

Понуров Г. Д., Резников В. М

Изменения в функциональных группах лигнина при кислотной конденсации

Поведение лигнина в условиях гидролиза древесины разбавленными кислотами и строение гидролизного лигнина еще недостаточно изучены, а поиски путей утилизации этого многотоннажного побочного продукта гидролиза древесины требуют знания его структуры.

Предложено несколько весьма противоречивых гипотез механизма реакции конденсации лигнина. Однако, большинство исследователей согласны с тем, что в этой реакции происходит укрупнение молекулы лигнина с образованием углерод-углеродных связей. Настоящая работа посвящена изучению изменения в содержании основных функциональных групп лигнина при термической обработке его в среде разбавленной кислоты. Систематические исследования по этому вопросу отсутствуют, а имеющиеся разрозненные работы противоречивы.

В качестве объекта исследования взят лигнин ели сибирской (*Picea obovata*), выделенный по способу Бьеркмана с некоторыми изменениями в методике. Этот препарат наиболее близок по своим свойствам к природному лигнину, кроме того, при работе с изолированным лигнином исключается возможность его конденсации с полисахаридами и экстрактивными веществами древесины.

Кроме исходного природного лигнина для исследования были приготовлены препараты, законденсированные при 100, 150 и 200°C (соответственно препараты № 1, № 2 и № 3). Навеска лигнина Бьеркмана, суспендированная в 0,5% серной кислоте, нагревалась в стеклянной ампуле на масляной бане в течение двух часов при указанных выше температурах. После вскрытия ампулы содержимое её переносилось на стеклянный фильтр № 4 и после отделения гидролизата тщательно промывалось дистиллированной водой и затем высушивалось в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора.

Полученные препараты представляют собой твёрдые окрашенные вещества. Препарат № 1 — кремового, препарат № 2 — светло-коричневого и препарат № 3 — темно-коричневого цвета.

Все препараты нерастворимы в органических растворителях и разбавленной щелочи.

В исследуемых препаратах определялись следующие функциональные группы. Метоксильные группы — по методике Фибока и Шваппаха в модификации Филиповика, гидроксильные группы — по Верлею и Болзингу, кислотные гидроксильные группы — методом высокочастотного титрования (Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева, В. Р. Яунземс) с некоторыми изменениями в методике, бензильные спиртовые группы (свободные и этерифицированные) — метилированием абсолютным метанолом в присутствии 0,5% хлористого водорода по Адлеру и Гиреру в модификации Экмана, карбонильные группы — восстановлением боргидридом натрия по Гиреру и Зёдербергу с учетом рекомендаций Адлера (см. табл. 1 и 2).

Т а б л и ц а 1

Выходы препарата и изменения в содержании метоксильных, свободных и этерифицированных бензильных спиртовых групп при конденсации лигнина (в %)

| Препарат | Содержание лигнина в навеске | Выход лигнина от исходной навески | Содержание метоксильных групп | | | Содержание бензильных спиртовых групп | | |
|------------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | | | в исходном препарате | в исходном препарате на лигнин | в метилированном препарате $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$ | в данной навеске на лигнин | считая на исходную навеску | по отношению к исходному содержанию |
| Лигнин Бьеркмана | 94,1 | 100 | 15,15 | 16,1 | 21,22 | 3,53 | 3,53 | 100 |
| Препарат № 1 | 96,26 | 98,48 | 15,50 | 16,1 | 20,45 | 2,82 | 2,78 | 78,7 |
| Препарат № 2 | 99,25 | 96,69 | 15,98 | 16,1 | 20,10 | 2,27 | 2,20 | 62,3 |
| Препарат № 3 | 100 | 92,22 | 15,87 | 15,87 | 18,74 | 1,57 | 1,45 | 41,10 |

Оптическим методом, используя реакцию получения красителя гваяцилиндофенола по Гиреру, определено содержание пара-оксибензильных спиртовых групп, содержание которых в конденсированных препаратах равно 10—15% по сравнению с исходным лигнином Бьеркмана.

