으며 melting point는 130~131℃이었다.

2.3 3,4-Dimethoxy-α-(2'-methoxy-4'-formylphenoxy)-β-hydroxypropionophenone [III]의 合成

合成化合物 [II] 2.0g(0.0061mol)과 K₂CO₃ 0.8369g(0.0061mol)과 formaldehyde 2.0 ml(37%)을 100ml ethylacetate에 용해시켜서 30±5℃에서 3시간 攪拌反應시켰다.

이 反應액을 증류수 30ml로 3회 洗滌하고 MgSO₄로 탈수시켰다. evaporator로 ethylacetate를 減壓濃縮 시키고 ethanol로 결정화시켜서 흰색분말 1.956g을 얻었다. Rf치는 0.28이었으며, melting point는 149~150℃이었다.

2.4 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxy-4-hydroxymethylphenoxy) propanediol-1,3 [IV]의 合成
合成化合物 [III] 1.0g(0.0028mol)과 NaBH₄ 0.454g(0.012mol)을 ethanol 150ml에 녹

이고 28°C에서 6시간 攪拌還元反應시켰다.

반응물을 증류수를 가하여 희석시키고 ethanol을 減壓濃縮 시키고 chloroform 100ml로 3회 추출하여 chloroform 층을 MgSO₄로 탈수시키고 evaporator로 減壓濃縮 하였다.

syrup상 물질을 분리하기 위하여 preparative TLC(20×20cm)를 실시하였다.(전개용매는 hexane-ethylacetate 1:4)

TLC 분말을 ethanol로 溶出하여 濾過하여 단일 피크로 순수한 물질을 單離하였다. TLC의 Rf치는 0.13이었으며 수율은 86%이었다.

結果 및 考察

1. 2.1 α -Bromo-3,4-dimethoxyacetophenone(I)의 合成

合成化合物(I)은 出發物質 3,4-DMA로부터 쉽게 고수율로 brom化가 일어났다.

Mass 스펙트라에서 molecular ion는 M⁺ 258(20.1%)이며, base ion peak는 m/z 165(100%)이고, 그외 중요한 fragment ion은 m/z 151(0.8%), m/z 137(0.5%) 등이다. 이로서 合成化合物(I)은 α -bromo-3,4-dimethoxyacetophenone으로 構造 決定하였다.

2. α -(2'-Methoxy-4'-formylphenoxy)-3,4-dimethoxyacetophenone(II)의 合成

合成化合物(I)에서 縮合反應을 통하여 化合物(II)로 合成하였다.

IR 스펙트라에서는 IR ν $\frac{KBr}{max} cm^{-1}$: 1670cm⁻¹에 conjugated carbonyl(ketone)의 stretching이 잘 나타나고 있다.

¹H-NMR 스펙트라에서도 δ $\frac{CDCl_3}{TMS}$ (ppm)

3.94(3H, s, OCH₃-B), 3.97(6H, s, OCH₃-A), 5.44(2H, s, H- β), 6.86(1H, d, J=8, H-5), 6.92(1H, d, J=8, H-5'), 7.34, 7.41(1H, dd, J=2, H-6), 7.46(1H, d, J=2, H-2), 7.58(1H, d, J=2, H-2'), 7.66(1H, t, J=2, 9, H-6'), 9.85(1H, s, H- α')등의 signal이 잘 나타나며, ¹³C-NMR 스펙트라에서는 δ $\frac{CDCl_3}{TMS}$ (ppm) 56.05, 56.12, 56.20(3OCH₃), 71.17(C- β), 109.86(C-2), 110.29(C-5), 110.36(C-5'), 112.58(C-2'), 122.79(C-6), 126.43(C-6'), 127.47(C-1), 131.03(C-1'), 149.56(C-3), 150.08(C-3'), 153.05(C-4), 154.33(C-4'), 191.05(C- α'), 192.05(C- α) 등으로 歸屬된다.

Mass 스펙트라에서도 molecular ion이 M⁺ 330(25.6%)이며, base ion peak는 m/z 165(100%)이고, 그외 중요한 fragment ion은 m/z 180(5.6%), m/z 151(32%), m/z 137(10%), m/z 122(7.0%) 등으로서, 合成化合物(II)는 α -(2'-methoxy-4'-formylphenoxy)-3,4-dimethoxyacetophenone으로 構造 決定하였다.

