

УДК 634.0.813.11:674.032.14

В. В. ЕЛКИН, Н. Н. ШОРЫГИНА, А. Д. АЛЕКСЕЕВ, В. М. РЕЗНИКОВ

Институт органической химии АН СССР,
Белорусский технологический институт

О ЛИГНИНЕ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ.

IV. СРАВНЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА,
ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ДРЕВЕСИНЫ
ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

Поступило 10. VII 1972 г.

В ряду древесных хвойных пород лиственница занимает особое положение, отличаясь необычно высокими физико-механическими характеристиками древесины и своеобразием химического состава [1, 2].

Эти особенности древесины лиственницы позволяют предположить, что ее лигнин будет в чем-то отличен от лигнинов других хвойных пород.

Для исследований нами были выбраны два образца лиственницы сибирской (Листв-2 и Листв-3), аналитические данные о которых представлены в табл. 1. Здесь же для сравнения приведены данные для образца древесины Листв-1, лигнин из которой был выделен и исследован ранее [3—5].

В работе [3] было показано, что лигнин механического размола (ЛМР), выделенный из Листв-1, отличается от препаратов ЛМР, выделенных из древесины ели, более низким содержанием ОСН₃-групп: их всего 0,90 на структурное звено С₉ (для ЛМР ели — 0,96 ОСН₃/С₉). Этот результат нельзя считать случайным, так как после окисления опилок Листв-1 нитробензолом в щелочной среде при помощи тонкослойной

Таблица 1

Характеристика исходных образцов древесины лиственницы сибирской

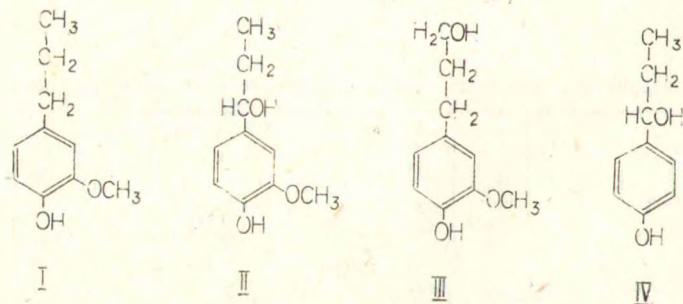
Образец	Возраст, годы	Содержание, %							
		заболони	ядра	ОСН ₃ -групп	лигнина*	зола	веществ, экстрагируемых		
							водой	этанолом	спиртобензолом
Листв-1	217	15	85	4,12	24,5	0,30
Листв-2	27	50	50	4,40	24,0	0,30	15,9
Листв-3	32	55	45	5,18	23,7	0,23	...	2,9	2,1
Листв-3 (заболонь)	32	55	—	5,59	24,3	0,18	...	3,0	1,8
Листв-3-(ядро)	32	—	45	4,65	23,1	0,28	...	2,7	2,7

* Здесь и далее содержание лигнина в древесине приведено на основании анализов по методике Комарова.

хроматографии был выделен в значительном количестве *n*-оксибензальдегид (около 6% от общего выхода альдегидов). Сиреневый альдегид обнаружен не был. Между тем Леопольд [6] нашел сиреневый альдегид в продуктах окисления древесины *Larix sibirica* в количестве 0,5—1,0% от альдегидной смеси. Можно предположить, что отсутствие сиреневого альдегида среди продуктов нитробензольного окисления опилок Листв-1 является следствием возрастных изменений, отмеченных И. С. Хуторщиковым и его соавторами [1]. Для проверки этого предположения мы проводили щелочное нитробензольное окисление опилок Листв-2. Количество полученных альдегидов составило около 10% от содержащегося в опилках лигнина, что соответствует количеству альдегидов, выделенных из Листв-1. При помощи препаративной хроматографии на тонком слое силикагеля были выделены ванилин и *n*-оксибензальдегид в соотношении 92 : 8. Сиреневый альдегид обнаружен не был.

