

УДК 634.0.813.11

А. Д. АЛЕКСЕЕВ, Л. Г. МАТУСЕВИЧ, В. М. РЕЗНИКОВ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

## ЕЩЕ РАЗ К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ ПРЕПАРАТА — МОДЕЛИ ПРОТОЛИГНИНА

Поступило 18. V 1970

Исследованы физико-химические свойства лигнина Бьёркмана (MWL) и диоксанлигнинов, выделенных в атмосфере азота (ДЛА) и на воздухе (ДЛВ). Приведены кривые гель-фильтрации через сефадекс G-75 для исследуемых препаратов и полученные из них истинные кривые молекулярновесового распределения: интегральные и дифференциальные. Показано, что по характеру полидисперсности ДЛА и ДЛВ близки к MWL, однако если в процессе выделения ДЛА наряду с деструкцией происходит сшивка полимолекул, то полимолекула ДЛВ, в основном, образуется в результате более глубокой деструкции протолигнина. УФ-, ИК-спектры и химический состав подтверждают структурные изменения препаратов лигнина, выделенных ацидлизом, по сравнению с MWL, однако эти различия у ДЛА выражены значительно слабее. Отмечено, что ДЛА может рассматриваться в качестве удовлетворительной модели протолигнина.

Табл. 2, илл. 4, библ. 14 назв.

Диоксанлигнин, выделенный в атмосфере азота (ДЛА), весьма близок по химическому составу к лигнину Бьёркмана (MWL) и поэтому был рекомендован для исследований как одна из наиболее подходящих моделей протолигнина [1]. В настоящей работе продолжены сравнительные исследования физико-химических свойств MWL, ДЛА и диоксанлигнина, выделенного на воздухе (ДЛВ).

В опубликованном недавно сообщении В. М. Никитина с сотрудниками [2] также приведена сравнительная характеристика указанных препаратов. Вывод, сделанный авторами, о близости ДЛА по составу к MWL согласуется с нашим.

Однако авторами получен довольно высокий по сравнению с данными других исследователей [3—5] средневзвешенный молекулярный вес ( $\bar{M}_z = 29\,000$ ) MWL. До сих пор наибольший из опубликованных молекулярных весов (МВ) для этого препарата был найден Бьёркманом [3] и равнялся 11 000. Нам представляется, что завышенный  $\bar{M}_z$  для MWL, найденный в работе [2], возможно, обусловлен старением препарата, при котором, как нами установлено, происходит накопление высокомолекулярной фракции. Во всяком случае эта величина нуждается в уточнении.

Неясно и построение кривых молекулярновесового распределения (МВР) препаратов, найденных как функции от номера фракций, количество которых выбиралось произвольно для каждого препарата. Поэтому кривые несопоставимы. Кроме того, их нельзя рассматривать в качестве истинных кривых МВР, так как найдено, что элюэнтный объем фракции (№ отбора) при гель-фильтрации находится не в прямой, а в логарифмической зависимости от ее МВ [6]. Следовательно, при переводе гель-хроматограмм в кривые МВР последние будут существенно отличаться от первых.

Для сопоставления характера полидисперсности MWL, ДЛА и ДЛВ мы использовали найденную ранее зависимость  $K_{av}$  от  $M_w$  [6], с тем чтобы произвести пересчет гель-хроматограмм в истинные кривые МВР.

На рис. 1 приведены кривые гель-фильтрации, а на рис. 2 — интегральные и дифференциальные кривые МВР препаратов, которые наглядно иллюстрируют изменения полидисперсности препаратов, происходящие при ацидолизе протолигнина.