3. 3,4-Dimethoxy- α -(2'-methoxy-4'-formylphenoxy)- β -hydroxypropiofenone(III)의 合成

合成化合物(II)를 formaldehyde, K₂CO₃, EtOAc로 hydroxymethylation시켜 化合物(III)를 合成하였다.

IR 스펙트라에서는 수산기와 α 位와 β -ring의 4'位의 carbonyl基의 흡수대가 각각 IR ν $\frac{KBr}{max} cm^{-1}$: 3530(O-H stretching), 1670(conjugated C=O stretching)에 잘 나타나고 있다.

¹H-NMR 스펙트라에서도 δ $\frac{CDCl_3}{TMS}$ (ppm) 3.37(1H, t, OH), 3.89(6H, s, OCH₃-A), 3.94(3H, s, OCH₃-B), 4.15(1H, t, H- γ), 5.63(1H, t, H- β), 6.82(1H, d, J=8, H-5), 6.88(1H, d, J=8, H-5'), 7.28, 7.32(1H, dd, H-6), 7.40(1H, d,

J=2, H-2), 7.58(1H, d, J=2, H-2'), 7.73, 7.77(1H, dd, H-6'), 9.79(1H, s, H- α') 등으로 歸屬된다.

$^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트라에서는 $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ (ppm) 55.99, 56.18, 58.39(3OCH₃), 63.73(C- γ), 83.09(C- β), 110.09(C-2), 110.30(C-5), 110.88(C-5'), 114.64(C-2'), 123.56(C-6), 126.44(C-6'), 127.63(C-1), 131.36(C-1'), 149.51(C-3), 150.27(C-3'), 152.31(C-4), 154.42(C-4'), 191.00(C- α'), 193.87(C- α) 등으로 歸屬되며,

Mass 스펙트라에서는 molecular ion이 M⁺ 360(0.5%), base ion peak는 m/z 165(100%), 그외 중요한 fragment ion은 m/z 342(55%), m/z 330(53%), m/z 311(9%), m/z 151(91.5%), m/z 137(29%) 등이다.

이 결과 본 合成化合物(III)는 3,4-dimethoxy- α -(2'-methoxy-4'-formylphenoxy)- β -hydroxypropiophenone으로 構造 決定하였다.

4. 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(2'-methoxy-4'-hydroxymethylphenoxy)-propanediol-1,3(IV)의 合成

合成化合物(III)를 NaBH₄로 還元하며 化合物(IV)를 合成하였는데 이는 매우 중요한 反應이다. 즉 α 位の ketone基나 β -ring의 aldehyde基가 동시에 還元되어 水酸化하는 反應이며 β -ring이 側鎖를 갖는 것에 큰 의미가 있다.

Fig. 2는 acetyl化한 化合物(IV)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라로서 $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ (ppm) 1.84(3H, s, OAc- α), 1.89(3H, s, OAc- α'), 1.94(3H, s, OAc- γ), 4.52-4.61(1H, m, H- β), 4.84(1H, d, H- α'), 5.85, 5.94(1H, dd, J=

6, 12, H- α), 6.65-6.89(6H, m, Arom-H-A-B) 등이며, 또한 acetyl化한 化合物(IV)의 $^{13}\text{C-NMR}$ 에서도 $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ (ppm) 20.4, 20.5, 20.8(3OAc), 55.7(3OCH₃), 62.5(C- γ), 65.9(C- α'), 73.9(C- β), 79.7(C- α), 11.1-110.4(C-2, C-5), 112.7(C-5'), 118.4(C-2'), 199.9(C-6), 120.0(C-6'), 128.9(C-1), 131.0(C-1'), 147.3(C-3), 148.1(C-3'), 149.1(C-4), 150.8(C-4'), 170.8-169.7(3Ac)등으로 歸屬된다.

