

В. М. РЕЗНИКОВ, И. В. СЕНЬКО, Т. В. СУХАЯ
Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

МЕХАНИЗМ КИСЛОТНОЙ ИНАКТИВАЦИИ ЛИГНИНА¹

В предыдущем сообщении [1] было показано, что в области температур 100—200° кислотная конденсация лигнина — процесс многоплановый, протекающий с участием различных функциональных групп, сопровождающийся деструктивными реакциями, возникновением новых хромофорных и кислотных группировок.

Исследование кислотной инактивации лигнина в настоящем сообщении распространено на малоизученную область температур ниже 100°, которая представляет особый интерес как область пропитки щепы в условиях сульфитной варки целлюлозы. Работа была выполнена на препаратах лигнина Бьёркмана (MWL) и диоксанлигнина, выделенного в атмосфере азота (ДЛА). Как уже указывалось ранее [2], последний близок по свойствам MWL, хотя несколько изменен мягким ацидолизом. Поэтому мы сочли возможным в последних двух интервалах температур заменить лигнин Бьёркмана препаратом ДЛА².

В таблице 1 показано содержание основных функциональных групп в препаратах лигнина, полученных из MWL и ДЛА при их обработке в течение 8 ч буфером pH 1,3 в интервале температур 60—100°С.

Изменению подвергаются все анализируемые функциональные группы, причем в первую очередь происходит снижение содержания карбонильных групп. Оно заметно уже при 60° кислотной обработке лигнина и достигает 63% при 100°С. Количество групп, определяемых как *n*-оксibenзиловые спиртовые, а также сумма бензиловых спиртовых и эфирных групп снижаются с 70°С. Содержание фенольных групп как сопряженных, так и несопряженных с карбонилем, начиная с 60°С, непрерывно и резко увеличивается.

Таким образом, при инактивирующей обработке лигнина ниже 100°С общая тенденция в изменении содержания функциональных групп в основном остается такой же, как и в интервале температур 100—200°С [1].

Отсюда следует, что кислотная обработка лигнина при низких температурах, подобно высокотемпературной, протекает многопланово и, как мы считаем, включает два типа превращений: гидролитическую деструкцию и собственно реакции инактивации.

Реакции гидролитической деструкции. Важная роль реакций гидролитической деструкции подтверждается многими данными. Во-первых, как видно из таблицы 1, в препаратах лигнина параллельно температуре инактивации неуклонно возрастает содержание фенольных гидроксидов, особенно сопряженных с карбонильной группой. Во-вторых, в лигнинах уменьшается количество карбонильных групп, причем одновременно в гидролизатах обнаруживаются карбонилсодержащие гваяцилпропановые

¹ Настоящая статья является сообщением VI из серии работ по исследованию процесса кислотной конденсации лигнина.

² Исследование изменения функционального состава лигнина выполнено аспиранткой Т. В. Сухой, щелочное нитробензольное окисление — аспиранткой И. В. Сенько.

Таблица 1

Изменения в содержании функциональных групп лигнинов Бьёркмана и ДЛА в зависимости от температуры кислотной инактивации в атомных единицах на C_6-C_3

Температура обработки, °С	Карбо- нильные ¹ группы	л-Оксибен- зиловые ² спиртовые группы ³	Бензило- вые ⁴ спиртовые и эфир- ные группы	Фенольные группы ⁵		
				общие	сопря- женные с C=O	несопря- женные ⁶ с C=O
1	2	3	4	5	6	7
<i>Лигнин Бьёркмана</i>						
Исходный препарат	0,227	100	0,480	0,179	0,022	0,158
60	0,203	100	0,480	0,195	0,022	0,173
70	0,187	92,5	—	0,207 ⁷	0,024	0,183
80	0,152	73,3	0,337	0,214 ⁷	0,027	0,170
<i>ДЛА</i>						
Исходный препарат	0,186	60,0	0,399	0,190	0,026	0,164
80	0,205	60,0	0,284	0,195	0,032	0,163
90	0,165	60,0	0,169	0,198 ⁷	0,032	0,166
100	0,143	40,8	0,065	0,222 ⁷	0,048	0,174

¹ Определены боргидридным методом Гирера и Селерберга в модификации Понурова [3, 4].

² Определены реакцией с хинонмоноклоримидом по Гиреру [5, 6].

³ В % к исходному лигнину Бьёркмана.

⁴ Определены метилированием по Адлеру и Гиреру [6].

