

УДК 547.992.3:542.943

Б. В. Званский, М. А. Зильбергейт, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова
ЦНИИ промышленности лубяных волокон

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ НИТРОБЕНЗОЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНОВ ЛУБЯНОЙ И ДРЕВЕСНОЙ ЧАСТЕЙ СТЕБЛЕЙ ЛЬНА МЕТОДАМИ ТОНКОСЛОЙНОЙ И ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В литературе содержится весьма скудная информация о строении и свойствах лигнина льна и его превращениях в процессах первичной обработки льносолумы и облагораживания льняного волокна. Между тем без этих сведений трудно рассчитывать на успех в разработке и совершенствовании промышленных способов переработки льносолумы.

Одним из методов исследования лигнина является метод щелочного нитробензольного окисления (НБО). По данным работы [1], при НБО льносолумы с помощью колоночной и бумажной хроматографии было идентифицировано 15 соединений, в том числе ванилин, сиреневый альдегид, *n*-оксибензальдегид и др. Однако эти сведения трудно использовать для характеристики лигнина льна, так как стебли льна содержат лигнин двух видов: лигнин древесины (костры) и лигнин луба, которые, несомненно, различаются строением и поэтому должны исследоваться раздельно. Достаточно сказать, что Людтке [2] в сернокислотном лигнине луба обнаружил 4,4—4,7% метоксилов, в то время как лигнин древесины содержит 16,44% метоксилов.

В настоящей работе осуществлено щелочное нитробензольное окисление лигнинов древесной и лубяной частей льносолумы с целью выяснения различий в соотношении содержания в этих лигнинах ароматических ядер различной степени метоксилирования.

В качестве объекта исследования был использован лен сорта Л-1120. Нитробензольному окислению подвергались лубяная и древесная (костра) части стебля льна, а также выделенные из них диоксанлигнины (ДЛА) [3].

Для предварительной качественной идентификации продуктов НБО лигнинов применяли тонкослойную хроматографию.

Предварительно измельченные образцы луба и костры льняного стебля экстрагировали спиртобензольной смесью в течение 8 ч. Окисление осуществлялось в кварцевых ампулах по методике, описанной в работе [4]. Реакцию проводили в термощкафу при температуре $180 \pm 2^\circ \text{C}$ в течение 3 ч при непрерывном встряхивании. Эту же методику применяли для окисления ДЛА, выделенных из лубяной и древесной частей стеблей льна. Дальнейшую подготовку образцов к хроматографированию осуществляли по экспресс-методике [5]. Особенностью этой методики является замена длительной непрерывной экстракции бензолом на четырехразовую экстракцию эфиром с последующей отгонкой продуктов восстановления нитробензола (НБ) с водяным паром. Остаток после упаривания эфирного экстракта продуктов окисления лигнина растворяли в ацетоне или эфире, еще раз упаривали и количество его доводили до 1 мл. Для изучения особенностей влияния продуктов восстановления НБ на идентификацию карбонилсодержащих ароматических соединений хроматографировали также продукты НБО до отгонки с водяным паром и отдельно отогнанные продукты восстановления НБ.

Для проведения тонкослойной хроматографии использовали силуфольные пластинки, а в качестве растворителей следующие смеси: бензол—диоксан—уксусная кислота (90:25:4) [6]; бензол—метанол—уксусная кислота (45:9:4) [6]; абсолютный метанол—бензол (1,5:18) [7].

Хроматографирование осуществляли восходящим способом. Лучшим растворителем из испытанных нами для разделения продуктов НБО лигнинов льна оказалась смесь метанол—бензол (1,5:18).

В качестве проявителя использовали пары металлического йода и 2,4-динитрофенилгидразин. Четкое разделение продуктов НБО наблюдали спустя 30—40 мин после начала хроматографирования.

Были определены следующие значения R_f компонентов модельной смеси (рис. 1): для ванилина 0,49; для сиреневого альдегида 0,40; для ацетованилона 0,47; для *n*-оксибензальдегида 0,23. Значения R_f могут незначительно колебаться в зависимости от качества пластинок, температуры воздуха и других факторов.