В дальнейшем было повторно проведено окисление опилок Листв-2 и ЛМР, выделенного из Листв-1. Для определения содержания альдегидов применена бумажная хроматография с использованием различных сортов бумаги: ватман № 1 и № 2, крабовая. Системы растворителей во всех случаях были одни и те же: бутанол, насыщенный 3%-ным водным раствором аммиака, и смесь октан—хлороформ—метанол—вода (1 : 1 : 1 : 1). Обнаружены только ванилин и *n*-оксибензальдегид. Сиреневый альдегид найден не был. Тем не менее мы не исключаем возможности наличия небольших количеств сиреневых структур в лигнине древесины лиственницы сибирской.

Количество *n*-оксибензальдегида в альдегидных смесях исследованных нами образцов значительно больше, чем указано в сообщении Леопольда [6]. Наличие заметного количества структур *n*-оксифенилпропанового типа было показано и при изучении продуктов разложения этого лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке [3]. Обработке подвергались опилки Листв-2, предварительно экстрагированные спирто-бензольной смесью и обработанные 5%-ным раствором NaOH, а также ЛМР-1. Выход фенолов, экстрагированных эфиром, составил около 10% от количества лигнина в опилках и 8,35% от взятого в реакцию ЛМР-1. При хроматографии на бумаге продуктов разложения лигнина было обнаружено 9 пятен, из которых идентифицировано 4: дигидроэвгепол (I), 1-гваяцилпропанол-1 (II), 1-гваяцилпропанол-3 (III) и 1-*n*-оксифенилпропанол-1 (IV):



Таким образом, можно с достаточным основанием утверждать, что пониженное содержание метоксильных групп в лигнине лиственницы по сравнению с лигнином ели обусловлено заметным содержанием в нем структурных фрагментов — производных *n*-оксифенилпропана.

В то же время Сарканен с сотрудниками [7], исследуя лигнин лиственницы *Larix occidentales*, нашли, что ЛМР, выделенный из всего об-

разца, содержал лишь 0,77 $\text{ОСН}_3/\text{С}_9$, в то время как ЛМР, выделенный из заболони, содержал 1,03 $\text{ОСН}_3/\text{С}_9$, и объяснили низкое содержание метоксильных групп в лигнине, выделенном из всего образца, присутствием в ядре древесины большого количества полифенольных веществ нелигниновой природы. Эти полифенолы, по их мнению, связаны с лигнином химическими связями и не могут быть отделены при очистке. Лигнин заболони содержал значительное количество метоксильных групп (примерно 1 $\text{ОСН}_3/\text{С}_9$), что говорит об отсутствии в нем или присутствии в крайне незначительном количестве структур *n*-оксифенилпропанового типа.

Поскольку методика выделения лигнина, использованная нами [8], отличается от методики Сарканена [7], был поставлен эксперимент параллельного выделения препаратов по методикам [7] и [8] с последующим исследованием их химического состава. Выделены следующие препараты: ЛМР-2 из Листв-2 экстракцией по методу Бьёркмана [8] после размола по Браунеллу [9] в течение 170 ч; ЛМР-3 — также из Листв-2, но продолжительность размола составляла 300 ч; ЛМР-4 выделен из заболонной части Листв-3 по методике Бьёркмана и ЛМР-5 тоже, но из ядровой части Листв-3. Полученные препараты анализировались на содержание С, Н, ОСН_3 -групп, общее содержание гидроксильных групп и отдельно фенольных гидроксидов. Все аналитические данные и полуэмпирические формулы структурного звена $\text{С}_6\text{—С}_3$ приведены в табл. 2. Здесь же для сравнения отражены данные, полученные для ЛМР-1, и результаты исследований Сарканена и сотрудников [7].