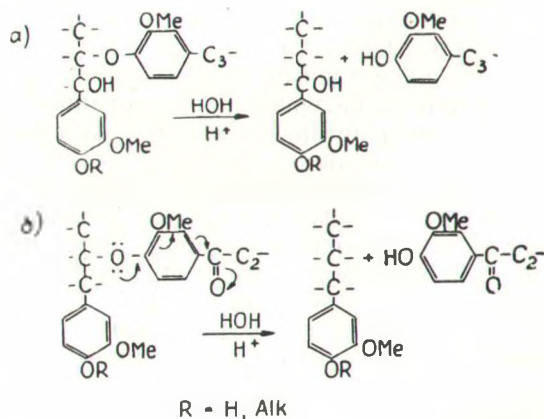
⁵ Определены ионизационным методом Аулин-Эрдтман в модификации Гольдшмита [7].

⁶ Определено по разности между содержанием общих и сопряженных с C=O фенольных групп.

⁷ Определено во фракции лигнина, сохранившей после инактивации способность растворяться в водном диоксане.

мономеры [10—14]. В-третьих, из УФ-спектров гидролизатов следует, что при кислотной обработке лигнина в раствор переходят целые фрагменты лигниновой полимолекулы. Это положение иллюстрирует рис. 1, на котором показаны УФ-спектры гидролизатов MWL и ДЛА в сравнении с УФ-спектрами исходного препарата лигнина.

Ниже приведены наиболее вероятные схемы реакций гидролитической деструкции:



Реакция а описана Адлером и экспериментально подтверждена ацидозом модельных соединений и лигнина Бьёркмана [8, 9]. Аналогичный

разрыв α -арилэфирной связи показан Фрейденбергом с сотрудниками [26].

Легкость разрыва арилэфирной связи по схеме б ясна из характера электронных смещений, показанных стрелками. Эта реакция протекает в самых мягких условиях кислотного гидролиза, причем, вероятно, карбонилсодержащие фрагменты находятся на периферии полимолекулы лигнина и в кислой среде легко переходят в раствор [10—14].

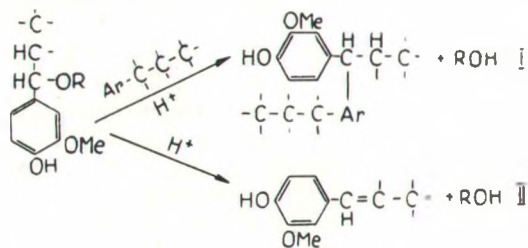
Однако этим роль реакций деструкции не исчерпывается. Они, как видно из схемы, обуславливают образование новых фенольных и бензиловых спиртовых гидроксиллов и тем самым приводят к возникновению наиболее активных реакционных центров полимолекулы лигнина.

Реакции инактивации лигнина. Обычно при изучении влияния кислотных реагентов на реакционную способность лигнина в качестве тождественных понятий используются термины конденсации и инактивации.

Как будет показано ниже, понятие инактивации шире понятия конденсации и включает последнее лишь как стадию процесса, в которой происходит накопление в лигнине новых С—С связей, образующих пространственную сетку.

Активным реакционным центром, у которого развиваются реакции, приводящие к инактивации лигнина, является α -углеродный атом, сопряженный со свободным фенольным гидроксиллом. Это очевидно из общих соображений теоретической органической химии и полностью подтверждается данными таблицы 1 (графы 3, 4). Однако также очевидно, что потеря *n*-оксибензиловых и бензиловых спиртовых и эфирных групп может происходить как межмолекулярно, так и внутримолекулярно. В первом случае будет идти реакция С—С конденсации, во втором — реакция образования кратной связи.

Схема превращений приведена ниже:



В таблице 2 показаны результаты щелочного нитробензольного окисления препаратов, полученных указанной выше инактивирующей обработкой лигнина Бьёркмана (MWL).

Как установил Кратцль [15], при окислении нитробензолом конденсированного лигнина наблюдается снижение выхода ванилина при одновременном возрастании выхода так называемых высокомолекулярных фенольных продуктов, образующихся в результате С—С конденсации. Поэтому Кратцль считает, что выход ванилина может служить мерой степени конденсированности лигниновых препаратов.

Из графы 3 таблицы 2 видно, что в результате кислотной обработки

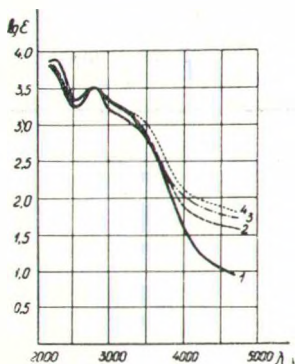


Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры гидролизатов лигнина.

