

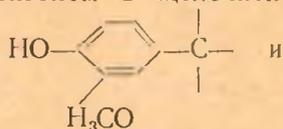
В. М. РЕЗНИКОВ, И. В. СЕНЬКО

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

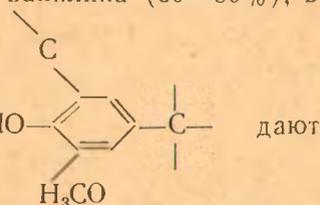
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЛИГНИНА  
МЕТОДОМ ЩЕЛОЧНОГО НИТРОБЕНЗОЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Реакция щелочного нитробензольного окисления по праву может рассматриваться в числе важнейших методов изучения структуры лигнина. Она послужила одним из средств для доказательства его ароматической природы [1] и позволяет, по мнению многих авторов, оценить степень измененности изолированного лигнина сравнительно с протолигнином. В частности, широко распространено мнение, что если лигнин претерпевает какие-либо конденсационные изменения, то количественной мерой их служит выход ванилина при нитробензольном окислении [2—8].

Весьма обстоятельные исследования реакции нитробензольного окисления были проведены Лаучем [9, 10], Кратцлем [11, 12] и чуть позже Леопольдом [13—16]. Окислением модельных соединений они убедительно показали, что за образование ванилина при щелочном нитробензольном окислении ответственны гваяцилпропановые звенья, не имеющие С—С-связей в ядре. При окислении нитробензолом в щелочной

среде одноядерных модельных веществ типа I  и

синтетических олигомерных полиэфиров, построенных из этого структурного элемента, был получен высокий выход ванилина (60—80%), в

то время как производные гваяцила типа II  дают

очень низкий выход ванилина (2—5%) [15, 16]. На этом основании был сделан вывод, что выход ванилина из любого препарата лигнина находится в прямой зависимости от содержания в нем элементов I типа, связанных только эфирной связью, и тем самым его выход может служить мерой относительного количества в лигнине элементов I и II.

Однако при внимательном изучении результатов окисления модельных веществ становится очевидным, что выход ванилина в большой степени зависит также от строения боковой цепи фенолпропанового звена. Наибольший выход ванилина дает изоэвгенол. Присутствие в боковой цепи фенолпропанового звена карбонильных и гидроксильных групп приводит к снижению выхода ванилина с одновременным изменением отношения между выходом ванилина и ванилиновой кислоты.

Поэтому по снижению выхода только ванилина нельзя судить о характере изменений того или иного препарата лигнина. Более полную информацию о структурных преобразованиях лигнина можно получить, если определять одновременно выход ванилина и ванилиновой кислоты, так как только их сумма дает представление о количестве неконденсированных гваяциловых звеньев лигнина. К сожалению, не уделялось должного внимания определению выхода ванилиновой кислоты в продуктах окисления как моделей, так и препаратов лигнина, а имеющиеся данные, как указывали сами авторы, не являются строго количественными [11, 15].

В связи с этим нами были проведены исследования в трех направлениях:

1. Разработан количественный микрометод совместного определения ванилина и ванилиновой кислоты непосредственно из щелочного раствора без очистки продуктов окисления с использованием бумажной хроматографии [17].

2. Проведена оценка воспроизводимости и точности результатов нитробензольного окисления.

3. Проведено окисление ряда моделей и препаратов лигнина.

Таблица 1

## Щелочное нитробензольное окисление модельных веществ

Номер и название модельного вещества	Формула	Ванилин	Ванилиновая кислота	Сумма ванилина и ванилиновой кислоты	Отношение ванилиновой кислоты к ванилину
		% от теоретически возможного			
1 — изоэвгенол*		90	Следы	90	—
2 — кониферильный альдегид*		86	4	90	0,05
3 — этилгваяцилкарбинол		83,4	7,6	91,0	0,09
4 — α-оксипропнованилон*		33	20	53	0,6
5 — пропиованилон		13,7	16,4	30,1	1,2
6 — этилдигваяцилметан		10,6	7,7	18,3	0,72

\* По данным Леопольда [15].