Как видно из табл. 2, препараты ЛМР-2 и ЛМР-3 близки между собой и содержат значительно больше метоксильных групп, чем указывают Сарканен с сотрудниками для своего препарата. Так, если ЛМР-2 и ЛМР-3 содержат 0,85 и 0,86 $\text{ОСН}_3/\text{С}_9$ соответственно, то ЛМР, выделенный из *Larix occidentales*, — только 0,77. Найденное для ЛМР-2 и ЛМР-3 количество метоксильных групп близко к содержанию их в ЛМР-1 [3] — 0,90 $\text{ОСН}_3/\text{С}_9$, однако все же несколько ниже, что, вероятно, можно объяснить некоторым различием в методиках выделения ЛМР из древесины.

Препараты ЛМР-5 и ЛМР-4 содержат 0,88 и 0,91 ОСН_3 -группы на структурный фрагмент $\text{С}_6\text{—С}_3$, т. е. примерно столько же, сколько и образец ЛМР-1, правда, лигнин, выделенный из ядра, содержит метоксидов на 0,03 меньше, чем лигнин заболони.

Таким образом, химический анализ исследованных препаратов свидетельствует о близости их свойств, причем это справедливо и для препаратов ЛМР-4 и ЛМР-5. Исследованные нами лигнины ядра и заболони древесины *Larix sibirica* идентичны, т. е. наши результаты не совпадают с данными Сарканена с сотрудниками [7].

УФ-спектры препаратов лигнина имеют два максимума поглощения (при $\lambda=228\text{—}229$ нм и $\lambda=284$ нм) и минимум (при $\lambda=260$ нм). Поглощение при этих длинах волн для всех препаратов примерно одинаково: $\epsilon_{\text{max}}^{229}=9220\text{—}9920$, $\epsilon_{\text{max}}^{284}=3640\text{—}3950$ и $\epsilon_{\text{min}}=2080\text{—}2120$.

ИК-спектры всех препаратов ЛМР также сходны и имеют полосы поглощения, характерные для препаратов лигнина, выделенных в мягких условиях. Несколько отличается ИК-спектр препарата ЛМР-2, в котором наблюдается ясно выраженная полоса при 1705 см^{-1} (рис. 1), в то время как в ИК-спектрах других препаратов в этой области обнаруживается только плечо.

Как видно из табл. 2, наиболее низок выход ЛМР из древесины Листв-1. Выход препаратов из более молодого дерева (Листв-3) значительно выше. Было высказано предположение [10], что низкий выход

Элементный состав и функциональные группы лигнинов, выделенных методом механического размола древесины

Образец	Содержание, %							Выход парага, % от лигнина, определенного по методу Комарова	Полуэмпирическая формула фрагмента C ₆ -C ₉
	C	H	O	OCH ₃	ОН-группы				
					всего	Фенольных			
ЛМР-1	62,79	6,01	31,20	14,70	12,70	2,57*	11,1	C ₉ H _{7,89} O ₂ (H ₂ O) _{0,79} (OCH ₃) _{0,9}	
ЛМР-2	61,86	5,93	32,21	13,39	—	—	6,7	C ₉ H _{7,84} O ₂ (H ₂ O) _{1,01} (OCH ₃) _{0,85}	
ЛМР-3	60,83	5,73	33,44	13,78	11,64	2,62**	9,2	C ₉ H _{7,73} O ₂ (H ₂ O) _{1,10} (OCH ₃) _{0,88}	
ЛМР-4	63,52	6,12	30,36	15,17	11,00	2,38**	30,0	C ₉ H _{8,04} O ₂ (H ₂ O) _{0,84} (OCH ₃) _{0,91}	
ЛМР-5	62,55	5,92	31,53	14,75	11,70	2,23**	20,0	C ₉ H _{7,69} O ₂ (H ₂ O) _{0,85} (OCH ₃) _{0,88}	
ЛМР заболони***	61,64	5,84	32,52	—	—	—	—	C ₉ H _{7,38} O ₂ (H ₂ O) _{1,00} (OCH ₃) _{1,03}	
ЛМР всего образца***	63,70	6,11	30,19	—	—	—	8—25	C ₉ H _{8,20} O ₂ (H ₂ O) _{0,71} (OCH ₃) _{0,77}	

препарата из образца Листв-1 связан с большей законденсированностью нативного лигнина в значительно более старом дереве.