1 — исходный препарат MWL в водном диоксане; 2 — гидролизат, полученный при 80°C; 3 — гидролизат, полученный при 90°C; 4 — гидролизат, полученный при 100°C.

Таблица 2

Выход продуктов нитробензольного окисления препаратов MWL, подвергнутых кислотной обработке

№ п/п	Температура обработки, °С	Выход ванилина (В), %	Выход ванилиновой кислоты (ВК), %	Сумма ванилина и ванилиновой кислоты (В+ВК), %	Отношение ванилиновой кислоты к ванилину ВК/В
1	2	3	4	5	6
1	Исходный препарат	22,2	9,0	31,2	0,40
2	60	20,4	10,1	30,5	0,50
3	80	21,8	9,6	31,4	0,44
4	100	20,0	8,4	29,4	0,47
5	110	15,3	9,7	25,0	0,63
6	120	14,2	9,4	23,6	0,66
7	135	10,0	7,1	17,1	0,71
8	140	16,3	7,5	17,8	0,74

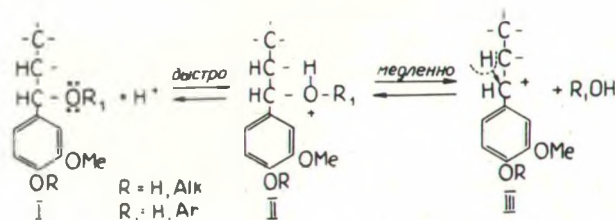
лигнина при температурах от 60 до 100° С включительно выход ванилина в пределах ошибки опыта ($\pm 6\%$) остается неизменным.

Таким образом, несмотря на то, что при стоградусной кислотной обработке лигнин практически не содержит *n*-оксибензиловых спиртовых и этерифицированных спиртовых групп и теряет до 40% карбонильных групп, обнаружить образование новых С—С связей не удастся.

В то же время при кислотной обработке лигнина Бьёркмана, начиная с температуры 70° С, снижается его растворимость в водном диоксане, диметилформамиде и диметилсульфоксиде. При стоградусной инактивации полученный препарат в этих растворителях практически нерастворим. По-видимому, следует полагать, что в области температур 60—100° С происходит сшивка полимолекул лигнина, однако число мостичных С—С связей настолько низко, что не обнаруживается при щелочном нитробензольном окислении. В образовании этих мостичных связей могут участвовать наиболее реакционноспособные кониферилловые альдегидные группы, а также *n*-оксибензиловые спиртовые группы.

Основное же течение процесса, приводящее к почти полному исчезновению (при 100° С) *n*-оксибензиловых спиртовых и бензиловых спиртовых и этерифицированных групп, очевидно, связано с совершенно иным характером превращения.

Реакция элиминирования. Реакция I и II, приведенные на стр. 83, кинетически относятся: первая — к реакциям нуклеофильного замещения, вторая — к реакциям элиминирования. Они обычно идут параллельно, и преимущественное течение одной из них определяется конкретными условиями процесса, причем первостепенную роль здесь играет структурный фактор. Как отмечалось выше, бензиловая спиртовая группа входит в число наиболее лабильных структурных элементов лигнина, особенно при наличии в *n*-положении незтерифицированного фенольного гидроксила. Механизм разрыва α -С—О связи может быть представлен следующим образом [27]:



В кислой среде первой стадией любой реакции, протекающей с участием бензильной группировки, является электрофильная атака протоном гидроксильной или эфирной группы. В дальнейшем реакция может протекать либо с образованием карбоний катиона III, либо по механизму S_N2 , который в данном случае маловероятен.

Образование карбоний катиона предопределено строением молекулы, поскольку механизм S_N2 для лигнина затруднен стерическими препятствиями. Кроме того, в рассматриваемом случае карбоний катион стабилизирован сопряжением с ароматическим кольцом, и это обстоятельство снижает энергию диссоциации связи C—O. В дальнейшем карбоний катион реагирует либо с другой молекулой — реакция S_N1 либо стабилизируется с потерей протона — реакция E1.

Потеря при кислотной инактивации лигнина *n*-оксибензиловых спиртовых и этерифицированных гидроксидов с одновременным сохранением высокого выхода продуктов щелочного нитробензольного окисления говорит о том, что реакция протекает внутримолекулярно по механизму E1, т. е. с образованием α — β -двойной связи. Наличие двойной связи в инактивированных препаратах лигнина подтверждается ИК-спектрами.