Fig. 3은 Mass 스펙트라로서 molecular ion은 M⁺364(10%), base ion peak는 180(100%), 그외 중요한 fragment ion은 m/z 316(2%), m/z 210(12%), m/z 167(74.5%), m/z 151(40%), m/z 139(74%), m/z 121(26%) 등이며, 또한 acetyl化한 化合物(IV)의 Mass spectra에서는 molecular ion은 M⁺ 490(22.5%), base ion peak는 m/z 167(100%)이며, 그외 중요한 fragment ion은 m/z 371(3%), m/z 295(7%), m/z 281(11%), m/z 235(15%), m/z 221(29%), m/z 193(77%), m/z 180(20%), m/z 137(26%)등이 잘 나타나고 있는데, acetyl化한 合成化合物(IV)의 M⁺ 490(22.5%)은 유리상태의 合成化合物(IV)의 M⁺ 364(10%)의 차가 126인 것은 acetyl基가 3개 導入된 것으로 證明된다.

그리고 Fig. 4는 化合物(IV)의 fragmentation이다. M⁺ 364에서 a部分이 開裂되어 m/z 167로, b部分이 開裂되어 m/z 316으로, c部分이 開裂되어 m/z 139로, b, c部分이 開裂되어 m/z 180으로 되는 것을 알 수 있다.

이들의 결과로부터 合成化合物(IV)은 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2'-methoxy-4'-hydroxymethylphenoxy)-propanediol-1,3으로 構造 決定하였다.

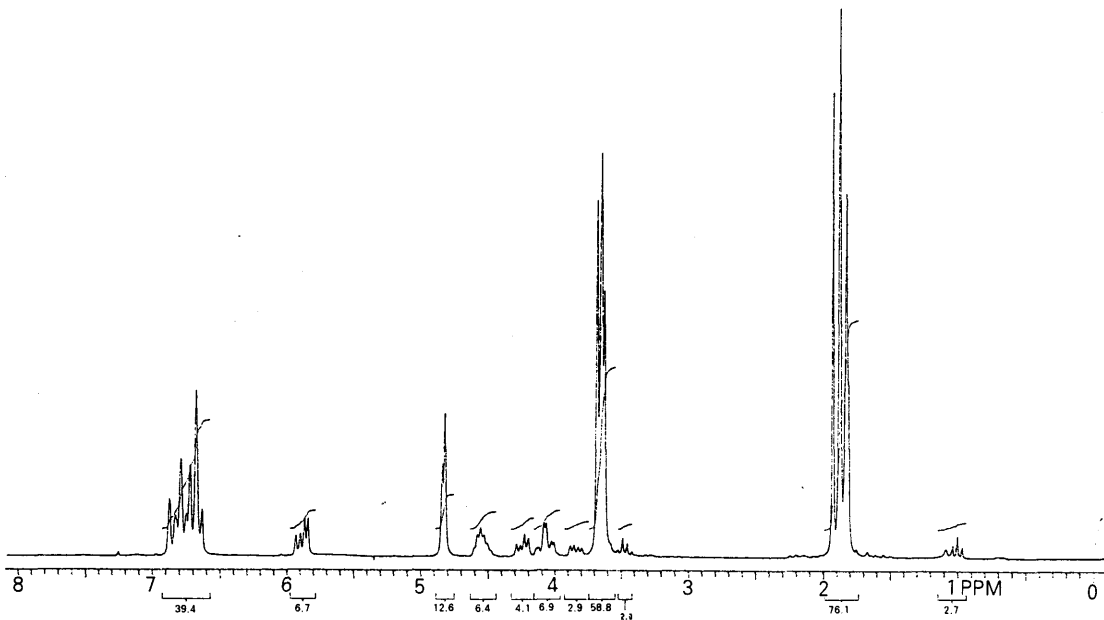


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of triacetate of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2'-methoxy-4'-hydroxymethylphenoxy)-propanediol-1,3(IV)