Выход ванилина и *n*-оксибензальдегида при окислении Листв-1 составил всего лишь 9,31% от содержания лигнина, определенного по методу Комарова. Примерно таким же был выход альдегидов и из ЛМР-1 [3]. Из ЛМР-4 и ЛМР-5 выход был значительно выше и составил 18,7 и 17,4% соответственно¹.

Эти данные показывают, что лигнин в более молодом дереве, вероятно, менее законденсирован.

Выход лигнина из образца ядровой части Листв-3 в 1,5 раза меньше, чем из образца заболонной части этого



Рис. 1. ИК-спектры препаратов ЛМР в области 1500—1900 см^{-1} :

1 — ЛМР-1; 2 — ЛМР-2;
3 — ЛМР-3; 4 — ЛМР-4;
5 — ЛМР-5.

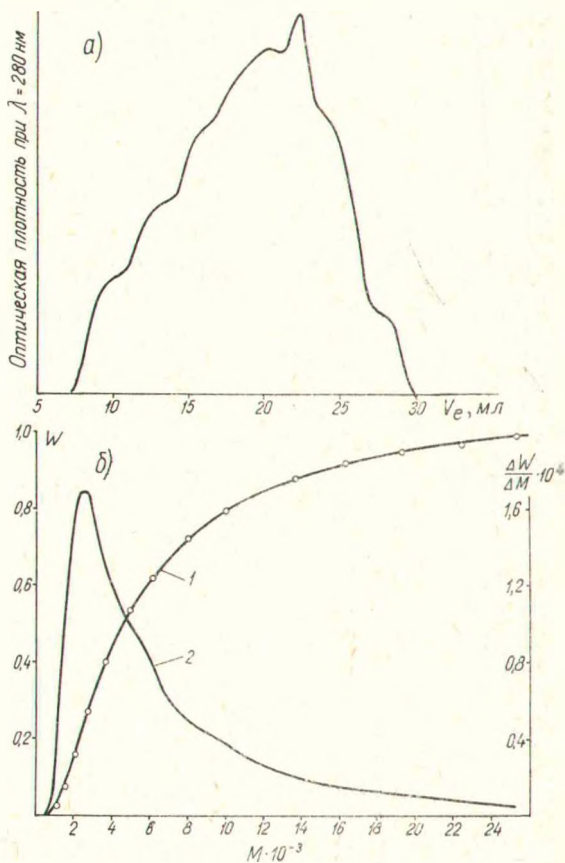


Рис. 2. Гель-хроматограмма (а) и кривые МВР (б) препарата ЛМР-1:

1 — интегральная кривая; 2 — дифференциальная кривая.
 V_e — элюентный объем, мл; W — суммарная доля фракций; M — молекулярный вес.

же дерева. Это, в свою очередь, по-видимому, свидетельствует о том, что более конденсирован лигнин ядровой части.

Примерно одинаковое содержание метоксильных групп в ЛМР-1, ЛМР-4 и ЛМР-5 можно интерпретировать как свидетельство постоянства соотношения структур гваяцилового и *n*-оксифенилпропанового типа в лигнинах молодого и взрослого дерева.

Для исследования молекулярной неоднородности препаратов были

¹ Авторы приносят свою благодарность старшему научному сотруднику Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР Л. А. Кодиной за проведение анализа по окислению препаратов лигнина ЛМР-4 и ЛМР-5.