На рис. 2 приведен участок ИК-спектра ДЛА в области частот 1000 — 800 $см^{-1}$. Исходный препарат — 1, образец, инактивированный при $100^\circ C$, — 2.

В спектре 2 отчетливо видна полоса при 965 $см^{-1}$, характерная для деформационных колебаний *транс*-водорода в этиленовой группе. В спектре 1 она отсутствует.

α — β -положение двойной связи подтверждается данными щелочного нитробензольного окисления. В частности, окислением модельных соединений установлено, что количественный выход ванилина получается только из веществ, содержащих либо в α -положении гидроксильную группу, либо α — β -двойную связь. Во всех других случаях выход ванилина резко снижается [16].

Следовательно, практически неизменный выход (в пределах ошибки эксперимента) продуктов щелочного нитробензольного окисления является убедительным свидетельством образования в инактивированных лигнинах α — β -двойной связи.

Возникновение такой группировки при кислотной обработке модельных соединений, содержащих *n*-оксибензиловые спиртовые гидроксиды, показано Елкиным и Шорыгиной [17], Зарубиным [18], Лундгреном [19], Адлером с сотр. [9] и Аулин-Ердтман [20]. Последняя, исследуя УФ-спектры лигносульфоновых кислот, обнаружила, что при увеличении жесткости выделения препарата вырастает интенсивность поглощения в длинноволновой области спектра. Это явление Аулин-Эрдтман объяснила отщеплением элементов воды в α -положении к ароматическому ядру. Аналогичное увеличение интенсивности поглощения в длинноволновой области УФ-спектра было замечено и нами при исследовании инактивированных образцов лигнина Бьёркмана и ДЛА [21].

Реакция конденсации. Одним из наиболее доступных методов, позволяющих оценить степень конденсированности лигнина, как отмечалось выше, является реакция щелочного нитробензольного окисления.

Резников и Сенько [16] нашли, что при исследовании структурных изменений лигнина этим методом об образовании новых C—C связей

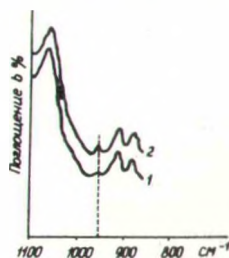


Рис. 2. ИК-спектры препаратов лигнина ДЛА. 1 — исходный препарат ДЛА; 2 — ДЛА, инактивированный при $100^\circ C$.

можно судить только при резком снижении суммарного выхода ванилина (В) и ванилиновой кислоты (ВК) с одновременным изменением их соотношения в пользу последней. Окисляя модели с различным строением пропановой цепи, они показали, что при образовании С—С связи в α -положении (дигваяцилметан) отношение выхода ванилиновой кислоты к ванилину близко 0,7. У лигнина Бьёркмана это отношение равно 0,4.

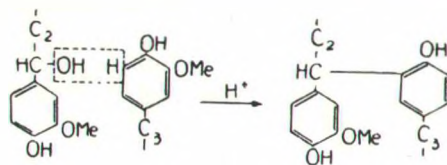
Таким образом, если при нитробензольном окислении инактивированных препаратов лигнина выход (В+ВК) изменяется незначительно, а ВК/В близко 0,4, то лигнин в результате кислотной инактивации претерпел лишь изменения в строении пропановой цепочки.

Если выход (В+ВК) заметно упал, а ВК/В близко или больше 0,7, то можно с уверенностью говорить об образовании новых С—С связей, т. е. о процессе конденсации. Из таблицы 2 (графы 5 и 6) видно, что только при инактивирующей обработке выше 100° С имеет место значительное снижение выхода (В+ВК) при одновременном возрастании ВК/В до 0,65—0,75.

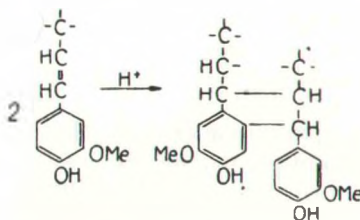
По-видимому, между 100 и 110° С лежит экстремальная температура, при которой образование новых С—С связей происходит с достаточно большой скоростью.

Протекание этого процесса возможно, по крайней мере, по двум схемам:

а) конденсация в положение 5



б) конденсация в положение 6



В пользу схемы *a* говорит то, что при перманганатном окислении метилированных лигнинов выход изогемипиновой кислоты растет с увеличением жесткости выделения исходного препарата [22, 23].