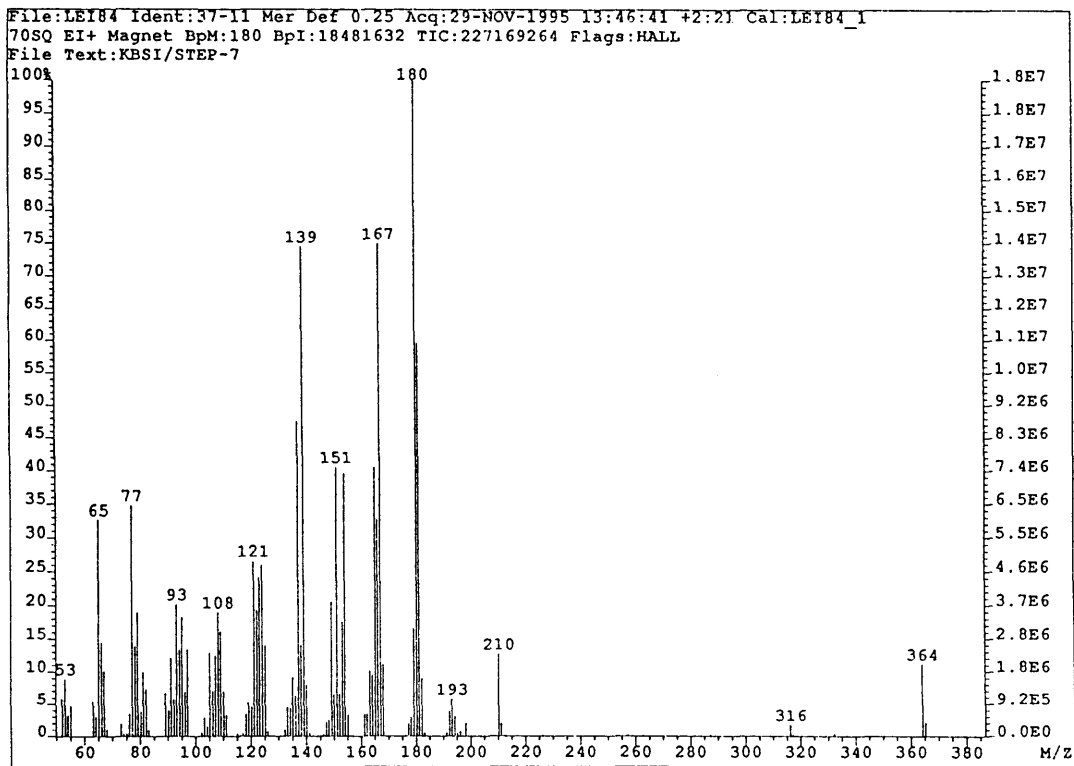


Fig. 3. Mass spectra of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2'-methoxy-4'-hydroxymethylphenoxy)-propanediol-1,3(IV)

引用文獻

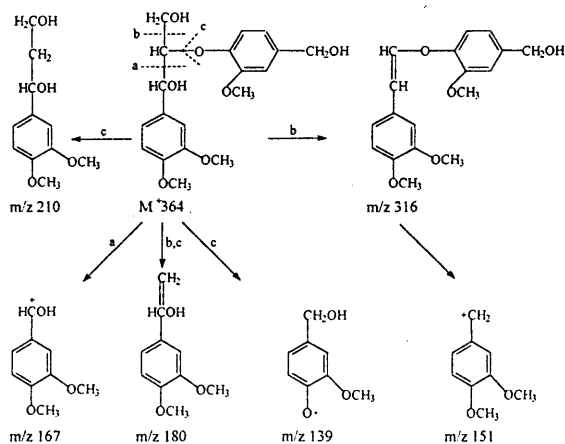


Fig. 4. A probable fragmentation of 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2'-methoxy-4'-hydroxymethylphenoxy)-propanediol-1,3[IV]

結 論

본 研究에서는 리그닌 構造單位중 가장 頻度 높게 存在하고 있는 β -O-4型 二量體 리그닌 모델化合物을 合成하여 각종 리그닌 反應試料로서 活用하기 위하여 實驗하였다.

3,4-dimethoxyacetophenone을 出發物質로 하여 β -O-4 結合을 갖는 化合物 [II]-[IV]을 合成하여 IR, $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -NMR, Mass 스펙트라에 의하여 그 化學構造를 決定하였다.

이러한 合成 研究는 lignin化合物의 基礎的 研究 뿐만아니라 각종 리그닌 反應研究에 중요하게 活用될 것이다.

특히, 合成化合物[IV]는 veratrylglycerol- β -vanillylalcohol ether 또는 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(2'-methoxy-4'-hydroxymethylphenoxy)-propanediol-1,3이라고 命名하였으며, β 環에 側鎖를 갖는 것으로서 매우 가치있는 化合物이라 사려된다.

