

УДК 547.992.3:66.094.524.52

В. С. Лисова, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

О ПРИРОДЕ СЕРЫ В ПРОДУКТАХ СУЛЬФИРОВАНИЯ ДИОКСАНЛИГНИНА «НЕЙТРАЛЬНЫМ» ПИРИДИНСУЛЬФОТРИОКСИДОМ

В работе [1] нами было показано, что модельные соединения фрагментов лигнина сульфурются в ядро пиридинсульфотриоксидом (ПСТО). В связи с этим представлялось целесообразным изучить возможность сульфирования лигнина.

На возможность сульфирования лигнина указывал М. И. Чудаков [2, 3], который установил, что при окислительном сульфировании препаратов лигнина происходит внедрение сульфогруппы в ароматические ядра по свободнорадикальному механизму, однако степень сульфирования низка.

При изучении процесса сульфирования лигнина «нейтральным» пиридинсульфотриоксидом использован диоксанлигнин ели, выделенный в атмосфере азота (ДЛА). В развитие выполненных нами исследований [1, 4] препарат ДЛА сульфировали ПСТО при 134—138°С. Продолжительность процесса составляла 3—3,5 ч, соотношение ПСТО:лигнин от 1:1,2 до 2,5:1. Как показали опыты, сульфирование при температуре 130°С и ниже приводит к образованию продукта, содержащего сульфатную серу, причем увеличение продолжительности реакции не оказывает влияния на выход продукта и содержание в нем серы. При изменении соотношения ПСТО:лигнин направление процесса качественно меняется.

Для смягчения экспериментальных условий и предотвращения окислительных превращений лигнина под действием ПСТО [5] опыты проводили в среде пиридина.

При выбранных условиях и соотношении ПСТО:лигнин 2,5:1 весь лигнин превращается в растворимый в воде продукт, растворимость которого не снижается после удаления диализом сульфат-ионов и пиридина и быстром упаривании раствора в вакууме (рН 3—4). Однако при дальнейшем упаривании сконцентрированного сиропа выпадает осадок, возможно, вследствие частичной этерификации сульфогрупп в сильно-кислой среде (рН 2).

С целью выявления природы серы была определена прежде всего сульфатная сера при нагревании растворимого в воде продукта на кипящей водяной бане (среда кислая). По разности содержания серы в сульфолигнине до и после гидролиза находили количество сульфатной серы. Поскольку известно, что *o*- и *n*-замещенные фенолсульфокислоты также могут десульфироваться, мы в идентичных условиях нагревали тиокол. Последний выделен в неизменном виде. Таким образом, очевидно, что потерю серы сульфолигнином при гидролизе следует отнести за счет сульфатных групп.

Полученные результаты (см. табл.) свидетельствуют о том, что в растворимом в воде сульфированном лигнине содержится только 0,83% сульфатной серы, т. е. 0,25 мг·атом/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
РАСТВОРИМОГО В ВОДЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ЛИГНИНА

Сульфолигнин	Общая сера, мг·этом/г	Сульфоксильные группы, мг·эquiv/г	—OCH ₃ , %	S, %	S/OCH ₃
До гидролиза	2,41	0,85	11,5	7,74	0,67
После гидролиза	2,16	0,85	11,5	6,91	0,6

Продукт, полученный при соотношении ПСТО:лигнин 1:1,2, не растворялся в воде. Он имел следующий элементный и функциональный состав: С — 60,4%; Н — 6,2%; S — 3,75%; —OCH₃-групп — 11,4%; S/OCH₃ — 0,33%; сульфоксильных групп — 0,27 мг·эquiv/г.

Судя по содержанию серы в препарате этот сульфолигнин должен иметь 0,46 мг·эquiv/г сульфоксильных групп, в то время как экспериментально их найдено только 0,27 мг·эquiv/г. Это указывает на иную природу 0,19 мг·эquiv/г серы. Вероятно, при недостатке сульфировющего средства сульфокислоты лигнина в условиях высокотемпературного режима превращаются в сульфоны или сульфозэфиры.