Кроме того, Микава [24], используя реакцию Манниха, показал, что в технических тиолигнинах доля фенилпропановых структурных единиц со свободным положением 5 в ароматическом ядре значительно ниже, чем в «нативном» лигнине. Хотя исследования Микавы проведены с препаратами, полученными в щелочной среде, эти данные не могут быть игнорированы.

В пользу схемы *b* говорит, с одной стороны, то, что при перманганатном окислении изолированных лигнинов была найдена метегемипиновая кислота, отсутствующая в продуктах окисления древесной муки [25], а с другой, — опыты с модельными соединениями. Например, Елкин и Шорыгина [7] нашли, что при сульфитной варке *изо*-эвгенола при pH 1,5 и температуре 135° С часть последнего превратилась в диизоэвгенол. Зарубин [18] также наблюдал превращение *изо*-эвгенола в диизоэвгенол как в кислой, так и в щелочной среде.

Итак, кислотная инактивация лигнина — процесс двухстадийный. В первой стадии, протекающей до температуры 100—110°С, основным направлением процесса является реакция элиминирования, приводящая к накоплению в лигнине α — β -двойных связей. В этих же условиях как побочная реакция имеет место образование редких мостичных С—С связей.

Во второй стадии, интенсивно идущей выше 100—110°С, происходит собственно конденсация лигнина, т. е. образование пространственной сетки, в основе которой лежат новые углерод-углеродные связи, образовавшиеся между пропановыми цепочками, а также пятым и шестым положением ароматических ядер.

В свете приведенного исследования становится ясно, что инактивация лигнина обуславливается, в первую очередь, реакцией элиминирования, в результате которой лигнин теряет наиболее реакционно способные *n*-оксibenзиловые спиртовые и эфирные группы. Конденсация — это вторичный процесс, протекающий при высоких температурах. Таким образом, когда речь идет о конкурирующем характере процессов конденсации и делигнификации древесины, необходимо отчетливо представлять, что конкурируют четыре реакции: в стадии пропитки при температурах ниже 110°С — сульфирование и элиминирование, в стадии подъема температуры и конечной стоянки — гидролитическая деструкция твердой ЛСК и конденсация.

Конечный результат сульфитной делигнификации определяется соотношением скоростей этих четырех реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резников В. М., Понуров Г. Д. — ЖПХ, 39, 1966, 381.
2. Резников В. М., Матусевич Л. Г., Сенько И. В., Сухая Т. В. — ЖПХ, 40, 1967, 6.
3. Gierer J., Söderberg S. — Acta chem. scand., 13, 1959, 127.
4. Понуров Г. Д. Канд. дисс., Красноярск, 1963.
5. Gierer J. — Acta chem. scand., 8, 1954, 1319.
6. Adler E., Gierer J. — Acta chem. scand., 9, 1955, 84.
7. Goldschmidt O. — Analyt. Chem., 26, 1954, 1421.
8. Adler E., Eriksoo E. — Acta chem. scand., 9, 1955, 34.
9. Adler E., Pepper J., Eriksoo E. — Industr. Engng Chem., 49, 1957, 1391.
10. Kratzl K., Kisser W., Gratzl J., Silbernagel H. — Monatsh. Chem., 90, 1959, 771.
11. Higuchi T. — J. Biochem., 45, 1958, 675.
12. Kratzl K. — Paperi ja puu, 43, 1961, 11.
13. Nimz H. — Holzforschung, 20, 1966, 105.
14. Jaime G., Reimann K. — Das Papier, 12, 1958, 44.
15. Kratzl K. — J. TAPPI, 45, 1962, 113.
16. Резников В. М., Сенько И. В. — В сб.: Химия древесины, 1. Рига, «Зинатне», 1968.
17. Елкин В. В., Шорыгина Н. Н. — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 10, 1788.
18. Зарубин М. Я. — Изв. ВУЗов, Лесной журнал, 1966, 6, 130.
19. Lundgren R. — Paperi ja puu, 43, 1961, 670.
20. Aulin-Erdtman G. — J. TAPPI, 32, 1949, 160.
21. Резников В. М., Сухая Т. В. — В сб.: Химия древесины, 1. Рига, «Зинатне», 1968.
22. Richtzenhain H. — Svensk papperstidn., 53, 1950, 644.
23. Richtzenhain H. — Acta chem. scand., 4, 1950, 589.
24. Mikawa H., Sato K., Takasaki Ch., Ebisawa R. — Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 1956, 259.
25. Richtzenhain H. — Chem. Ber., 83, 1950, 488.
26. Freudenberg K., Harkin J., Werner H. — Chem. Ber. 97, 1964, 909.
27. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., «Мир», 1965.