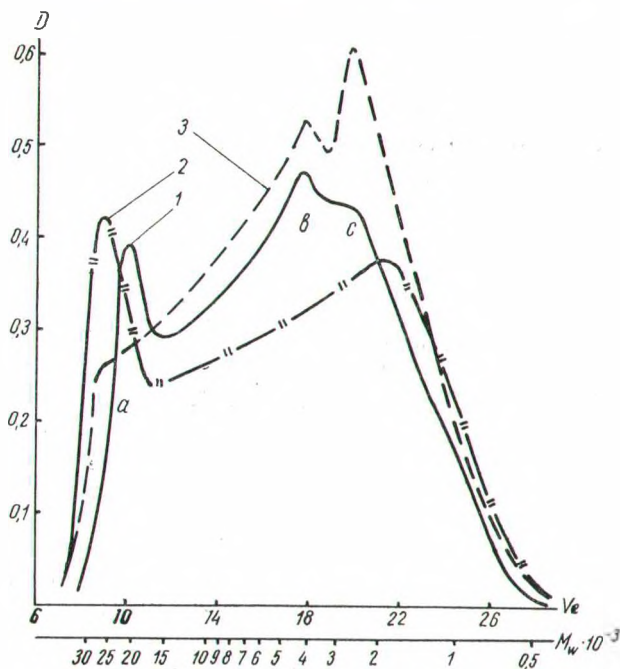


Рис. 1. Кривые гель-фильтрации препаратов лигнина (сефадекс G-75):  
1 — MWL; 2 — ДЛА; 3 — ДЛВ.

На кривой гель-фильтрации MWL (рис. 1, кривая 1) имеются два пика  $a$  и  $b$  и площадка  $c$ . Пик  $a$  характеризует долю высокомолекулярной,  $b$  — средней и площадка  $c$  — низкомолекулярной фракции в препарате. Аналогичные пики имеются на кривых гель-фильтрации ДЛА (кривая 2) и ДЛВ (кривая 3).

Если сравнить кривые MWL и ДЛА, то видно, что последняя смещена к оси абсцисс и имеет большой пик  $a$ , что служит свидетельством сшивки полимолекул и накопления в препарате высокомолекулярной фракции. В то же время пик  $b$  исчез, а пик  $c$  сместился от оси ординат в сторону больших элюентных объемов. Это указывает на одновременное протекание деструктивных реакций.

Кривая гель-фильтрации ДЛВ (кривая 3) дает убедительные доказательства того, что длительный ацидолиз, имеющий место при получении диоксанлигнина, приводит к углублению процессов деструкции. Пик  $a$  на этой кривой отсутствует, зато заметно увеличилась интенсивность пиков  $b$  и  $c$ .

Сопоставление дифференциальных кривых МВР (см. рис. 2) обнаруживает те же закономерности, но выраженные не так отчетливо, как

на гель-хроматограммах. Это объясняется тем, что коэффициенты распределения при  $MW > 20\,000$  мало различаются. Поэтому высокомолекулярные фракции при гель-фильтрации элюируются близко друг к другу и характер хроматограмм резко меняется при небольшом изменении их содержания в препарате (см. рис. 1).

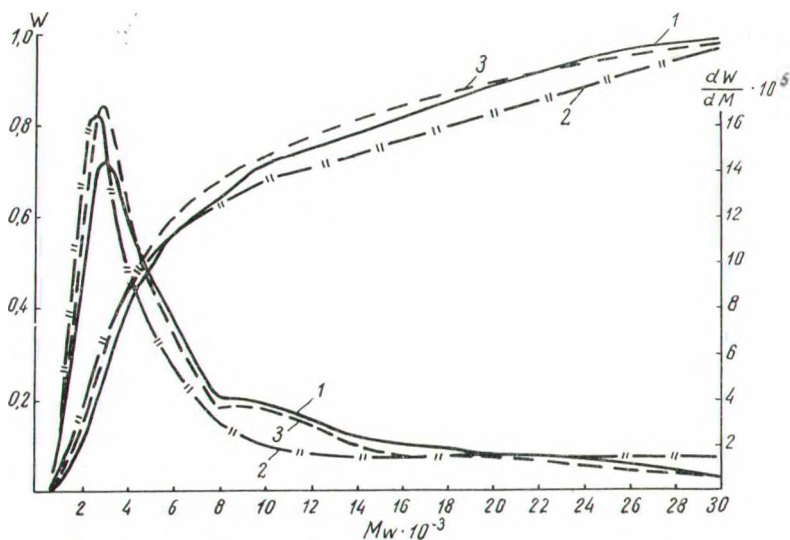


Рис. 2. Интегральные и дифференциальные кривые МВР препаратов лигнина:  
1 — MWL; 2 — ДЛА; 3 — ДЛВ.

