

2. С увеличением парциального давления водорода скорость изомеризации *n*-гексана уменьшается. Реакция тормозится водородом при 400° несколько меньше, чем при 330°.

3. Предложено уравнение, описывающее кинетику изомеризации *n*-гексана с учетом обратимости реакции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. Pieg, Z. Elektroch., 53, 5, 291 (1949). — [2] Г. Н. Маслянский, И. Р. Бурсиан. Сб. рефератов исследовательских работ ЛенНИИ. Гостоптехиздат, вып. 1950—1957 гг., 99 (1958). — [3] Г. Н. Маслянский и В. А. Кобелев. Сб. «Химическая переработка нефтяных углеводородов». Изд. АН СССР, 499 (1956). — [4] Г. Н. Маслянский, И. Р. Бурсиан, С. А. Баркан, В. А. Кобелев, В. Г. Телегин, Изв. вузов, Хим. и хим. технолог., 2, 359 (1960). — [5] Г. Н. Маслянский, И. Р. Бурсиан, В. А. Кобелев, М. И. Рыскин, Хим. и технолог. топл. и масел, 1, 11 (1961). — [6] М. Г. Гоникберг, И. И. Левицкий и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 611, (1959). — [7] И. И. Левицкий и М. Г. Гоникберг, Изв. АН СССР, ОХН, 996 (1960). — [8] М. Г. Гоникберг и И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, ОХН, 1170 (1960). — [9] И. И. Левицкий и М. Г. Гоникберг, ДАН СССР, 137, 3, 609 (1961). — [10] G. Mills, H. Heinemann, T. Milliken, A. O'Blaind, Ind. Eng. Ch., 45, 134 (1953). — [11] F. G. Ciaretta, Ind. Eng. Ch., 45, 162 (1953). — [12] P. B. Weisza, E. W. Swegler, Science, 126, 3262, 31 (1957). — [13] Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. А. Цедиллина, М. П. Тетерина, А. Н. Кислинский и Г. Д. Гальцерн, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 437 (1958). — [14] J. H. Sinfelt, H. Hurvitz, J. C. Rohrer, J. Phys. Ch., 64, 7, 892 (1960). — [15] Г. Н. Маслянский, ЖОХ, 13, 540 (1943). — [16] J. H. Sinfelt, J. C. Rohrer, J. Phys. Ch., 65, 6, 978 (1961). [17] Т. В. Антипина и А. В. Фрост, Усп. хим., 19, 342 (1950). — [18] А. А. Введенский. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Гостоптехиздат, Л. (1960). — [19] Р. Д. Оболенцев. Физические константы углеводородов жидких топлив и масел. Гостоптехиздат, 15 (1953). — [20] М. И. Деметьева, Т. И. Наумова, Хим. и технолог. топл. и масел, 10, 44 (1959).

Поступило в Редакцию
16 февраля 1962 г.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ЛИГНИНА БЬЕРКМАНА И ПРОДУКТОВ ЕГО КОНДЕНСАЦИИ *

В. М. Резников, Г. Д. Понуров и Л. С. Соловьев

Исследование изменений лигнина при кислотной конденсации чрезвычайно осложнено тем, что он превращается в нерастворимую форму, малодоступную для изучения обычными химическими методами.

Между тем, используя инфракрасную спектроскопию, в частности метод запрессовки препаратов в КВг, можно было надеяться, что удастся проследить за весьма тонкими изменениями в структуре лигнина в процессе его перехода в нерастворимую модификацию. В связи с этим нами были приготовлены препараты конденсированного лигнина и сняты их инфракрасные спектры поглощения.

Эксперимент осуществлялся следующим образом: навеска лигнина Бьеркмана, выделенного из ели сибирской, суспендированная в 0.5%-й серной кислоте, нагревалась в запаянной трубке на масляной бане в течение 2 часов. После вскрытия трубки жидкая фаза сливалась, а твердый остаток переносился на стеклянный фильтр, тщательно промывался дистиллированной водой и затем высушивался в вакуум-эксикаторе.

* Сообщение III из серии работ по исследованию процесса конденсации лигнина.

Были приготовлены препараты, законденсированные при 100 и 200°, причем следует отметить, что лигнин, подвергнутый описанной выше обработке, полностью потерял способность растворяться как в органических растворителях, так и разбавленных щелочах.

