

Я. Г. МИЛЕШКЕВИЧ, М. В. ЛАТОШ, В. М. РЕЗНИКОВ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНА НИТРОБЕНЗОЛОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Поступило 19. V 1971 г.

В химии лигнина очень часто используется окисление нитробензолом в щелочной среде, при котором из лигнина хвойных пород получают главным образом ванилин, а из лигнина лиственных пород — ванилин и сиреневый альдегид. Обычно окисление проводят согласно прописи Фрейденберга [1] в стальных автоклавах. Другие авторы [2] применяли сосуды из нержавеющей стали, используя для уплотнения свинцовые или иные металлические прокладки, в большинстве же публикаций отсутствуют указания на эту деталь техники эксперимента. Между тем представляется очевидным, что материал, из которого изготовлен автоклав, должен влиять на состав и выход продуктов окисления. И действительно, Тахи и Урано [3], изучая окисление природного лигнина и лигносульфоновой кислоты *m*-нитробензолсульфонатом натрия в щелочной среде, показали, что в автоклавах, изготовленных из железа, цинка, олова и, особенно, свинца, выход ванилина снижался, а в автоклавах из никеля и меди повышался. При окислении сульфитных щелоков кислородом (10—15 атм) в щелочной среде были испытаны различные катализаторы: хромоникелевая сталь, нихром, феррохром и константан [4]. В случае марганца-никель-медь-магниевого сплава получен выход ванилина 19,5%, а в других опытах 14—15%. Авторы сделали заключение, что металл автоклава, реагируя со щелочью, занижает выход ванилина.

При сопоставлении результатов нитробензольного окисления как лигнинов, так и модельных соединений бросается в глаза разноречивость данных (табл. 1).

Таблица 1

Результаты нитробензольного окисления лигнина и некоторых модельных соединений (по литературным данным)

Препарат	Выход ванилина, %		
	по Кратцлю [5, 6]	по Леопольду [7, 8]	по данным других авторов
Лигнин ели	32,6	27,5	25,0 [1]; 21,7 [10]
Кониферилловый альдегид	64	86	—
Пропиогваякон	11	30	—
α -Оксипропиованилон	26	33	—
Ацетованилон	92	81	83,0 [11]
Гваяцилпропан	6	17	—

Для случая окисления древесины или лигнинов лиственных пород приводятся данные по соотношению выхода ванилина и сиреневого альдегида от 1:3 до 1:1, причем в пределах одной и той же породы. Каванага и Пеппер [12], например, получили при окислении древесины осины 36% сиреневого альдегида и 14—15% ванилина, Леопольд и Мальмстрём — 30 и 10% [9].

Сведения о выходе ванилина и сиреневого альдегида, полученные при окислении древесины и лигнинов лиственных пород и однолетних растений, иногда служат основанием для далеко идущих выводов о строении лигнинов и даже были использованы в целях таксономии [13].

Если противоречивые сведения по окислению лигнина можно объяснить различием строения исходных веществ, то результаты окисления модельных соединений бесспорно свидетельствуют о различиях в технике эксперимента. При этом несущественные различия в режимах окисления (температура, время), указанные авторами [5—9], вряд ли могут служить объяснением столь значительных отклонений в выходе продуктов реакции [7, 12].

Изложенные факты побудили нас изучить влияние материала автоклава на выход, состав и соотношение основных продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы лигнин Бьёркмана тополя *Populus robusta* и ели *Picea exelsa*, а также модельные соединения. Щелочное нитробензольное окисление проводили в ампулах из кварца и автоклавах из нержавеющей хромоникелевой стали как с применением свинцовой прокладки, так и без нее (прокладка из тефлона). Из кварца изготавливали ампулы объемом 4—5 мл и запаивали их так, чтобы безусловно исключить нагрев окислительной смеси. Свинцовые прокладки перед каждым опытом выплавляли до образования зеркальной поверхности металла. Окисление и анализ образующихся продуктов проводили согласно методике [14].

Данные, полученные при анализе продуктов нитробензольного окисления лигнина тополя, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Выход продуктов нитробензольного окисления лигнина тополя в зависимости от материала автоклава, %

№ опыта	Материал, из которого изготовлен автоклав	Ванилин (В)	Ванилиновая кислота (ВК)	Сиреневый альдегид (СА)	Сиреневая кислота (СК)	Сумма В+ВК	Сумма СА+СК	Итого кислот и альдегидов
1	Кварц	13,3	0,3	24,7	0,3	13,6	25,0	38,6
2	Нержавеющая (хромоникелевая) сталь	12,0	2,1	23,2	3,0	14,1	26,2	40,3
3	Нержавеющая сталь (прокладка из свинца)	9—10	4—6	9—12	7—8	14—15	17—19	32—33

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При окислении лигнина тополя максимальный выход альдегидов (13,3% ванилина и 24,7% сиреневого альдегида) получен в кварцевых ампулах. В случае проведения реакции в стальном автоклаве наблюдалось снижение выхода альдегидов примерно на 1,5%; в присутствии

свинца найдено лишь 9—10% ванилина, а содержание сиреневого альдегида уменьшилось вдвое.

Во всех опытах наряду с альдегидами образовывались соответствующие кислоты. В первом опыте количество каждой из них не превышало 0,3%; во втором и третьем опытах образовалось соответственно 2,1 и 4—6% ванилиновой и 3,0 и 7—8% сиреневой кислот. Нетрудно заметить, что при окислении лигнина в автоклаве из хромоникелевой стали суммарное количество одноименных альдегида и кислоты приближается к количеству, полученному в автоклаве из кварца. При работе в том же автоклаве с применением свинцовой прокладки суммарное количество В+ВК также примерно постоянно и приближается к той же величине, хотя соотношение между ними в параллельных опытах колеблется. В то же время выход сирингиловых продуктов реакции снизился на 6—8%.

