

Таким образом, для достижения одновременно максимального выхода ТКС при минимальном содержании полимеров и мономеров процесс окисления следует проводить при следующих параметрах: температура окисления – 70–73°C, расход воздуха – 1000–1100 мл/мин, продолжительность процесса – 5–7 ч. При этом содержание основных продуктов в оксидате составляет: ТКС – 27,04%, мономеров – 69,70%, полимеров – 30,30%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Меньшиков, С.Ю. Сравнительное изучение аэробного окисления скипидара / С.Ю. Меньшиков, [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – №1. – С. 56–58.
2. Кислицин, А.Н. О химизме жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха / А.Н. Кислицин, А.Н. Клабукова, А.Н. Трофимов // Химия растительного сырья. – 2004. – №3. – С. 109–116.
3. Кислицин, А.Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления сульфатного  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха. Сообщение 2 / А.Н. Кислицин, А.Н. Клабукова, А.Н. Трофимов // Химия растительного сырья. – 2003. – №4. – С. 31–36.

УДК 543.421/424

К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>, проф., д-р хим. наук  
М.А. Гусакова<sup>1</sup>, канд. техн. наук, С.С. Хвиюзов<sup>1</sup>, канд. хим. наук  
[khviyuzov.s@yandex.ru](mailto:khviyuzov.s@yandex.ru)  
(<sup>1</sup>ФГБУН ФИЦКИА РАН, <sup>2</sup>САФУ имени М.В. Ломоносова  
г. Архангельск, Россия)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИРОДЫ ЛИГНИНОВ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

В настоящее время особую актуальность приобретают исследования, направленные на изучение колоссальных ресурсов биомассы растений. С современных позиций древесное вещество рассматривается как бионанокompозит, основу которого составляют полисахаридные компоненты (целлюлоза и гемицеллюлозы) и лигнин. При этом все большее внимание исследователей привлекает лигнин – ароматический полифункциональный полимер нерегулярного строения, занимающий по распространенности в природе второе место среди растительных полимеров. Лигнин является одним из основных компонентов клеточной стенки растений, его содержание в лиственной древесине составляет 18-24%, а в хвойной – 27-32%. Функциональная природа и строение лигнина определяют реакционная способность и по-

ведение природного полимера в различных процессах. Таким образом, исследование функциональной природы лигнинов представляет значительный интерес [1]. Инфракрасная Фурье-спектроскопия используется для исследования строения, структуры, функциональной природы биополимеров как высокоточный информативный метод [2]. Целью данной работы является исследование особенностей функциональной природы хвойных и лиственных нативных лигнинов методом ИК-спектроскопии.

Малоизмененные препараты лигнина выделены методом Пепера из образцов хвойной (ель, можжевельник) и лиственной (осины) древесины в количестве 24-27% от содержания лигнина в исходной древесине. Возраст древесины составлял 50-70 лет. Элементный анализ лигнинов определен с помощью элементного CHNS анализатора EA-3000 («EuroVector», Италия). Функциональный состав лигнина определен по стандартным методикам. Содержание метоксильных групп определено методом Цейзеля-Фибека-Шваппаха, карбоксильных групп – хемосорбционным методом, карбонильных групп – методом оксимирования, фенольных гидроксильных групп – по разнице между содержанием общих кислых и карбоксильных групп [3]. По данным элементного и функционального состава рассчитана эмпирическая формула фенилпропанового структурного звена выделенных лигнинов:

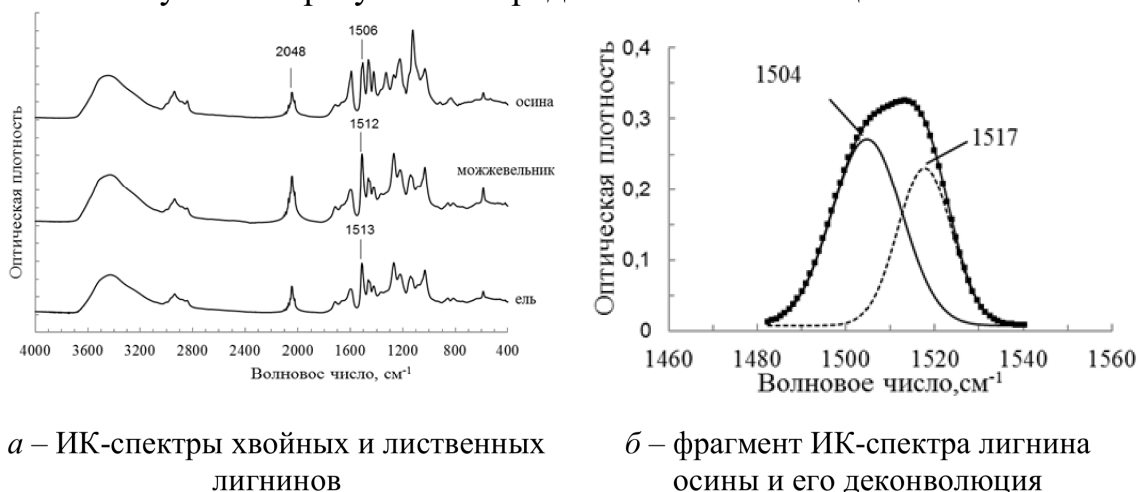
ель  $C_9H_{9,46}O_{2,06}(OCH_3)_{0,94}(OH_{фен})_{0,28}(OCO)_{0,25}(OONCOOH)_{0,03}$ ;  
 можжевельник  $C_9H_{8,90}O_{2,12}(OCH_3)_{1,02}(OH_{фен})_{0,28}(OCO)_{0,27}(OONCOOH)_{0,04}$ ;  
 осина  $C_9H_{8,69}O_{2,40}(OCH_3)_{1,21}(OH_{фен})_{0,26}(OCO)_{0,24}(OONCOOH)_{0,03}$ .