1. Adler, E. 1977. Wood Sci. Technol. 11 : 169-218.
2. Nimz, H. 1974. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13 : 313-321.
3. Sakakibara, A. 1980. Wood Sci. Technol. 14 : 89-100.
4. Glasser, W. G. and H. R. Glasser. 1981. Pap. Puu 63 : 71-83.
5. Adler, E. and E. Erikson. 1955. Guaiacylglycerol and its β -guaiacyl-ether. Acta Chem. Scand. 9:341-342.
6. Miksche, G. E., J. Gratzl and M. Fried-Matzka. 1966. Zur zynthese der beiden diastereomeren formen des guaiacylglycerin- β -(2-methoxyphenyl)-athers und des guaiacylglycerins. Acta Chem. Scand. 20 : 1038-1043.
7. Nakatsubo, F., K. Sato and T. Higuchi. 1975. Synthesis of guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether. Holzforschung 29(5) : 165-168.
8. Nakatsubo, F. and T. Higuchi. 1980. Synthesis of trimeric lignin model compounds composed of phenylcoumaran and β -O-4 structures. Mokuzai Gakkaishi 26(1) : 31-36.
9. Ralph, T. and R. A. Young. 1981. Synthesis of the lignin model compounds threo-guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether and threo-veratrylglycerol- β -guaiacyl ether. Holzforschung 35(1) : 39-41.
10. Hauteville, P. M. and M. C. Duclos-Jordan. 1986. Synthesis of oliglignols of β -O-4 type. Holzforschung 40(5) : 293-298.

11. Brunow, G. and K. Lundquist. 1984. A New synthesis of model compounds for the β -5 structural unit in lignins. *Acta Chem. Scand.* 38(4) : 335-336.
12. Landucci, L. L., S. A. Geddes and K. Kirk. 1981. Synthesis of ^{14}C labeled 3-methoxy-4-hydroxy- α -(2-Methoxyphenoxy)- β -hydroxypropio-phenone, a lignin model compound. *Holzfor-orschung* 35(2) : 66-69.
13. McDermott, J. B. and M. T. Klein. 1986. Chemical modeling in the reduction of process concepts : A proposed novel process for lignin liquefaction. *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.* 25(4) : 885-889.
14. Saiz-Jimenez, C. and J. W. Leeuw. 1984. Pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry of isolated, synthesis and degraded lignins. *Org. Geochem.* 6 : 417-422.
15. Martin, F., C. Saiz-Jimenez, F. J. Gonzalez-Vila. 1979. Pyrolysis-GC-MS of lignins. *Holzfor-schung* 33 : 210-212.
16. Adler, E., I. Falkehag, and H. Halvarson. 1964. The behaviour of lignin in alkaline pulping II, Model experiments with arylalkyl- β -arylethers. *Acta Chem. Scand.* 18 : 1313-1314.
17. Higuchi, H. 1985. Degradative pathway of lignin model compounds. In "Biosynthesis and Biodegradation of Wood Compounds". Academic Press. pp. 557-607.
19. Fengal, D. and G. Wagener. 1984. Wood Chemistry Reaction of Lignin. Walter de Gruyter. 279-295.
20. Kirk, T. K., J. M. Harkin and E. B. Cowling. 1968. Degradation of the lignin model compounds syringylglycerol- β -guaiacyl ether by *Polyporus versicolor*. *Biochem. Biophys. Acta.* 165 : 145-163.
21. Willians, D. H. 1980. Spectroscopic methods in organic chemistry. McGRAW-Hill comp. pp35-73.
22. Hosoya, S., K. Kanazawa, and J. Nakano. 1980. Synthesis of guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether. *Mokuzai Gakkaisi* 26(2) : 78-121.
23. Hurff, S. J. and M. T. Klain. 1983. Reaction pathway analysis of thermal and catalytic lignin fragmentation by use of model compounds. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 22 : 35-45.
24. 黃炳浩, 李賢鍾. 1989. 리그닌 모델 化合物의 合成 -Arylglycerol- β -aryl ether-임산에너지. 9(1) : 10-24.
25. 李賢鍾, 黃炳浩. 1989. 리그닌 모델 化合物의 合成 - β -O-4 結合化合物- 목재공학. 17(3) : 28-44
26. 黃炳浩. 1981. 리그닌 二量體 모델 化合物의 合成 -페닐쿠마란型 化合物- 임산에너지. 11(2) : 111-117.