

Я. Г. МИЛЕШКЕВИЧ, В. М. РЕЗНИКОВ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ
ЛИГНИНА ТОПОЛЯ *POPULUS ROBUSTA*¹

Поступило 19. III 1971 г.

Древесину лиственных пород в последние годы стали широко использовать в целлюлозно-бумажном производстве, и тополь как быстрорастущая порода все больше привлекает к себе внимание. Поэтому приобретают актуальность исследования, направленные на изучение строения лигнина тополя и его превращений в условиях варки древесины на целлюлозу.

Изучению лигнина древесины рода *Populus* посвящено не много работ. Лигнин, изолированный методом виброразмола (MWL) из древесины осины, был получен Бьёркманом [1] и Пирлом [2], а Сарканен [3] описал MWL, выделенный из древесины восточного тополя *P. deltoides*. Сопоставление приводимых ими данных дает основание для предположения о существенном видовом различии лигнинов, выделенных из древесины рода *Populus*.

Настоящая работа предпринята с целью изучения состава и реакционной способности лигнина быстрорастущего тополя *P. robusta*. Для исследования было выбрано 30-летнее дерево, срубленное в Минской области (высота дерева 26 м, диаметр 26 см). Здоровую древесину заболони и ядра из комлевой части дерева, очищенную от коры и сучьев, превращали в опилки размером $\leq 0,25$ мм, которые затем экстрагировали спиртобензольной смесью в течение 48 ч. Содержание лигнина Класона² в древесине — 23,0%, целлюлозы (по Кюршнеру) — 48,5%.

Выделение лигнина осуществлялось по методу Бьёркмана [1]. Размол экстрагированных опилок производили на вибрационной мельнице типа МЗ5Л с амплитудой колебаний 4 мм и 2880 об/мин. В каждую из камер емкостью 70 мл загружали на 2/3 объема стальные шарики диаметром 5 мм и 4 г опилок, а сухой толуол заливали под крышку. Время размола 16—32 ч. Толуол удаляли центрифугированием, полученную массу четырехкратно экстрагировали диоксаном при эпизодическом перемешивании со сменой растворителя через 0,5; 5 и дважды 10 сут. В результате первой экстракции извлекалось 8—10% лигнина (в расчете на лигнин Класона), за последующие три — 24—36%. Дополнительное продолжительное извлечение дало выход препарата лишь 2—4%.

Зависимость выхода препарата MWL от времени размола представлена на рис. 1. Сырой продукт в виде желтовато-серого порошка получен после извлечения размолотой древесины диоксаном (экстракт выпарен в вакууме в токе азота при 35—40°).

Из рис. 1 видно, что при виброразмоле в продолжение более 30 ч

¹ Сообщение 1 из серии работ по исследованию строения и реакционной способности лигнина тополя.

² Метод определения с 72%-ной серной кислотой в модификации Комарова.

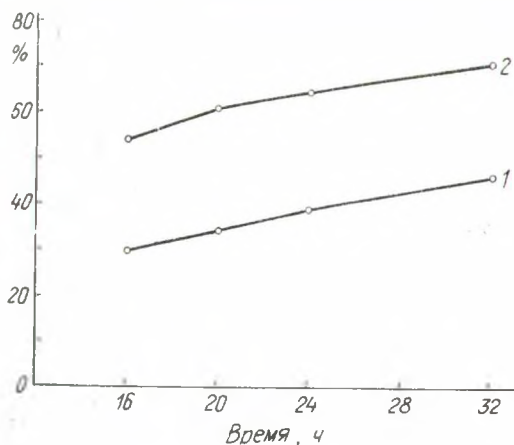


Рис. 1. Зависимость выхода препарата MWL, выделенного из древесины тополя, от времени размола (% от лигнина Класона):

1 — препарат MWL, очищенный по методу Бьёркмана;
2 — сырой продукт.

может быть извлечено до $3/4$ лигнина, содержащегося в древесине тополя, однако при окончательной очистке получено около 50% препарата MWL с содержанием углеводов менее 3%. Уменьшение выхода в основном происходит на первой стадии очистки, когда лигнин, связанный с углеводами, остается растворенным в уксуснокислом растворе. Эта кислоторастворимая фракция лигнина содержит обычно до 26% углеводов [1, 2]. Пирл [2] выделял лигнин осины путем 20—25-часового виброразмола древесины в сухом состоянии и получал выход только 9—13% от лигнина Класона (экстракция около трех недель). Проведение размола при температуре -78° не дало повышения выхода и качества препарата лигнина. Бьёркман [1] не приводит сведений о выходе лигнина из древесины осины. Подобные результаты при выделении MWL ели были получены после двухступенчатого размола, причем основной виброразмол длился более 48 ч.

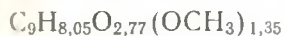
Изолированный нами препарат MWL тополя представляет собой светло-серый порошок, растворяющийся без остатка во всех растворителях лигнина. В качестве объекта аналитических исследований использован MWL, полученный при размоле в продолжение 24 ч, выход которого составил 39—40% от лигнина Класона.

Молекулярный вес нефракционированного препарата, найденный вязкостно-диффузионным методом ($M_{\eta D}$), составил 5130.