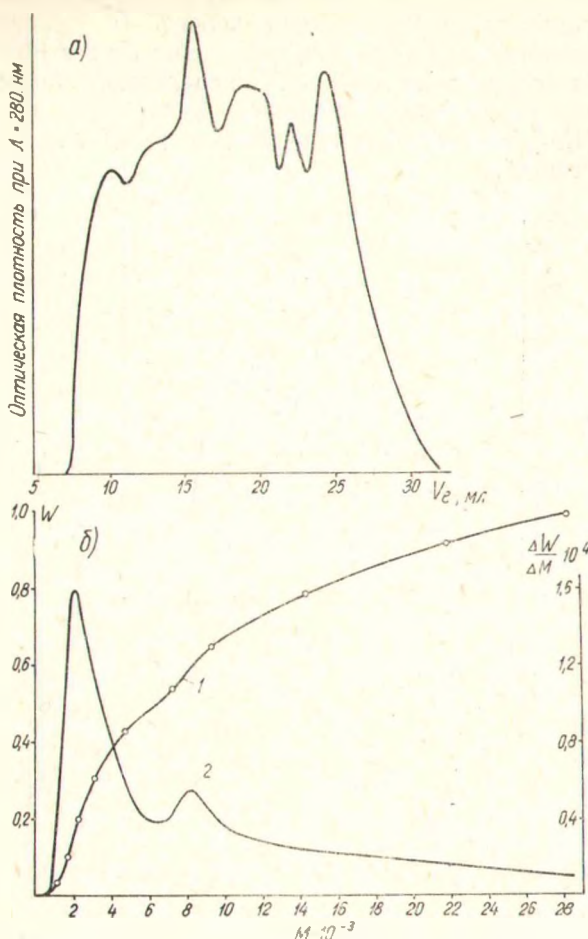


Рис. 3. Гель-хроматограмма (а) и кривые МВР (б) препарата ЛМР-3:

1 — интегральная кривая; 2 — дифференциальная кривая.
 V_e — элюентный объем, мл; W — суммарная весовая доля фракций; M — молекулярный вес.

найлены кривые их молекулярновесового распределения (МВР), которые строились по гель-хроматограммам, полученным при элюировании растворов препаратов в диметилсульфоксиде через калиброванную по молекулярным весам колонку с сефадексом G-75, как описано в работе [11]. Средние молекулярные веса (M_n , M_w , M_z) рассчитывались по кривым распределения и приведены в табл. 3 (рис. 2—4).

Лигнины, полученные по методике Бьёркмана, т. е. в среде абсолютного толуола, более гомогенны, чем препарат ЛМР-3, выделенный после размалывания древесины на ротационной мельнице в продолжение 300 ч. Препарат ЛМР-3 имеет бимодальное МВР, причем средневесовой МВ его выше, но среднечисловой ниже, чем у ЛМР-1, и, следовательно, степень неоднородности препарата больше.

Поскольку выходы препаратов ЛМР-1 и ЛМР-3 примерно одинаковы, различие в их МВР, вероятно, связано с

Таблица 3

МВ и полидисперсность лигнинов, найденные статистической обработкой МВР

Препарат	Средние молекулярные веса			Соотношение $\bar{M}_n : \bar{M}_w : \bar{M}_z$
	\bar{M}_z	\bar{M}_w	\bar{M}_n	
ЛМР-1	10 500	6650	3750	1:1,8:2,9
ЛМР-3	14 800	8550	3600	1:2,4:4,1
ЛМР-4	5000	3850	2800	1:1,4:1,8
ЛМР-5	7150	5100	3350	1:1,5:2,1

условиями размола. При размоле в сухом состоянии может происходить не только механическая, но и окислительная деструкция протолигнина, приводящая как к уменьшению, так и к увеличению молекул вследствие рекомбинации образующихся радикалов [12].

Таким образом, различие МВР препаратов ЛМР-1 и ЛМР-3 обусловлено, по-видимому, разным соотношением скоростей разрыва и роста цепи при размоле древесины в сухом состоянии и в среде абсолютного толуола.