В связи с этим в идентичных условиях были окислены ванилин и сиреневый альдегид. Результаты реакции показали, что при окислении в автоклаве из нержавеющей стали наряду с исходными альдегидами образовалось 4% ванилиновой и 3% сиреневой кислот. В опытах с использованием свинцовой прокладки этих кислот было получено 20 и 10—12% соответственно.

Если сумма В+ВК, полученная в обоих опытах, примерно равна количеству внесенного альдегида, то сумма СА+СК значительно ниже исходной навески сиреневого альдегида. Это особенно заметно в опыте со свинцом.

При хроматографическом анализе продуктов стандартного окисления чистых альдегидов, полученных в автоклаве из кварца, идентифицированы только пятна соответствующего альдегида и кислоты, причем содержание последней не превышало 0,8—0,9%. Образование кислоты, вероятно, следует отнести за счет кислорода воздуха, присутствующего в ампуле. На хроматограммах, полученных после анализа продуктов окисления сиреневого альдегида в стальном автоклаве, обнаружено новое пятно с R_f 0,48, а в присутствии свинца также с R_f 0,64 (табл. 3).

Таблица 3

Анализ продуктов превращения сиреневого альдегида в условиях нитробензольного окисления в автоклаве из нержавеющей стали со свинцовой прокладкой

R_f	Внешний вид пятна*		Соединение	λ_{\max} , мкм
	ДБ	в УФ-свете		
0,24	Фиолетово-красное	Темно-голубое	Сиреневая кислота	252,290
0,48	Не проявляется	Голубое светящееся	Не идентифицировано	217, площ. 248—250
0,64	Краснеет, быстро исчезает	Темно-голубое	Не идентифицировано	220, площ. 250—255
0,90	Оранжево-красное	Темно-голубое	Сиреневый альдегид, примеси	—

* Растворитель бутанол, проявитель бис-диазотированный бензидин (ДБ).

Среди продуктов окисления лигнина тополя в автоклаве из кварца найдено 0,9% 5-формилванилина и 3,5% *n*-оксибензойной кислоты. Другие ароматические соединения нами обнаружены не были. *n*-Оксибензойная кислота во всех трех опытах образуется практически в неизменном

количестве. Этим подтверждается предположение об особой природе ее связи в лигнине тополя — вероятно, в виде *n*-оксибензоатных группировок [15, 16].

Следует отметить, что степень окисления лигнина нитробензолом в присутствии металлов несколько выше, чем в присутствии кварца. Это особенно заметно на примере лигнина Бьёркмана ели, при нитробензольном окислении которого в автоклаве из кварца найдено 25,5% ваннлина, а в стальных автоклавах (с прокладками из тефлона и свинца) — соответственно 25,8 и 21,3%. Сумма В+ВК в двух последних опытах достигала 30%, в то время как в первом опыте эта сумма была равна 26%. Во втором и третьем опытах (см. табл. 2) сумма В+ВК, а также сумма СА+СК во втором опыте немногим больше, чем выход соответствующих продуктов, полученных при окислении в автоклаве из кварца, несмотря на вторичные превращения альдегидов в стальных автоклавах. Эти результаты можно объяснить каталитическим влиянием металлов, в присутствии которых окисление идет более интенсивно, возможно, с разрывом отдельных углерод-углеродных связей, не затрагиваемых при окислении в кварце. При реакции в металлических сосудах синригильные фрагменты лигнина претерпевают более глубокие превращения, чем гваяцильные фрагменты, с образованием ряда продуктов вторичной деградации, что особенно сильно проявляется в присутствии свинца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Freudenberg K., Lautsch W., Engler K. — Chem. Ber., 73, 1940, 167.
2. Stone J. E., Blundell M. J. — Anal. Chem., 23, 1951, 771.
3. Tachi J., Urano N. — J. Agr. Chem. Soc. Japan, 28, 1954, 591; 27, 1953, 62.
4. Urano N., Tachi J. — J. Japan. Techn. Assoc. Pulp a. Paper Ind., 9, 1955, 221, 10, 1956, 330.
5. Wacek A. V., Kratzl K. — Chem. Ber., 77, 1944, 516.
6. Kratzl K., Silbernagel H. — Monatsh. chem., 83, 1952, 1022.
7. Leopold B. — Acta chem. Scand., 4, 1950, 1523.
8. Leopold B. — Acta chem. Scand., 6, 1952, 38.
9. Leopold B., Malmström J. — Acta chem. Scand., 6, 1952, 49.
10. Одинцов П. Н., Крейцберг З. Н. — Тр. ИЛП АН ЛатвССР, 6, 1953, 61.
11. Mottorn H. O. — J. Amer. Chem. Soc., 56, 1934, 2107.
12. Kavanagh K. R., Pepper J. M. — Canad. J. Chem., 33, 1955, 24.
13. Greighton R. H. J., Gibbs R. D., Hibbert H. — J. Amer. Chem. Soc., 66, 1944, 32, 37.
14. Милешкевич Я. Г., Резников В. М., Сенько И. В. — В кн.: Химия древесины, 6 Рига, 1970, 115.
15. Smith D. C. C. — J. Chem. Soc., 1955, 2347.
16. Nakano J., Ishizu A., Migita N. — Tappi. 44, 1961, 30.