Для спектрографирования полученные препараты запрессовывались в КВг по методу, описанному ранее [1]. В целях получения спектров, сопоставимых по интенсивности поглощения, готовились пластинки одинаковой толщины (0.125 мм) и концентрации (5 г на 100 г КВг). Запись спектров производилась на спектрофотометре ИКС-14 при постоянстве основных параметров прибора.

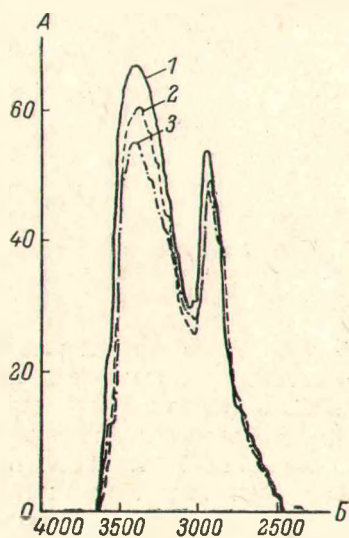


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения лигнина Бьеркмана и продуктов его конденсации (призма LiF).

А — поглощение (%), Б — частота колебаний (см⁻¹).
Номера кривых соответствуют номерам препаратов.

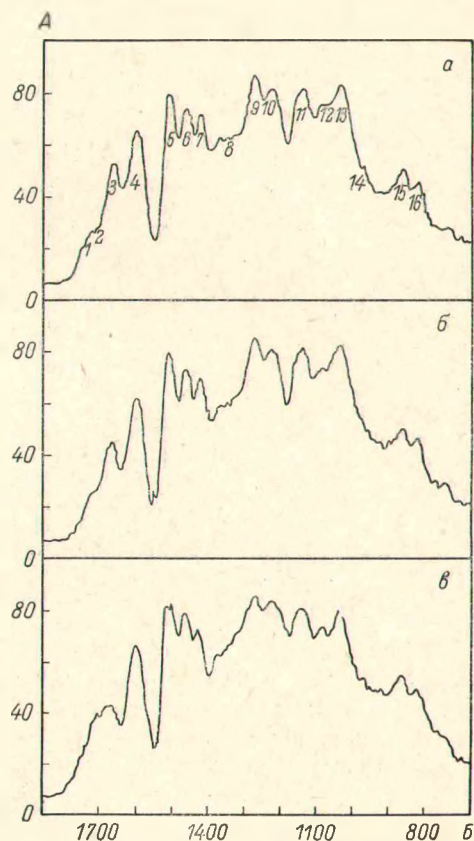


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения лигнина Бьеркмана и продуктов его конденсации (призма NaCl).

А — поглощение (%), Б — частота колебаний (см⁻¹).
Препарат: а — № 1, б — № 2, в — № 3.

На рис. 1 и 2 приведены спектры препаратов, полученные с призмами LiF и NaCl соответственно. Кривая 1 — лигнин Бьеркмана (препарат № 1); кривая 2 — препарат № 2, полученный при температуре конденсации 100°; кривая 3 — препарат № 3, полученный при температуре 200°.

В таблице приводятся данные, характеризующие спектры всех трех препаратов.

Приведенные в таблице данные о положении 19 полос характерны для всех препаратов лигнина и с большей или меньшей степенью достоверности идентифицированы.* Полоса 3435 см⁻¹ может быть однозначно отне-

* В первом сообщении [2] мы указали, что спектр лигнина Бьеркмана содержит свыше 40 полос. Здесь нет противоречия, так как в предыдущем сообщении речь шла о спектре лигнина в более широком диапазоне частот и учитывались полосы, даже намечившиеся в виде изгиба. В настоящей работе рассматриваются только основные полосы поглощения, типичные для всех лигнинов и описанные различными авторами [3-5].

Положение полос и поглощение

№ полосы	Препарат № 1		Препарат № 2		Препарат № 3	
	ν (см ⁻¹)	поглощение (%)	ν (см ⁻¹)	поглощение (%)	ν (см ⁻¹)	поглощение (%)
П р и з м а LiF						
1	3435	67	3439	60	3439	56
2	2915	54	2915	49	2915	47
3	2867 (изгиб)	42	2865 (изгиб)	43	2867 (изгиб)	40
П р и з м а NaCl						
1	1720 (изгиб)	23	1720 (изгиб)	22	1720 (изгиб)	32
2	1705 (изгиб)	25	1700 (изгиб)	23	1705 (изгиб)	35
3	1660	52	1663	41	1665	40
4	1598	66	1598	62	1598	66
5	1505	81	1505	82	1505	82
6	1467	76	1470	74	1470	74
7	1429	72	1425	70	1430	72
8	1375—1320 (изгиб)	64	1370—1325 (изгиб)	60	1375, 1346 (изгиб)	64, 66
9	1270	90	1268	87	1266	87
10	1221	84	1218	82	1218	84
11	1130	85	1128	83	1130	81
12	1072	78	1077	74	1074	72
13	1030	86	1028	83	1028	81
14	962	52	962 (изгиб)	52	962	52
15	856	50	852	50	852	52
16	816	45	815	45	812	42
17	915	—	—	—	945—915	46