ИК-спектры лигнинов записаны на ИК-Фурье-спектрофотометре IRAffinity-1 («Shimadzu», Япония) при разрешении  $2\text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$  в бромиде калия с введением внешнего стандарта  $K_4[Fe(CN)_6]$  и представлены на рисунке 1 а. Оптические плотности характеристических полос поглощения определены относительно базовой линии, которую проводили по волновым числам  $4000, 3700, 2300, 1900, 850\text{ см}^{-1}$ . В качестве внутреннего стандарта выбрана полоса поглощения при  $1510\text{ см}^{-1}$ , обусловленная скелетными колебаниями ароматического кольца, внешнего стандарта – полоса поглощения валентных колебаний  $C\equiv N$  связей феррицианида калия при  $2048\text{ см}^{-1}$ . Расчет величин относительной оптической плотности ООП полос поглощения лигнина проведен по формуле:

$$ООП = \frac{D_{\nu}/c_{\text{лиг}}}{D_{\text{ст}}/c_{\text{ст}}},$$

где  $D_v$ ,  $D_{st}$  – оптическая плотность характеристической полосы поглощения и стандарта,  $c_{\text{лиг}}$ ,  $c_{\text{ст}}$  – концентрации лигнина и стандарта в смеси с бромидом калия.

Полученные результаты представлены в таблице 1.



а – ИК-спектры хвойных и лиственных лигнинов

б – фрагмент ИК-спектра лигнина осины и его деконволюция

**Рисунок 1 – ИК-спектры лигнинов**

**Таблица 1 – Величины ООП хвойных и лиственных лигнинов**

Лигнин	$\nu_{\text{ст}}, \text{см}^{-1}$	Величины ООП						
		1269	1424	1601	1650	1716	2938	3415
ель	1510	0,95	0,45	0,43	0,22	0,19	0,37	0,71
	2048	0,67	0,32	0,30	0,15	0,13	0,26	0,50
можже- вельник	1510	0,96	0,47	0,45	0,21	0,21	0,39	0,74
	2048	0,70	0,34	0,33	0,16	0,15	0,29	0,54
осина	1510	0,71	0,82	0,87	0,19	0,21	0,52	0,78
	2048	0,41	0,47	0,50	0,11	0,12	0,30	0,45

ИК-спектры хвойных и лиственных лигнинов характеризуются близкими значениями полос поглощения и их интенсивностью. Так, полоса поглощения при  $3420 \text{ см}^{-1}$ , обусловлена валентными колебаниями О-Н-связей,  $2940 \text{ см}^{-1}$  – валентными колебаниями С-Н-связей,  $1717 \text{ см}^{-1}$  – валентными колебаниями С=О-связей, а в диапазоне  $1635\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$  – валентными колебаниями С=О в хинонных структурах.

Полученные данные характеризуют лигнин можжевельника по сравнению с лигнинами ели и осины относительно большим содержанием карбонильных групп, что подтверждается данными функционального состава. Основные количественные различия для хвойных и лиственных лигнинов проявляются для полос поглощения ароматических колец при  $1600, 1425 \text{ см}^{-1}$ , а также полосы  $1270 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной колебаниями гваяцильного кольца с валентными колебаниями СО-групп, что вызвано различием в строении макромолекул хвойных и лиственных лигнинов.

Для детального анализа спектральных кривых нами использованы методы дифференцирования 2nd и 4nd производные и деконволюции с разложением полосы поглощения на отдельные гауссовы контуры [4,5]. Анализ характеристической полосы поглощения лигнина при  $1510\text{ см}^{-1}$  показал, что данная полоса является суперпозицией полос поглощения при  $1514$  и  $1502\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям гваяцильных и сирингильных структур соответственно (рис. 1 б).

Деконволюция спектральных кривых проводилась с помощью программы OriginPro8, гауссовый контур описывает экспериментальную полосу с величиной коэффициента корреляции выше 0.99. Относительное содержание данных структур может быть определено по соотношению площадей полос поглощения: в лигнине осины преобладают сирингильные структуры  $54\pm 4\%$ , в лигнине можжевельника их содержание достигает  $26\%$ , в лигнине ели сирингильных структур не обнаружено. Таким образом, предложенный методический подход позволяет количественно оценить различия функционального состава хвойных и лиственных лигнинов.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН ФНИ 2018-2020 г. «Физико-химические, генетические и морфологические основы адаптации растительных объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» (№ АААА-А18-118012390231-9) и проекта РФФИ № 18-03-00672 А «Электрофизические свойства полифункциональных биополимеров ароматической природы» с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА РАН).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
2. Хвиюзов С.С., Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Зубов И.Н. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК-спектроскопии // Фундаментальные исследования, 2015. №9, ч.1. С. 87-90.
3. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
4. Bogolitsyn K.G., Gusakova M.A., Khviyuzov S.S., and Zubov I.N. Physicochemical properties of conifer lignins using Juniperus Communis as an example // Chemistry of Natural Compounds. 2014. Vol. 50. No. 2, pp. 337-341.
5. Афанасьев Н.И., Личутина Т.Ф., Гусакова М.А., Прокшин Г.Ф., Вишнякова А.П., Сухов Д.А., Деркачева О.Ю. Оценка содержания и структурных изменений остаточного лигнина и смолы в лиственной сульфатной целлюлозе методом ИК Фурье-спектроскопии // Журнал прикладной химии, 2006. Т. 79. № 10. С. 1706-1709.