Эти же закономерности наиболее наглядно представлены в табл. 1, где показаны весовые доли трех усредненных фракций: низкомолекулярной — с МВ от 500 до 3000, средней — с МВ от 3000 до 10 000 и высокомолекулярной — с МВ от 10 000 до 30 000.

Таблица 1  
Содержание низкомолекулярной, средней и высокомолекулярной усредненных фракций в препаратах MWL, ДЛА, ДЛВ

Препарат	Содержание фракции, %		
	МВ (1÷3) · 10 <sup>3</sup>	МВ (3÷10) · 10 <sup>3</sup>	МВ (10÷30) · 10 <sup>3</sup>
MWL	34,0	40,5	25,5
ДЛА	40,0	31,0	28,7
ДЛВ	39,0	37,8	22,7

В табл. 1 хорошо видно нарастание содержания низкомолекулярной фракции от MWL к ДЛВ, а также увеличение доли высокомолекулярной фракции от MWL к ДЛА с последующим резким уменьшением содержания ее в ДЛВ.

Следует отметить, что характер полидисперсности ДЛА и ДЛВ близок к характеру полидисперсности MWL, однако если в процессе выде-

ления ДЛА наряду с деструкцией происходит сшивка полимолекул, то полимолекула ДЛВ в основном образуется в результате более глубокой деструкции протолигнина.

Рассмотрение ИК-спектров данных препаратов показало почти полную их идентичность. Наиболее существенные различия были замечены лишь в интенсивности поглощения при  $1710\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ . Если у MWL адсорбция в этой области почти отсутствует (рис. 3, кривая 1), то у ДЛВ она уже довольно значительно выражена (кривая 3).

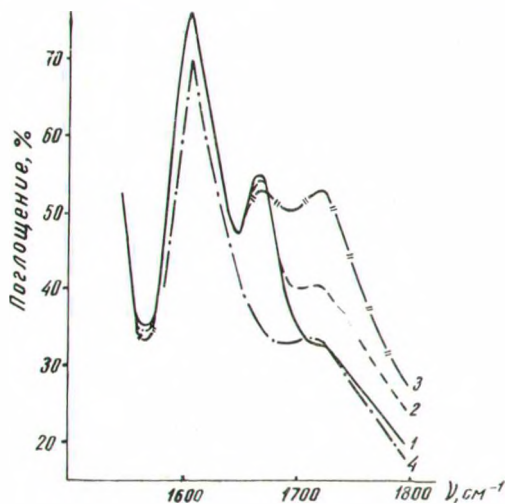


Рис. 3. ИК-спектры препаратов лигнина: 1 — MWL; 2 — ДЛА; 3 — ДЛВ; 4 — ДЛВ, восстановленный боргидридом натрия.

препарате небольшого количества карбоксильных групп. При добавлении к восстановленному препарату подходящих карбонилсодержащих моделей в спектре восстанавливаются соответствующие полосы. Так, при добавлении смеси коиферилового альдегида, арил- $\alpha$ -кетона и  $\beta$ -кетона появляется вновь полоса  $1660\text{ см}^{-1}$  и увеличивается интенсивность поглощения при  $1720\text{ см}^{-1}$ . Если же добавить смесь с большим содержанием  $\beta$ -кетона, то становится более сильным поглощение в области  $1720\text{ см}^{-1}$ .