сена к колебаниям гидроксильных групп, включенных в водородную связь. Полосы 2915 и 2867 см⁻¹ следует приписать соответственно антисимметричным и симметричным валентным колебаниям метиленовых групп. Кроме того, по данным Гергерта [6], в этой же области (2920 см⁻¹) лежит полоса валентных колебаний С—Н связи метильных групп метоксильов. Полосы 1720, 1705, 1660 см⁻¹ — валентные колебания карбонильных групп. Полосы 1598 и 1505 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями ароматических связей бензольного кольца. Полосы 1467 и 1370 см⁻¹ — деформационные колебания С—Н связей в метиленовых группах. Сильная полоса при 1429 см⁻¹ не определена, хотя и присутствует в спектрах всех препаратов лигнина и модельных соединений, содержащих гваяциловую группировку [6]. По нашему мнению, она должна быть отнесена к ножничным колебаниям — СН₂-групп, находящихся по соседству с альдегидными и кетонными группировками. Область частот от 1300 до 1000 см⁻¹ представляет большие трудности для идентификации, так как здесь накладываются валентные колебания С—О-связей эфирных и ацетальных групп и деформационные колебания различных гидроксильных групп. Гергерт [6] подробно исследовал эту область и, сопоставляя полосы поглощения модельных соединений и лигнинов, пришел к выводу, что полоса 1270 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями С—О-связей в метоксильных группах, полосу 1221 см⁻¹ он приписывает валентным колебаниям фенольных гидроксильов, а полосы 1070 и 1030 см⁻¹ отнесены к деформационным колебаниям С—О-связей соответственно во вторичных и первичных спиртовых группах. Полоса 1100 см⁻¹ не определена.

Деформационным колебаниям *транс*-водорода при этиленовой связи приписывается полоса 962 см⁻¹. Полоса 860 см⁻¹ обусловлена также деформационными колебаниями водорода, но С—Н-связи в замещенном бензольном кольце при положении заместителей 1,3,5-; 1,3,4,5- и 1,2,3,4,5-. Полоса 815 см⁻¹ вызвана аналогичными ножничными колеба-

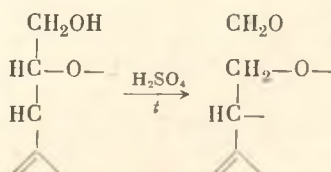
ними двух рядом стоящих водородов также в замещенном ароматическом ядре.

Статистическая обработка данных таблицы методом трех сигм показала, что наблюдаемые изменения интенсивности поглощения для частот 3435, 2915, 1720, 1705, 1660, 1072 и 1030 см^{-1} не могут быть отнесены на счет экспериментальной ошибки, а имеют строго закономерный характер. Поглощение же прочих полос осталось таким же, как в спектре лигнина Бьеркмана. Правда, в спектре препарата № 3 наблюдаются некоторые дополнительные отличия: более четко очерчена полоса 1074 см^{-1} , уменьшилась глубина минимума при 1175 см^{-1} , площадка при 1370 и 1320 см^{-1} превратилась в изгиб с намечающимися полосами при 1375 и 1346 см^{-1} , наконец, появилась площадка в области 945—915 см^{-1} .