Элементный состав и содержание основных функциональных групп в лигнине тополя рассчитаны в процентах и в атомных единицах (АЕ) на одну фенилпропановую структурную единицу лигнина (ФПСЕ):

Элементный состав	%	АЕ/ФПСЕ
С	61,38	
Н	6,00	
О	32,62	
Метоксильные группы [6]	20,70	1,35
Общие гидроксильные группы [7]	10,20	1,20
Фенольные гидроксильные группы [8]	3,22	0,38
Бензиловые спиртовые и эфирные группы [9, 10]	—	0,27
Карбонильные группы [11]	3,60	0,26

На основании полученных данных рассчитаны эмпирическая и полу-эмпирическая формулы фенолпропановой структурной единицы ($MW = 202,3$):



или



В последней формуле недифференцированный кислород (0,69) приходится на долю диалкилэфирного и кислорода *n*-оксибензойных групп, которые, по-видимому, содержатся в лигнине древесины рода *Populus* [2—5].

Литературные данные [1—3] о функциональном составе препаратов MWL рода *Populus* являются сравнительными по отношению к другим препаратам и выполнены на основании ИК- и УФ-спектроскопии. Полуэмпирические формулы подобных лигнинов не приводятся. Основываясь на сопоставлении эмпирических формул лигнинов, следует указать на их значительные различия. Например, содержание метоксильных групп на одну фенолпропановую структурную единицу лигнина колеблется от 1,20 до 1,40.

Все приведенные данные о химическом составе лигнина тополя рассчитаны с учетом присутствия углеводов, т. е. в пересчете на содержание лигнина в препарате. Общее содержание углеводов в MWL равно 2,73%. Состав и содержание углеводов (%) в MWL тополя и MWL осины [2]:

	MWL тополя	MWL осины
Галактоза	—	0,16
Глюкоза	0,79	0,27
Манноза	—	0,03
Арабиноза	0,26	0,10
Ксилоза	1,68	4,34
Рамноза	—	0,12
Итого	2,73	5,02

Количественное определение сахаров выполнено с помощью хроматографии на бумаге [12, 13] гидролизата, полученного при нагревании навески MWL на кипящей водяной бане с 2%-ной соляной кислотой в течение 3 ч. Содержание редуцирующих веществ в гидролизате (по Бертрану) — 6,05%.

При окислении выделенного лигнина тополя нитробензолом в щелочной среде по методике [14] был получен общий выход ароматических альдегидов и кислот 43,5%, в том числе сиреневого альдегида 23,2%, ванилина 12,0%, сиреневой, ванилиновой и *n*-оксибензойной кислот соответственно 2,7; 2,0; 3,6%. *n*-Оксибензальдегид в продуктах деструкции лигнина не обнаружен.

Следует особо отметить, что *n*-оксибензойная кислота образуется не только при щелочном нитробензольном окислении, но может быть получена гидролизом препаратов лигнина. При обработке MWL тополя кислотным буфером pH 1,3 в течение 8 ч обнаружено отщепление *n*-оксибензойной кислоты. При 100° образуется 0,1%, считая на MWL, а по мере повышения температуры до 140° ее количество возрастает до 0,5%.

Смит [4] также нашел в «нативном» лигнине осины 6,9% *n*-оксибензойной кислоты, отщепляемой при обработке 1 н. NaOH. Пирл [2] обна-

ружил в фильтрате, образующемся при получении лигнина Класона из осины, 1,14% *n*-оксибензойной кислоты (в расчете на лигнин Класона)

Природа *n*-оксибензойной кислоты, образующейся при кислотном и щелочном гидролизе лигнина, до настоящего времени не выяснена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bjorkman A. — Svensk papperstidn., **59**, 1956, 447; **60**, 1957, 158, 243, 285, 329.
2. Pearl I. A., Busche L. R. — Tappi, **43**, 1960, 961, 970.
3. Sarkanen K. V., Chang Hou-Min, Allan G. G. — Tappi, **50**, 1967, 587.
4. Smith D. C. C. — J. Chem. Soc., **1955**, 2347.
5. Nakano J., Ishizu A., Migita N. — Tappi, **44**, 1961, 30.
6. Filipovik L., Stefanek Z. — Croatica chem. acta, **30**, 1958, 149.
7. Verley A., Bölsing F. — Chem. Ber., **34**, 1901, 3354.
8. Резников В. М., Чудновская О. Н. — Ж. аналит. хим., **31**, 1966, 1243.
9. Adler E., Gierer J. — Acta chem. Scand., **9**, 1955, 84.
10. Ekman K. — Commentationes physico-mathemat. (Helsinki), **23**, 1958, 1.
11. Gierer J., Söderberg S. — Acta chem. Scand., **13**, 1959, 127.
12. Вернер В. С., Раковский В. Е. — ДАН БССР, **8**, 1964, 727; Весті АН БССР, сер. хім. навук, **1**, 1965, 93.
13. Зайцева Г. Н., Афанасьева Г. П. — Биохимия, **22**, 1957, 1035.
14. Милешкевич Я. Г., Резников В. М., Сенько И. В. — В кн.: Химия древесины, **6** Рига, 1970, 115