Одним из нас совместно с Г. Д. Понуровым и Л. С. Соловьевым [9] также указывалось, что полоса в области  $1705\text{--}1720\text{ см}^{-1}$  сложная и образуется наложением колебаний карбоксильных и  $\beta$ -карбонильных групп. Рост интенсивности поглощения этой полосы в жестких условиях реакции (0,5%-ная серная кислота;  $200^\circ$ ; 2 ч) мы приписали образованию карбоксильных групп. При мягком ацидолизе, имеющем место в условиях выделения диоксилигнинов, также значительно возрастает интенсивность этой полосы. В работе [2] этот факт был связан с накоплением в диоксилигнине только карбоксильных групп. Мы восстановили ДЛВ путем добавления в его водно-спиртово-диоксидный раствор твердого боргидрида натрия и выдерживания полученной смеси в течение 48 ч. Резкое уменьшение интенсивности поглощения этой полосы после восстановления (см. рис. 3, кривая 4) указывает на то, что в основном она имеет кетонную природу, что хорошо согласуется с данными Адлера по ацидолизу моделей  $\beta$ -гваяцилглицеринового типа [10]. Кстати, Хер-

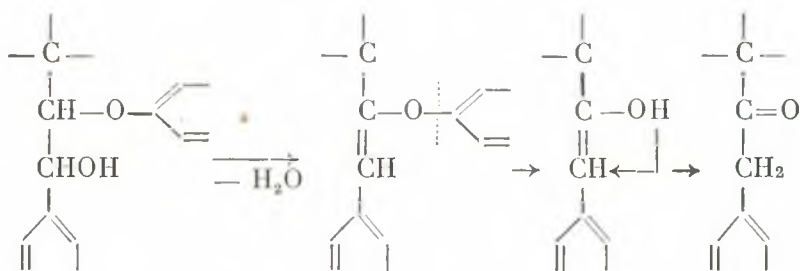
Подобные результаты были получены японскими исследователями [7], которые обнаружили различия в ИК-спектрах MWL и ДЛВ для разных пород древесины лишь в области  $1740\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ , и В. М. Никитиным с сотрудниками [2].

Согласно исследованиям Адлера и Мартона [8], в лигнине Бьёркмана сравнительно сильную полосу вблизи  $1660\text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям коиферилальдегидных и арил- $\alpha$ -кетонных групп, а более слабую полосу, или изгиб при  $1720\text{ см}^{-1}$ , — к колебаниям  $\beta$ -кетонных и карбоксильных групп. Первая полоса исчезает полностью при восстановлении препарата боргидридом натрия, вторая полоса только частично ослаблена. Остаточное низкоконтентное поглощение при  $1720\text{ см}^{-1}$  приписано наличию в



герт [11], на которого для подтверждения своего вывода ссылаются авторы [2], на основании данных по изменению ИК-спектров препаратов лигнина при восстановлении их боргидридом натрия полосу  $1720\text{ см}^{-1}$  также приписывает  $\beta$ -карбонильной группе, а образование карбоксильной группы связывает с превращениями лигнина при его обработке едкими щелочами.

Накопление в препаратах  $\beta$ -карбонильных групп параллельно увеличению жесткости условий выделения лигнина является результатом ацидолиза  $\beta$ -алкиларилэфирных связей с последующей перегруппировкой по схеме:



На рис. 4 приведены УФ-спектры лигнинов, полученные на СФ-4А в интервале  $220 \div 5200\text{ \AA}$  с водным диоксаном в качестве растворителя. Коэффициент молярного поглощения лигнина в препарате рассчитан на фенолпропановую структурную единицу с  $\text{МВ} = 185$ .

Хорошо видно, что препараты, полученные ацидолизом (см. рис. 4, кривые 2, 3), структурно изменены по сравнению с препаратом MWL (кривая 1), причем особенно сильно эти изменения обнаруживаются в области поглощения при  $3000\text{—}3500\text{ \AA}$  и далее в области поглощения при  $4000\text{ \AA}$ . При  $5000\text{ \AA}$  препарат ДЛА поглощает в 3 раза, а ДЛВ в 8,3 раза интенсивнее, чем MWL.