Обсуждение результатов

На рис. 1 хорошо видно, что по мере углубления жесткости обработки лигнина интенсивность полосы 3435 см^{-1} (водородная связь) непрерывно уменьшается, что говорит либо о потере в процессе конденсации гидроксильных групп, либо, что менее вероятно, о поворотах молекул, приводящих к разрыву водородных связей. Первое предположение согласуется с данными химического анализа: общее содержание гидроксильных групп в препарате № 2 составляет 90% от исходного, а в препарате № 3 — только 76%. Параллельно уменьшению поглощения полосы водородных связей понижается интенсивность полос 1072 и 1030 см^{-1} , которые, как отмечалось выше, связаны с деформационными колебаниями первичных и вторичных гидроксильных групп. Действительно, определение бензиловых спиртовых групп (вторичной группы) показало, что их содержание уменьшается в препарате № 2 на 22%, а в препарате № 3 на 59%. Потери первичных спиртовых групп подтверждается и тем, что нами в гидролизате был найден формальдегид. Он образуется при нагревании лигнина с серной кислотой, как было показано Фрейденбергом [7, 8], в результате отщепления γ -метилольной группы пропановой цепочки. Естественно, что уменьшение поглощения полос 1072 и 1030 см^{-1} по сравнению с полосой 3435 см^{-1} незначительно, так как последняя отражает изменения в общем содержании гидроксильных, а первые две — лишь некоторой части спиртовых групп.

Так как полосы 2867, 1467 и 1429 см^{-1} не изменяются по интенсивности, следует признать, что в процессе конденсации лигнина содержание метиленовых групп остается постоянным. Этот вывод не противоречит сделанному ранее заключению об отщеплении метилольных группировок, что очевидно из схемы реакции

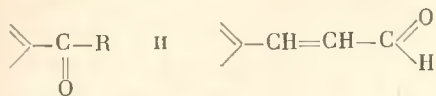


Что же касается небольшого снижения интенсивности полосы 2915 см^{-1} , то оно, вероятно, обусловлено незначительной потерей метоксильных групп.

Как видно из рис. 3, существенные изменения при конденсации лигнина происходят с карбонильными группами. Интенсивность полосы 1660 см^{-1} у препарата № 2 уменьшается почти на 25% по сравнению с исходным лигнином Бьеркмана. При более жесткой обработке лигнина (препарат № 3) дальнейшее изменение этой полосы не наблюдается. Полосы 1720 и 1705 см^{-1} , напротив, остаются неизменными у препарата № 2 и сильно растут (до 40%) у препарата № 3. Чтобы понять сущность этих изменений, необходимо учесть, что полосы в области 1750—1650 см^{-1}

сложные и образуются наложением валентных колебаний альдегидных, кетонных и карбоксильных групп, причем эти группы могут быть изолированными, а могут находиться в сопряжении с этиленовыми связями или бензольными кольцом.

Из литературных данных известно, что если восстановить лигнин боргидридом натрия, то полоса 1660 см^{-1} исчезает, а полоса 1720 см^{-1} становится значительно менее интенсивной [9]. Это позволяет приписать частоту 1660 см^{-1} сопряженным альдегидным и кетонным группам типа



Частичное уменьшение интенсивности полосы 1720 см^{-1} объясняется тем, что эта полоса образована наложением колебаний карбоксильной и изолированной кетонной групп. При восстановлении боргидридом натрия кетонная полоса исчезает, но остается неизменным поглощение карбоксильной группы. Наличие карбоксильных групп в лигнине Бьеркмана было установлено с помощью инфракрасных спектров Экманом [10].

Таким образом, становится понятной сущность изменений, наблюдаемых в спектрах конденсированных препаратов лигнина в области $1720\text{—}1660\text{ см}^{-1}$: при температуре конденсации лигнина 100° в реакцию вовлекаются более активные конифериловые альдегидные группы, в то время как α -кетонная группа более устойчива и остается неизменной даже при температуре реакции 200° . В спектрах это проявляется уменьшением интенсивности поглощения полосы 1660 см^{-1} в препарате № 2 и дальнейшей ее стабилизацией в препарате № 3 (рис. 3; кривые 2, 3). Увеличение же интенсивности полос 1705 и 1720 см^{-1} обусловлено накоплением при нагревании до 200° в лигнине карбоксильных групп. Причем, очевидно, образуются карбоксильные группы двух типов, однако более точное отнесение этих частот пока не представляется возможным.