Таблица 2

Изменения в содержании гидроксильных, кислотных гидроксильных и карбонильных групп при конденсации лигнина (в %)

| Препарат | Гидроксильные группы | | | | | Кислотные гидроксильные группы | | | | Карбонильные группы | | | |
|--------------|----------------------|--------|----------|----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | Препарат лигнина | лигнин | углеводы | считая на исходную навеску | по отношению к исходному содержанию | препарат лигнина | в данном препарате на лигнин | считая на исходную навеску | по отношению к исходному содержанию | препарат лигнина | в данном препарате на лигнин | считая на исходную навеску | по отношению к исходному содержанию |
| Лигнин | | | | | | | | | | | | | |
| Бьеркмана | 12,07 | 10,87 | 1,10 | 10,97 | 100 | 2,592 | 2,754 | 2,754 | 100 | 3,44 | 3,65 | 3,65 | 100 |
| Препарат № 1 | 10,82 | 10,09 | 0,73 | 9,94 | 90,6 | 1,73 | 1,80 | 1,77 | 64,2 | 2,485 | 2,57 | 2,53 | 69,3 |
| Препарат № 2 | 9,52 | 9,36 | 0,16 | 9,05 | 82,5 | 2,01 | 2,02 | 1,95 | 71,0 | 2,44 | 2,45 | 2,38 | 65,2 |
| Препарат № 3 | 9,14 | 9,14 | — | 8,42 | 76,8 | 2,48 | 2,48 | 2,29 | 83,1 | 2,80 | 2,80 | 2,58 | 70,0 |

Определен элементарный состав лигнина Бьеркмана и конденсированных препаратов:

| | | | |
|------------------|----------|---------|----------|
| Лигнин Бьеркмана | C—64,71% | H—6,27% | O—29,02% |
| Препарат № 1 | C—65,51% | H—6,19% | O—28,30% |
| Препарат № 2 | C—65,92% | H—6,15% | O—27,93% |
| Препарат № 3 | C—68,28% | H—6,04% | O—25,68% |

Гидролизаты, образующиеся при приготовлении препаратов лигнина, исследовались качественно на присутствие органических веществ с целью проверки ранее опубликованных данных; результаты представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Состав гидролизатов, полученных при конденсации лигнина

| Гидролизат, полученный при приготовлении препарата | Формальдегид | Муравьиная кислота | Уксусная кислота | Ацетон | Фурфурол | Оксиметилфурфурол | Метанол | Ванилин |
|--|--------------|--------------------|------------------|--------|----------|-------------------|---------|---------|
| № 1 | + | - | - | - | - | - | - | + |
| № 2 | + | - | - | - | - | - | - | + |
| № 3 | + | + | + | - | + | + | + | + |

Хроматографическим методом по И. З. Емельяновой и Т. А. Батраковой в гидролизатах определены моносахариды (результаты представлены в таблице 4).

Анализ полученных результатов показывает, что уже при 100°C происходит конденсация лигнина с образованием нерастворимого продукта. В реакцию конденсации вовлекаются почти все свободные пара-оксибензиловые спиртовые группы, более 30% фенольных гидроксильных групп, около 30% карбонильных групп, параллельно в этих сравнительно мягких условиях наблюдается также и частичное разрушение лигнинного комплекса с образованием растворимых низкомолекулярных продуктов.

Обработка лигнина при 150 и 200°C вызывает дальнейшую конденсацию лигнина с участием в реакции свободных и этерифицированных бензиловых спиртовых группировок.

Жесткие условия обработки при 200°C вызывают частичное деметоксилирование лигнина и увеличение титруемых кислых групп, вероятно, за счет образования карбоксильных групп.

Наличие последних подтверждается в препарате № 3 исследованием инфракрасных спектров. Кислотные

БЕЛАРУСКИ
ІНСТЫТУТ

Состав углеводной части гидролизатов

| Гидролизат, полученный при приготовлении препарата | Глюкоза | Манноза | Галактоза | Ксилоза | Арабиноза |
|---|---------|---------|-----------|---------|-----------|
| № 1 | + | + | — | + | + |
| № 2 | + | + | + | + | + |
| № 3 | — | + | — | — | — |

группы были обнаружены М. Н. Цыпкиной с сотрудниками в лигносульфоновых кислотах, полученных из частично инактивированных лигнинов.

Чем жестче условия обработки, тем больше лигнина переходит в гидролизат в виде низкомолекулярных продуктов.

Данные элементарного анализа показывают, что при термической обработке лигнина в разбавленной кислоте происходит увеличение молекулярного веса его за счет конденсационных процессов с потерей относительного содержания водорода и кислорода и науглероживанием продукта конденсации.