При оценке воспроизводимости результатов щелочного нитробензольного окисления препаратов лигнина оказалось, что относительные отклонения выхода от среднего значения для ванилина и ванилиновой кислоты соответственно составили 6 и 10%. В то же время для суммы ванилина и ванилиновой кислоты эта величина не превышала 5%. Таким образом, очевидно, что при параллельных окислениях в результате неубловимых отклонений в условиях протекания реакции происходит колебание соотношения между ванилином и ванилиновой кислотой при довольно постоянном суммарном выходе обоих продуктов. Видимо, этим объясняется разноречивость данных по выходам ванилина, указываемых различными авторами [11, 12, 15] при окислении одних и тех же моделей и аналогичных препаратов лигнина.

В табл. 1 приведены результаты окисления ряда модельных веществ, отличающихся строением боковой цепи (модели 1—5) и модели 6, отвечающей структуре, образующейся в лигнине при конденсации в  $\alpha$ -положении к ядру.

Таблица 2

Щелочное нитробензольное окисление древесины ели *Picea excelsa* и препаратов лигнина

Препарат	Ванилин	Ванилиновая кислота	Сумма ванилина и ванилиновой кислоты	Отношение ванилиновой кислоты к ванилину
	%			
Древесина ели <sup>1</sup>	28,2	6,8	35,0	0,24
Препарат № 1 <sup>2</sup>	26,9	9,2	36,1	0,34
Препарат № 2	21,7	11,0	32,7	0,50
Препарат № 3	20,0	10,5	30,5	0,52
Лигнин Бьёркмана	24,4	9,0	33,4	0,38
ДЛА <sup>3</sup>	19,5	9,4	28,9	0,51
Диоксанлигнин	11,6	8,8	20,4	0,76
Лигнин Класона	1,8	4,9	6,7	2,70

Примечания. 1. Выход ванилина и кислоты рассчитывался на лигнин Класона, содержание которого для данного образца древесины составляет 26,8%. 2. Препараты № 1, 2, 3 получены обработкой древесины ели кислым буфером pH 1,3 при 100° в течение 2, 6 и 10 ч соответственно. 3. Диоксанлигнин, полученный в атмосфере азота [19].

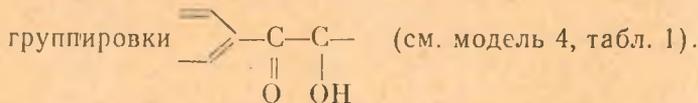
Из таблицы видно, что при наличии в  $\alpha$ -положении к ядру двойной связи или гидроксильной группы выход ванилина превышает 80, а ванилиновой кислоты составляет только 3—7%. Наличие карбонильной группы в  $\alpha$ -положении приводит к заметному снижению выхода ванилина при одновременном изменении соотношения между ванилином и ванилиновой кислотой. При окислении модели 6 дифенилметанового типа происходит резкое снижение суммарного выхода ванилина и ванилиновой кислоты. Таким образом, совершенно очевидно, что уменьшение выхода ванилина имеет место не только при конденсационных процессах, но и при изменении структуры боковой цепи фенилпропанового звена. Кстати, на это же обстоятельство обратил внимание и Микава [18]. При конденсационных процессах следует ожидать резкого снижения суммарного выхода ванилина и ванилиновой кислоты.

Данные табл. 1 являются веским аргументом в пользу гипотезы Лауча [9] о том, что щелочное нитробензольное окисление лигнина протекает через стадию дегидратации с образованием двойной связи в  $\alpha$ -положении (см. модели 1, 2 и 3).

В табл. 2 приведены результаты окисления ряда препаратов лигнина и древесины ели *Picea excelsa* исходной и обрабатывавшейся буфером рН 1,3 (время обработки различное).