Доказать спектральными методами природу сульфоксильных групп пока не представляется возможным, так как, к сожалению, ИК- и УФ-спектры органических сульфокислот изучены недостаточно.

С целью выяснения принадлежности сульфогруппы к ядру проведен качественный анализ продуктов щелочного нитробензольного окисления тиокола, 1-гваяцил-1-сульфопропана и сульфолигнина. Установлено, что у тиокола в условиях щелочного нитробензольного окисления сульфогруппа не отщепляется, в то время как 1-гваяцил-1-сульфопропан превращается в ванилин.

Среди продуктов нитробензольного окисления сульфолигнина обнаружены ванилин, а также сульфопродукт, который идентифицирован как ванилинсульфокислота. Для получения дополнительной информации о природе этого сульфопродукта нами была применена пиролизическая газовая хроматография, выполненная по методу «отпечатков пальцев» [4, 6]. При сравнении хроматограмм продуктов пиролиза сульфированного ванилина и выделенного сульфопродукта (ВСП) после щелочного нитробензольного окисления установлена их идентичность.

Более достоверные данные были получены при одновременном хроматографировании в тонком слое пробы ВСП и «свидетеля» — 5-ванилинсульфокислоты. Совпадение в этом случае значений R_f является вполне убедительным доказательством идентичности препаратов.

Исследования сульфолигнина позволяют сделать вывод, что при сульфировании ДЛА «нейтральным» ПСТО происходит замещение водорода на сульфогруппу в ароматическом кольце, вероятнее всего, в положении 5.

Получение растворимого в воде сульфированного лигнина (РСЛ). Ампулу, содержащую 2,5 г ПСТО, 1 г ДЛА и 20 мл пиридина, выдерживали при постоянном перемешивании 3,5 ч при температуре 136—138° С. По окончании нагревания содержимое ампулы представляло собой раствор светло-коричневого цвета. После охлаждения ампулы пиридиновый раствор приобретал светло-желтую окраску, его сливали, а к твердому остатку добавляли воду до полного растворения. Диализом через целлофан в непроточной воде удаляли пиридин и сульфат-ионы до отрицательной реакции с хлоридом бария. Водный раствор упаривали в вакууме при температуре 40—50° С до объема 20—25 мл, пропускали через катионит КУ-2 в Н-форме (pH ≤ 1), а затем через КУ-2·Na. Выход — 1,07 г, что составляет 107% в пересчете на исход-

ный препарат. Полученный продукт представляет собой вещество светло-коричневого цвета. Аналогично обрабатывали пиридиновый раствор. После упаривания раствора получено немного темно-коричневого продукта с содержанием серы 2,3%.

Получение нерастворимого в воде сульфированного лигнина. Смесь 1,2 г лигнина, 1 г ПСТО и 25 мл пиридина нагревали в запаянной ампуле в течение 3,5 ч при 136—138° С. После вскрытия ампулы пиридиновый раствор сливали, твердый остаток заливали водой и проводили анализ (вода непроточная). Для контроля потерь низкомолекулярных фракций сульфолигнина, как и при выделении РСЛ, на спектрофотометре СФ-4А производили замеры оптической плотности наружного слоя воды при длине волны 280 нм. После окончания анализа аморфный осадок отфильтровывали через фильтр № 4 и высушивали в вакууме над P₂O₅. Масса темно-желтого порошка 1,1 г. Из пиридинового раствора выделили 0,2 г продукта с содержанием серы 2,9%.

Нитробензольное окисление модельных соединений и РСЛ. Щелочное нитробензольное окисление тиокола, 1-гваяцил-1-сульфопропана и РСЛ проводили в ампулах из кварца по [7]. Продукты окисления тиокола, 1-гваяцил-1-сульфопропана и РСЛ наносили на пластинку с закрепленным слоем силикагеля, которую и помещали в атмосферу, насыщенную парами уксусной кислоты, до получения однородных пятен. Одновременно на пластинку наносили «свидетели» — гваякол, тиокол и ванилин. После операции подкисления пластинку помещали в камеру с растворителем гексан—эфир (1 : 5). Хроматограммы проявляли диазобензолсульфокислотой с последующим опрыскиванием содой. На хроматограммах продуктов окисления 1-гваяцил-1-сульфопропана и РСЛ обнаружено пятно с R_f 0,4, соответствующее ванилину. Среди продуктов окисления тиокола гваякол не найден. Исходный и окисленный тиокол сосредоточились на старте, а «свидетель» гваякол проявился в виде желтого пятна с R_f 0,75.