Увеличение поглощения от MWL к ДЛВ в области  $3300\text{—}3500\text{ \AA}$ , вероятно, связано, во-первых, с тем, что даже при мягком ацидолизе в лигнине вскрываются фрагменты, содержащие фенольные гидроксилы, сопряженные с  $\alpha$ -карбониллом и кониферилальной альдегидной группой, и, во-вторых, происходит отщепление воды в  $\alpha, \beta$ -положении к ароматическому ядру с образованием сопряженной системы типа кониферилального альдегида.

Скачок при  $4000\text{ \AA}$  можно приписать образованию в макромолекуле лигнина хиноидных и стильбеновых группировок.

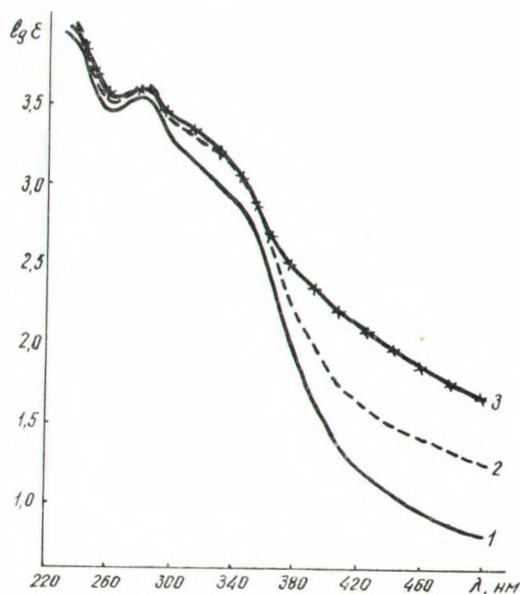


Рис. 4. УФ-спектры препаратов лигнина: 1 — MWL; 2 — ДЛА; 3 — ДЛВ.

Нам представляется, что УФ-поглощение лигнина в видимой области (более 4000 Å) должно рассматриваться как наиболее чувствительный критерий структурных изменений лигнина. Ни один из ныне применяемых в химии лигнина методов так чутко не реагирует на структурные изменения в препарате, как УФ-спектры, и, на наш взгляд, несомненно недооценка возможностей этого тонкого физико-химического исследования.

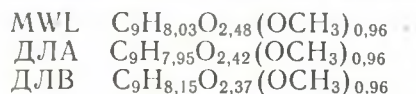
Подробная химическая характеристика указанных препаратов лигнина приведена в сообщении [1]. В табл. 2 приведены дополнительные сведения о сравниваемых препаратах.

Таблица 2

Сравнительная химическая характеристика препаратов MWL, ДЛА и ДЛВ

Препарат	Выход, % к лигнину Кенига	Содержание углеводов, %	Элементарный состав лигнина в препарате			СН <sub>2</sub> O, от- щепляемый 28%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %
			С	Н	О	
MWL	18,7	9,4	64,43	5,89	29,69	1,63
ДЛА	23,5	11,2	64,93	5,87	29,20	1,26
ДЛВ	50,0	3,7	64,94	6,00	29,06	0,72

Рассчитанные полуэмпирические формулы препаратов имеют вид:



Как видно из приведенных данных, препарат ДЛА по содержанию одних из наиболее активных групп лигнина —  $\gamma$ -гидроксильных — много ближе к MWL, чем к ДЛВ.

**Техника эксперимента.** Гель-фильтрация препаратов производилась на колонке с сефадексом G-75, высотой 40 см и диаметром 1 см, по методике [12]. Растворителем и элюентом служил диметилсульфоксид. При разделении отбирались фракции по 1 мл, содержание в них лигнина определялось спектрофотометрически на СФ-4А при  $\lambda = 280$  мкм.