Из таблицы видно, что при кислотной обработке древесины имеет место снижение выхода ванилина с 28,2 до 20% при одновременном увеличении выхода кислоты до 10—11%.

Суммарный выход изменяется незначительно и только при 10-часовой обработке буфером выходит за пределы ошибки эксперимента. Таким образом, следует полагать, что в рассматриваемых условиях изменения в структуре лигнина произошли, в основном, в боковой цепи фенилпропанового звена. Наиболее вероятно, что под действием кислоты происходит расщепление арилалкильных связей с образованием



Окисление препаратов лигнина показывает, что диоксанлигнин, как выделенный в атмосфере азота, так и полученный по Н. И. Никитину [20], изменен по сравнению с лигнином Бьёркмана, однако эти изменения, очевидно, в основном затрагивают боковую цепочку без существенного образования новых С—С-связей. Только лигнин Класона, для которого отмечается резкое снижение суммарного выхода ванилина и ванилиновой кислоты при одновременном изменении их соотношения в пользу последней, является глубоко конденсированным препаратом.

## ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования воспроизводимости результатов щелочного нитробензольного окисления ряда препаратов лигнина, показавшие, что относительные отклонения от среднего значения выхода ванилина и ванилиновой кислоты составляют соответственно 6 и 10%. Для суммы ванилина и кислоты эта величина не превышает 5%.

2. Окислением модельных соединений показано, что изменения в строении боковой цепи фенилпропанового звена приводят к изменению в соотношении между выходом ванилина и ванилиновой кислоты, и поэтому для оценки степени измененности препаратов лигнина следует определять суммарный выход ванилина и кислоты.

3. О конденсационных процессах с образованием новых связей можно с уверенностью говорить только при резком снижении суммы выхода ванилина и ванилиновой кислоты, как это имеет место для лигнина Класона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Freudenberg K., Lautsch W., Engler K. — Ber., 73, 1940, 167.
2. Leopold B. — Pulp. a. Paper Mag. Can., 55, 1954, 184.
3. Одинцов П. Н., Крейцберг З. Н. — Труды ИЛП АН Латв. ССР, 6, 1953, 61.
4. Сергеева В. Н., Яунземс В. Р., Можейко Л. Н. — Труды ИЛПиХД АН Латв. ССР, 24, 1962, 71.
5. Соколова А. А., Назарьева Е. В., Семакова Л. А. — ЖПХ, 34, 1961, 2084.
6. Карливан В. П., Одинцов П. Н. — Уч. зап. Латв. госуниверситета, 4, 1957, 89.
7. Kratzl K., Silbernagel H. — Mh. Chem., 83, 1952, 1022.
8. Leopold B. — Acta chem. Scand., 5, 1951, 1393.
9. Lautsch W. — Cellulose-Chem., 19, 1941, 69.

10. Lautsch W. — *Angew. Chem.*, **53**, 1940, 450.
11. Anton V., Wacek K., Kratzl K. — *Ber.*, **76**, 1943, 891.
12. Anton V., Wacek K., Kratzl K. — *Ber.*, **77**, 1944, 716.
13. Erdtman H., Leopold B. — *Acta chem. Scand.*, **3**, 1949, 1358.
14. Leopold B., Malmström J. — *Acta chem. Scand.*, **5**, 1951, 936.
15. Leopold B. — *Acta chem. Scand.*, **4**, 1950, 1523.
16. Pew C. — *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1955, 2831.
17. Сенько И. В., Резников В. М. — *ЖПХ*, **40**, 1967, 1879.
18. Mikawa H., Sato K., Takasaki S., Ebisawa K. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 1956, 259.
19. Резников В. М., Матусевич Л. Г., Сенько И. В., Сухая Т. В. — *ЖПХ*, **40**, 1967, 1397.
20. Никитин Н. И., Орлова М. И. — *ЖПХ*, **9**, 1936, 12.