На рис. 4 представлены кривые МВР препаратов ЛМР-4 и ЛМР-5, выделенных в идентичных условиях из заболони и ядра образца древесины Листв-3. Данные табл. 2 и кривые рис. 4 свидетельствуют о том, что МВ лигнина, выделенного из заболонной части, несколько меньше, чем МВ лигнина, выделенного из ядровой части древесины этой же лиственницы. Эти результаты согласуются с данными нитробензольного окисления и еще раз подтверждают тот факт, что лигнин ядра более законденсирован, чем лигнин заболони.

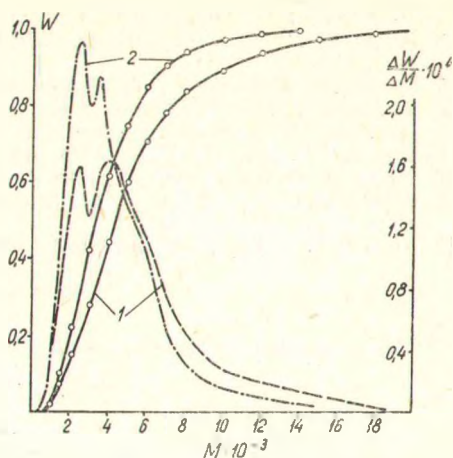


Рис. 4. Интегральная и дифференциальная кривые полидисперсности препаратов:

1 — ЛМР-5; 2 — ЛМР-4.
W — суммарная весовая доля фракций;
M — молекулярный вес.

ВЫВОДЫ

1. Выделены препараты ЛМР из разновозрастной древесины лиственницы сибирской, а также из ядра и заболони молодого дерева. Исследованы их химический состав, МВР, ИК- и УФ-спектры.

2. Установлено, что лигнин древесины лиственницы сибирской содержит гваяциловые и *n*-оксикумаровые структуры, причем, судя по выходу альдегидов при щелочном нитробензольном окислении, их соотношение приблизительно 9 : 1. Сиреневые структуры в лигнине древесины лиственницы не обнаружены.

3. Исследование химического состава и МВР препаратов ЛМР, выделенных по методу Бьёркмана и комбинированным методом (размол по Браунеллу, выделение препарата по Бьёркману) показало, что по химическому составу препараты идентичны. В то же время показано, что виброразмол в толуоле приводит к большей деструкции лигнина, чем размол на ротационной мельнице в сухом состоянии.

4. Найдено, что препарат ЛМР из ядра древесины лиственницы имеет больший молекулярный вес и более законденсирован, чем препарат из заболони.

ЛИТЕРАТУРА

- Хуторщиков И. С., Буйницкая М. И., Зорина Г. А. — Изв. высш. учебн. заведений. Лесной журн., 1967, 5, 129.
- Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., 1962, 510.
- Шорыгина Н. Н., Елкин В. В. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 7, 1279.

4. Шорыгина Н. Н., Елкин В. В. — В кн.: Химия древесины, 1. Рига, 1968, 143.
5. Елкин В. В., Семечкина А. Ф., Шорыгина Н. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1, 187.
6. Leopold B., Malmström I. L. — Acta chem. Scand., 6, 1952, 49.
7. Sarkanen K., Hau-Min Chang, Allan G. G. — Tappi, 50, 1967, 583.
8. Björkman A. — Svensk papperstidn., 59, 1956, 477; 60, 1957, 158, 243, 285.
9. Brownell H. H. — Tappi, 48, 1965, 513; 51, 1968, 298, 359.
10. Елкин В. В. Канд. дисс. М., 1969.
11. Алексеев А. Д., Сдыков Т. С., Шорыгина Н. Н., Резников В. М. — Химия природн. соед., 1971, 6, 820.
12. Kleinert T. — Papier, 24, 1970, 623.