Выводы, сделанные выше, на основании сопоставления инфракрасных спектров трех препаратов лигнина полностью подтверждаются данными химического анализа. На рис. 4 приведены кривые, характеризующие изменение содержания в препаратах карбонильных (кривая 1) и кислых групп (кривая 2). Кривая 1 понятна без пояснений. Ход кривой 2 становится ясен, если учесть, что кислотные свойства препаратов лигнина обусловлены не только наличием фенольных гидроксидов, но и карбоксильными группами. По-видимому, конденсация лигнина происходит с участием фенольных гидроксидов, количество которых в начале реакции заметно падает. При более жестких условиях — температуре реакции 150 и 200° — происходит накопление в молекуле карбоксильных групп, следовательно, кривая 2 отражает наложение этих двух процессов. О воз-

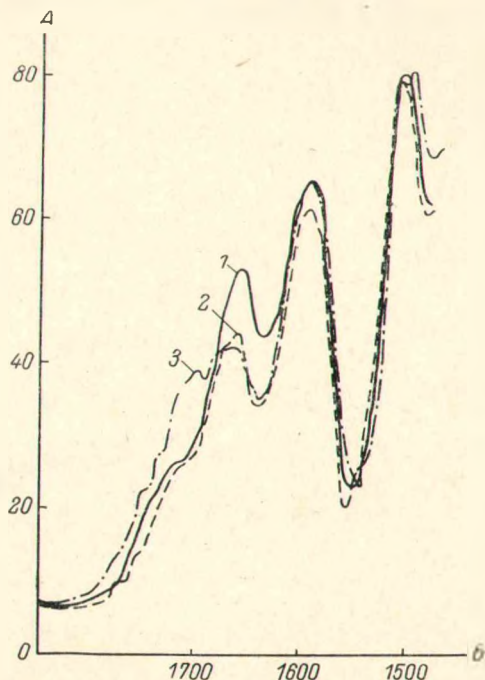


Рис. 3. Карбонильные полосы поглощения лигнина Бьеркмана и продуктов его конденсации.

А — поглощение (%), Б — частота колебаний (см^{-1}).
Номера кривых соответствуют номерам препаратов.

возможности участия в реакции кислотной конденсации лигнина фенольных гидроксильных групп сообщает Пеппер [11].

Мы уже отмечали, что у препарата № 3 в области 945—915 см⁻¹ выявляется площадка, в то время как у препаратов № 1 и № 2 здесь расположен неглубокий минимум. Появление площадки связано с повышением

поглощения в этой области на 6—7%, что, вероятно, обусловлено накоплением в молекуле двойных связей.

Этот вывод находится в согласии с сообщением Адлера [12] о том, что при кислотной обработке лигнина происходит превращение фенилкумарановой структуры в фенилкумароновую.

В заключение следует отметить, что при сопоставлении кривых бросается в глаза их чрезвычайное сходство. Более того, нативный лигнин, лигнин Бьеркмана, купроксам-лигнин, диоксан-лигнин, лигнины солянокислый и сернокислый — все обладают в общих чертах идентичными спектрами: в области 1700—1600 см⁻¹ — две четкие полосы, 1500—1400 см⁻¹ — триплет, 1300—1100 см⁻¹ — пять интенсивных полос, наконец, две полосы при 850—800 см⁻¹.

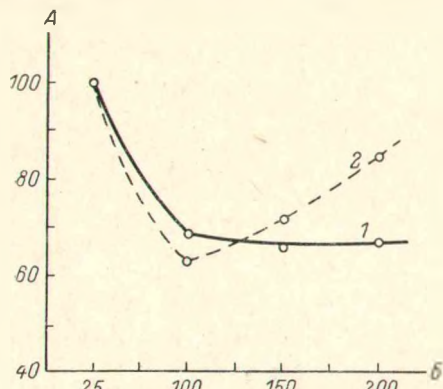


Рис. 4. Изменение содержания карбонильных и кислотных групп в лигнине Бьеркмана в зависимости от температуры конденсации.

А — содержание карбонильных и кислотных групп в лигнине Бьеркмана (% от исходного), Б — температура (°C).
Изменение содержания: 1 — карбонильных групп, 2 — кислотных групп.

Группировка полос и их внешний вид настолько типичны, что инфракрасные спектры, как нам кажется, являются наиболее объективной характеристикой, позволяющей однозначно идентифицировать лигнин. Этот факт заслуживает особого внимания, так как лигнин, будучи аморфным полимером весьма неопределенного состава, до настоящего времени по существу не имеет надежных физических и химических характеристик для идентификации.

В ы в о д ы

1. При исследовании инфракрасных спектров лигнина Бьеркмана и двух конденсированных лигнинов (полученных при нагревании первого в 0.5-й серной кислоте при 100—200°) найдено, что уже при 100° происходит конденсация лигнина с образованием нерастворимого продукта, причем в реакцию конденсации вовлекаются кониферилловые альдегидные группы, фенольные группы, первичные и вторичные спиртовые гидроксильные группы.