Построение кривых МВР осуществлялось следующим образом. Гель-хроматограмму делили на 15 фракций, для которых определяли коэффициент распределения ( $K_{av}$ ) и относительную долю в препарате ( $w_i$ ). МВ выбранных фракций находили по приведенной в сообщении [7] зависимости коэффициента распределения при гель-фильтрации через сефадекс G-75 от молекулярного веса:

$$K_{av} = 2,9 - 0,65 \lg M_w.$$

**Определение  $\gamma$ -ОН-групп.** Относительное содержание  $\gamma$ -ОН-групп в препаратах лигнина определяли по упрощенной нами методике Фрейденберга [13].

Навеску лигнина (20 мг) нагревали с 20 мл 28%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в колбе с обратным холодильником на масляной бане при 120° в течение 3 ч. Затем содержимое колбы фильтровали через стеклянный фильтр № 1 и доводили дистиллированной водой до объема 50 мл. После повторного фильтрования через более плотный фильтр (№ 3 или 4) формальдегид определяли количественно реакцией с хромотроповой кислотой [14]. При построении калибровочной кривой содержание формальдегида определяли гидроксиламинным методом.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы физико-химические свойства лигнина Бьёркмана (MWL) и диоксанлигнинов, выделенных в атмосфере азота (ДЛА) и на воздухе (ДЛВ).

2. Характер полидисперсности ДЛА и ДЛВ близок к MWL, однако если в процессе выделения ДЛА наряду с деструкцией происходит сшивка полимеров, то полимером ДЛВ, в основном, образуется в результате более глубокой деструкции протолигнина.

3. Изучение ИК-спектров показало заметное различие лишь в интенсивности поглощения при  $1710-1720\text{ см}^{-1}$ , которое, очевидно, связано с накоплением в препаратах ДЛА и ДЛВ  $\beta$ -карбонильных групп.

4. УФ-спектры и химический состав подтверждают структурные изменения препаратов лигнина, выделенных ацидолизом, по сравнению с MWL, однако, эти различия у ДЛА выражены значительно слабее.

5. ДЛА может рассматриваться в качестве удовлетворительной модели протолигнина.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Резников В. М., Матусевич Л. Г., Сенько И. В., Сухая Т. В. — ЖПХ, **40**, 1967, 1397.
2. Чупка Э. И., Бурков Г. Л., Оболенская А. В., Никитин В. М. — В кн.: Химия древесины, 3. Рига, 1969, стр. 69; Чупка Э. И., Штрейс Г. В., Оболенская А. В., Никитин В. М. — В кн.: Химия древесины, 3. Рига, 1969, стр. 75.
3. Björkman A. — Svensks papperstidn., **59**, 1956, 477.
4. Rezanowich A., Yean W. Q., Goring D. A. J. — Svensk papperstidn., **66**, 1963, 141.
5. Benko J. — Тарпи, **47**, 1964, 507.
6. Алексеев А. Д., Резников В. М., Богомолов Б. Д., Соколов О. М. — В кн.: Химия древесины, 4. Рига, 1969, стр. 49.
7. Kawamura J., Higuchi T. — J. Japan Wood Res. Soc., **10**, 1964, 200.
8. Marton J., Adler E., Persson K. — Acta chem. scand., **15**, 1961, 384.
9. Резников В. М., Понуров Г. Д., Соловьев Л. С. — ЖПХ, **36**, 1963, 1557.
10. Adler E., Pepper J., Eriksoo E. — Ind. Engng Chem., **49**, 1957, 1381.
11. Hergert H. L. — J. Org. Chem., **25**, 1960, 405.
12. Алексеев А. Д., Резников В. М., Сенько И. В. — В кн.: Химия древесины, 3. Рига, 1969, стр. 91.
13. Freudenberg K., Wilke G. — Chem. Ber., **85**, 1, 1952, 78.
14. West P. W., Sen B. — Z. anal. Chem., **153**, 1956, 177.