При проявлении 2,4-динитрофенилгидразином хроматограммы продуктов НБО диоксанлигнинов лубяной и древесной частей стеблей льна после отгонки с водяным паром продуктов восстановления НБ (рис. 2) интенсивность окраски неидентифицированных пятен была незначительна, что свидетельствует о крайне низком содержании альдегидов и кетонов.

При обработке 2,4-динитрофенилгидразином хроматограммы продуктов НБО лубяной и древесной частей стеблей льна до отгонки продуктов восстановления НБ (рис. 3) пятна 1', 2', 3', 4' не проявлялись. При ступенчатом проявлении хроматограммы в парах металлического йода с последующей обработкой 2,4-динитрофенилгидразином пятна проявлялись и имели интенсивную синюю окраску.

Таким образом, из рис. 3 видно, что продукты восстановления НБ не мешают качественной идентификации карбонилсодержащих ароматических продуктов НБО лигнинов льна. Следовательно, при подготовке образцов продуктов НБО лигнина для тонкослойной хроматографии отгонку с водяным паром продуктов восстановления НБ можно не проводить, а в качестве проявителя хроматограмм использовать только 2,4-динитрофенилгидразин.

Для подтверждения полученных с помощью тонкослойной хрома-

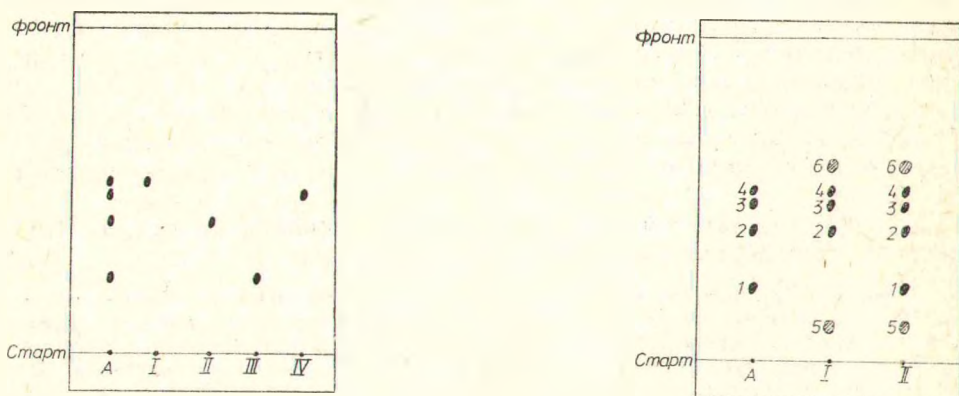


Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси карбонилсодержащих ароматических соединений: А — модельная смесь; I — ванилин; II — сиреневый альдегид; III — *n*-оксибензальдегид; IV — ацетованилон.

Рис. 2. Хроматограмма продуктов НБО диоксанлигнинов луба и костры после отгонки продуктов восстановления НБ: 1 — *n*-оксибензальдегид; 2 — сиреневый альдегид; 3 — ацетованилон; 4 — ванилин; 5, 6 — не идентифицировано. А — модельная смесь; I — продукты НБО ДЛА костры; II — продукты НБО ДЛА луба.

тографии данных, а также для количественного анализа смесей нами была применена газожидкостная хроматография продуктов НБО образцов льна.

ГЖХ-анализ проводили на хроматографе ХРОМ-41 с ионизационно-пламенным детектором.

Условия хроматографирования при анализе продуктов НБО образцов льна: размер колонки $500 \times 4 \times 1$, наполнитель — 5% ПЭГА (полиэтиленгликольадипнат) + 1% H_3PO_4 на хроматоне NAW. Хроматографирование проводили по программе: 2 мин при $180^\circ C$, подъем температуры со скоростью $4^\circ C/мин$ до $210^\circ C$ с последующей изотермой. Температура испарителя $330^\circ C$, скорость газа-носителя (N_2) 30 мл/мин. Объем вводимой пробы 5—10 мкл.