Выделение и идентификация ванилинсульфокислоты. После отгонки нитробензола с водяным паром осадок отфильтровывали, а через фильтрат пропускали ток углекислого газа, экстрагировали эфиром. Затем смесь подкисляли серной кислотой, добавляли гидроксид бария до щелочной реакции, вновь пропускали ток углекислого газа, выпавший осадок отфильтровывали. Фильтрат, не содержащий сульфат-ионов, пропускали через КУ-2 в И-форме и упаривали в вакууме. Высушенный остаток содержит серу, фенольный гидроксил и альдегидную группу. Это позволяет предположить, что выделена ванилинсульфокислота.

Тонкослойная хроматография продуктов нитробензольного окисления РСЛ. На пластинку размером 9×15 см с закрепленным слоем силикагеля на расстоянии 1,5 см от нижнего ее края наносили пробы испытуемых веществ: «свидетель» — ванилинсульфокислоту, выделенный после окисления РСЛ сульфопродукт и свежеекисленный щелочной раствор РСЛ. После подкисления последнего пятна пластинку помещали в камеру для хроматографии, предварительно насыщенную смесью растворителей *n*-бутанол—вода—этанол—25%-ный аммиак (60 : 16 : 20 : 4). Спустя 1,5—2 ч хроматограмму извлекали из камеры и сушили на воздухе. Положение пятен устанавливали после проявления парами йода [8] по их темно-коричневой окраске. Среди продуктов окисления РСЛ обнаружено пятно с R_f 0,37, соответствующее «свидетелю» — ванилинсульфокислоте, и пятно с R_f 0,64, соответствующее ванилину. Кроме того, обнаружено слабое неидентифицированное пятно с R_f 0,42. Возможно, что это ароматическая сульфокислота, но с иным положением сульфогруппы.

Выводы. 1. При сульфировании диоксанлигнина (ДЛА) «нейтральным» пиридинсульфотриоксидом в макромолекулу лигнина может быть введено около 60 сульфогрупп на 100 фенилпропановых структурных единиц.

2. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в выбранных условиях реакции сульфогруппа вступает в ароматические ядра лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резников В. М., Лисова В. С. Сульфирование модельных соединений лигнина пирдинсульфотриоксидом. — *Химия древесины*, 1975, № 4, с. 70—74.
2. Чудаков М. И., Соколова И. В. Окислительное сульфирование лигнина и некоторых гваяцильных мономеров и димеров, близких к продуктам его распада. — *Химия древесины*, 1976, № 2, с. 66—71.
3. Соколова И. В., Парамонова Л. Л., Чудаков М. И. Сульфирование лигнина и его модельных соединений сульфитом натрия в присутствии кислорода. — *Химия древесины*, 1976, № 4, с. 117—118.
4. Лисова В. С., Резников В. М. Сульфирование диоксаплигнина «нейтральным» пирдинсульфотриоксидом. Деп. ОНИИТЭХИМ № 2163-78.
5. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Т. 5. Под ред. И. Л. Кнунянца и Р. Г. Костяновского. Пер. с англ. М., 1971. 720 с.
6. Березкин В. Г., Алишов В. Р., Немировская И. Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М., 1972. 287 с.
7. Милешкевич Я. Г., Резников В. М., Сенько И. В. Микрометод определения продуктов пиробензольного окисления лигнина лиственной древесины. — *Химия древесины*, 1970, вып. 6, с. 115—119 (Рига).
8. Кибардин С. А., Макаров К. А. Тонкослойная хроматография в органической химии. М., 1978. 128 с.

Поступило 24 IV 1979