2. Установлено, что в жестких условиях реакции (200°) происходят более глубокие изменения в структуре лигнина, сопровождающиеся образованием карбоксильных групп и двойных связей.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. М. Резников, Ю. С. Пиличук, Л. С. Соловьев. Материалы первой научной конференции пробл. лаборат. Сиб. ТИ, 36 (1961). — [2] В. М. Резников, Г. Д. Понуров, ЖПХ, XXXVI, 5, 1069 (1963). — [3] E. J. Jones, *Tappi*, 32, 167 (1949). — [4] S. F. Kudzin, R. M. De Baun, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4615 (1951). — [5] K. Freudenberg, W. Siebert, W. Heimberger, R. Kraft, *Ber.*, 83, 533 (1950). — [6] H. L. Hergert, *J. Org. Ch.*, 25, 3, 405 (1960). — [7] K. Freudenberg, Y. Dietrich, *Lib. Annal.*, 563, 146 (1949). — [8] K. Freudenberg, F. Bittner, *Ber.*, 86, 155 (1953). — [9] E. Adler, J. Gierer, *Acta Chem. Scand.*,

9, 1, 84 (1955). — [10] K. H. Ekman, J. J. Linberg, *Paperi Ja puu.*, 42, 1, 21 (1960). — [11] J. M. Parper, M. Siddiqueullah, *Canad. J. Ch.*, 39, 7, 1458 (1961). — [12] E. Adler, *Paperi Ja puu.*, 43, 11, 634 (1961).

Поступило в Редакцию
24 сентября 1962 г.

К ВОПРОСУ О ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ ЩЕЛОЧНОГО ПРЕДСОЗРЕВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

М. М. Чочиева, Н. С. Вишневецкая и Н. И. Никитин

В литературе, касающейся получения вискозных волокон из сульфитных и сульфатных древесных целлюлоз, в последнее время большое внимание посвящается изучению фракционного состава целлюлоз [1-9], надмолекулярной их структуре [10-13] и доступности к различным реакциям. Изучению скорости деструкции древесных целлюлоз и изменению их химического состава в процессе предсозревания алкалицеллюлоз также уделяется в последнее время достаточно внимания [14-19]. Но по весьма важному вопросу о перераспределении фракционного состава алкалицеллюлоз во время их предсозревания имеется лишь небольшое число печатных работ [20-22]. Этот недостаток особенно ощущается в отношении целлюлоз лиственных пород, которые в ближайшие годы все больше и больше будут представлять интерес для мировой вискозной промышленности.

Целью настоящей работы и являлось изучение перераспределения фракционного состава при созревании алкалицеллюлозы одной из лиственных пород.

Нами была взята осиновая целлюлоза, полученная щелочным (сульфатным) способом с предварительным водным гидролизом. В процессе отбелки эта целлюлоза подвергалась щелочной обработке в одном случае 2%-м раствором NaOH при температуре 95° (образец А), в другом — 10%-м раствором NaOH при комнатной температуре (образец Б). Для получения алкалицеллюлоз из этих образцов мерсеризация последних проводилась 18%-м раствором NaOH при жидкостном модуле 1 : 20, при температуре 20°, в течение 1 часа. По окончании мерсеризации алкалицеллюлоза отпрессовывалась до 3-кратного веса, измельчалась в течение 20 минут и подвергалась щелочной деструкции (предсозреванию). Последнее проводилось по двум режимам: при температуре 25° в течение 48 часов и при температуре 50° в течение 2,5 часов. После предсозревания целлюлозу регенерировали 5%-й уксусной кислотой в течение 30 минут и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Вода вытеснялась метанолом, и целлюлоза сушилась в вакуум-сушильном шкафу при температуре 45° до постоянного веса. После этого проводилась ее нитрация и фракционирование по методу, описанному в одной из наших работ [3]. Разделение на фракции по величине макромолекул проводилось из ацетонового раствора методом осаждения водой [3]. Во фракциях определялся выход, степень полимеризации по вязкости, содержание азота. В значения вязкости вводились поправки на потерю кинетической энергии, градиент скорости по формулам Дэвидсона и содержание азота по формуле Линдслея и Франка. По выходам и степени полимеризации отдельных фракций рассчитывалась интегральная функция распределения и по результатам от двух параллельных опытов строились интегральные и дифференциальные кривые. Результаты фракционирования образ-