С помощью ГЖХ были проанализированы образцы продуктов НБО лубяной и древесной частей стеблей льна, ДЛА, выделенные из этих частей. Для исследования влияния побочных продуктов реакции на характер получаемых пиков отдельно хроматографировали образцы, полученные без отгонки с водяным паром, а также сами продукты восстановления НБ. Идентификацию проводили по времени удерживания и с подсадкой эталонов. Для количественного анализа этой многокомпонентной системы был применен метод внутреннего стандарта, в качестве которого использовали ванилин, присутствующий в анализируемой смеси. Полученные хроматограммы представлены на рис. 4—7.

Хроматограммы продуктов НБО лубяной части стебля идентичны хроматограммам продуктов НБО ДЛА, выделенного из луба, хроматограммы продуктов НБО древесной части стебля (костры) идентичны хроматограммам продуктов НБО ДЛА, выделенного из костры.

Из полученных хроматограмм видно, что пик продукта восстановления НБ (рис. 5, пик 5) может маскировать пик *n*-оксибензальдегида.

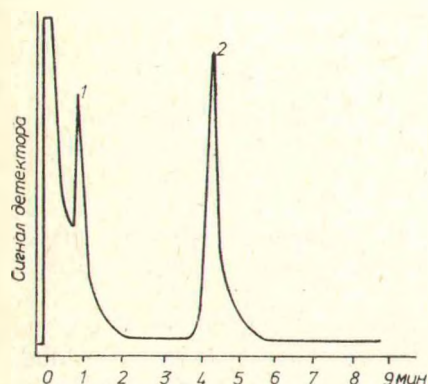


Рис. 4. Хроматограмма продуктов восстановления НБ.

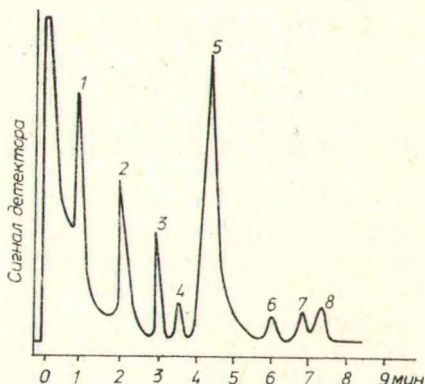


Рис. 5. Хроматограмма продуктов НБО лубяной части стеблей льна без отгонки с водяным паром продуктов восстановления НБ: 1 — продукт восстановления НБ; 2 — ванилин; 3 — ацетованилон; 4 — не идентифицировано; 5 — продукт восстановления НБ; 6 — не идентифицировано; 7 — сиреневый альдегид; 8 — не идентифицировано.

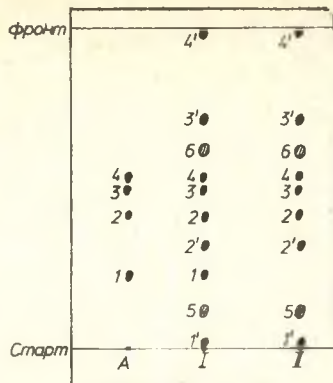


Рис. 3. Хроматограмма продуктов НБО лубяной и древесной частей стеблей льна до отгонки продуктов восстановления НБ (проявлены йодом): 1 — *n*-оксибензальдегид; 2 — сиреневый альдегид; 3 — ацетованилон; 4 — ванилин; 5, 6 — не идентифицировано; 1', 2', 3', 4' — продукты восстановления НБ. А — модельная смесь; I — продукты НБО луба; II — продукты НБО костры.

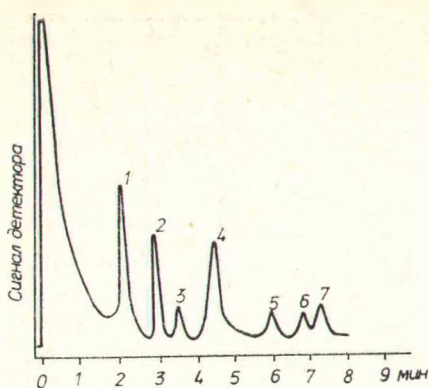


Рис. 6. Хроматограмма продуктов НБО лубяной части стеблей льна после отгонки с водяным паром побочных продуктов восстановления НБ: 1 — ванилин; 2 — ацетованилон; 3 — не идентифицировано; 4 — *n*-оксибензальдегид; 5 — не идентифицировано; 6 — сиреневый альдегид; 7 — не идентифицировано.

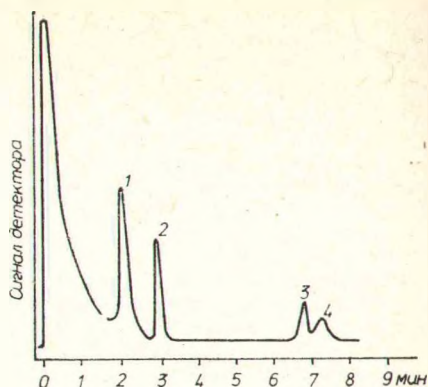


Рис. 7. Хроматограмма продуктов НБО древесной части стеблей льна после отгонки с водяным паром побочных продуктов восстановления НБ: 1 — ванилин; 2 — ацетованилон; 3 — сиреневый альдегид; 4 — не идентифицировано.

Так как время удерживания *n*-оксибензальдегида очень близко ко времени удерживания продукта восстановления НБ (рис. 4, пик 2), то, вероятно, пик последнего может накладываться на пик *n*-оксибензальдегида. Следовательно, чтобы получить достоверные результаты, необходимо хроматографировать продукты НБО лигнинов льна после удаления продуктов восстановления НБ.

ВЫХОД ПРОДУКТОВ НБО ЛИГНИНОВ ЛЬНА,
% ОТ СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИНА

Образец	Ванилин	Ацетованилон	<i>n</i> -Оксибензальдегид	Сиреневый альдегид
Лубяная часть стебля	1,76	0,914	0,311	0,075
Древесная часть стебля (костра)	7,65	Следы	—	1,65

Результаты количественного анализа продуктов НБО лигнинов льна методом ГЖХ приведены в таблице.

Выводы. 1. Данные тонкослойной хроматографии продуктов нитробензольного окисления лигнинов льна подтверждаются данными ГЖХ-анализа.

2. При нитробензольном окислении древесной части стебля льна (костры) и ДЛА, выделенного из костры, идентифицированы ванилин, сиреневый альдегид и ацетованилон; в продуктах нитробензольного окисления лубяной части стебля и ДЛА, выделенного из луба, помимо названных альдегидов найден *n*-оксибензальдегид.

3. Наличие в продуктах нитробензольного окисления лубяной части стебля *n*-оксибензальдегида говорит о присутствии в лигнине лубяной части стебля неметоксилированных фенилпропановых структур, что объясняет метоксильную недостаточность лигнина луба.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпунин И. И. Нитробензольное окисление лигнина льносоломы. — Журн. прикл. химии, 1978, т. 51, № 10, с. 2387—2389.
2. Lüdtke M. Über die Lignine der Bastfasern. — *Holzforschung*, 1961, Bd. 15, H. 5, S. 141—150.
3. Pepper J. M., Baylis P. E., Adler E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water. — *Canad. J. Chem.*, 1959, vol. 37, N 8, p. 1241—1248.
4. Милешкевич Я. Г. Исследование лигнина тополя и его превращений в кислой среде. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Минск, 1975. 152 с.
5. Hartley R. D. Improved methods for the estimation by gas-liquid chromatography of lignin degradation products from plants. — *J. Chromatogr.*, 1971, vol. 54, N 3, p. 335—344.
6. Ахрем А. А., Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография. М., 1964. 175 с.
7. Новицкий В. Ф. Исследование лигнина сфагнового мха методом восстановительной деструкции металлическим натрием в жидком аммиаке. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Минск, 1975. 132 с.

Поступило 15 VII 1980