

NN'-метиллен-ди-β-диэтиламинопропионамид. Взаимодействием диэтиламина (15 мл) с 6 г (0.0389 мол.) диамида (I) в аналогичных условиях получен твердый белый продукт (3.4 г); выход 87% от теоретического.

Дважды перекристаллизованные из петролейного эфира кристаллы имеют т. пл. 77.5—78°.

Найден: кислотный эквивалент 151.

$C_{15}H_{32}O_2N_4$. Вычислен: кислотный эквивалент 150.

На холоду растворим в воде, спирте, ацетоне, диоксане, бензоле, четыреххлористом углероде.

Свойства синтезированных продуктов представлены в таблице.

В ы в о д ы

1. Взаимодействием спиртов: метилового, этилового, аллилового и бензилового — с циклическим NN'N''-триметилтриакриламидом (II) и NN'-метиленакриламидом (I), а также с диэтиламино синтезированы не описанные в литературе продукты присоединения типа N-замещенных амидоэфиров в случае спиртов и N-замещенных амидоаминов в случае аминов в виде прозрачных, бесцветных или слабоокрашенных в желтый цвет, вязких жидкостей при взаимодействии с триамидом (II) или белых кристаллических веществ при взаимодействии с диамидом (I).

2. Полученные амидоэфиры, будучи трудно летучи и легко растворимы, могут быть использованы в качестве пластификаторов. Кроме того, продукты присоединения аллилового спирта представляют интерес как новые сшивающие агенты в реакциях сополимеризации с моновинильными соединениями и в процессах твердения ненасыщенных полиэфирных смол.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А. А. Ваншейдт, Р. И. Груз, ЖШХ, XXXIV, 4, 895 (1961). — [2] А. П. Терентьев, А. Н. Кост. Реакции и методы исследования органических соединений, т. 2, Госхимиздат, 1952. — [3] Ch. A., 47, 3037; Ам. пат. 2615882, 1952. — [4] Ch. A., 48, 2125; Ам. пат. 2 615887, 1952. — [5] Ch., A., 48, 10788; Ам. пат. 2651631, 1953. — [6] Брит. пат. 729527, 1955. — [7] Ам. пат. 2759913, 1956. — [8] T. Gresham, T. Steadmen, J. Am. Chem. Soc., 71, 1872 (1949). — [9] M. Magat, J. Am. Chem. Soc., 73, 1028 (1951). — [10] Ch. A., 52, 14714; пат. ФРГ 859170, 1952.

Поступило в Редакцию
11 ноября 1962 г.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ЛИГНИНОВ *

В. М. Резников, Г. В. Свидерик, В. Л. Левдикова и Г. Д. Понурова

Сибирский технологический институт, г. Красноярск

Ультрафиолетовые спектры лигниновых препаратов впервые были изучены Герцогом и Гильмером [1-3], Хегглюндом и Клингштедтом [4] и Штамом, Сембом и Гаррисом [5]. Примерно в одно и то же время независимо друг от друга они показали, что различные препараты лигнина имеют одну полосу поглощения: для хвойных пород при λ_{\max} 2800—2850 Å, для лиственных 2740—2760 Å. Одновременно было установлено, что эта полоса имеет ароматическую природу и обусловлена наличием в молекуле лигнина частично или полностью этерифицированных остатков пирокатехина и пирогаллола.

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

В дальнейшем ультрафиолетовые спектры разнообразных препаратов лигнина и лигносульфоновых кислот приводились в работах многих авторов, но большей частью с иллюстративной целью.

Поэтому мы остановимся лишь на важнейших исследованиях, раскрывших широкие возможности ультрафиолетовой спектроскопии в химии лигнина.

Оригинальные работы Ланге [6, 7], который с помощью ультрафиолетовых спектров не только однозначно доказал ароматическую природу лигнина, находящегося непосредственно в растительной ткани, но и показал его распределение в клеточной стенке растений. Кроме того, Ланге разработал спектрохимический метод исследования процесса сульфитной варки целлюлозы и установил, что варочная кислота в первую очередь атакует срединную пластинку.

Обширные спектрографические исследования лигнинов выполнила Аулин-Эрдтман [8-15]. В результате этих работ она предложила так называемый $\Delta\epsilon$ -метод анализа ультрафиолетовых спектров и использовала его для определения содержания свободных фенольных гидроксильных групп в лигнине. Аулин-Эрдтман первая показала, что в ультрафиолетовых спектрах лигнина имеется не одна, а три полосы: две R-полосы с λ_{\max} 2200 и 2800 Å и K-полоса в области λ_{\max} 3100—3300 Å. Ею были приведены доказательства тому, что K-полоса обуславливается наличием в молекуле лигнина группировки кониферилового альдегида, содержание которого, по ее данным, в различных нативных лигнинах колеблется от 1 : 40 до 1 : 60 фенилпропановых единиц.

В исследованиях Аулин-Эрдтман дана глубокая интерпретация ультрафиолетовых спектров, что выгодно отличает ее сообщения от большого числа работ в химии лигнина, в которых использовали ультрафиолетовую спектроскопию в весьма ограниченных целях.

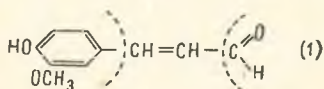
Нами предпринята попытка проследить с помощью ультрафиолетовых спектров изменения, происходящие в молекуле лигнина в процессе его самоконденсации.

В связи с этим полезно предварительно рассмотреть некоторые закономерности, определяющие характер и свойства ультрафиолетовых спектров сложных полимерных молекул и в частности лигнина.

Хорошо известно, что спектры органических соединений в ближнем ультрафиолете и видимой области своим происхождением обязаны π -электронным системам молекул. Каждая функциональная группа, содержащая π -связи, обладает характеристическими полосами поглощения, так называемыми R-полосами. Если в молекуле имеется несколько изолированных хромофорных групп, спектр такого вещества аддитивно складывается из характеристических R-полос всех содержащихся в молекуле хромофоров.

При наличии в молекуле сопряженных π -электронных систем образуется новый спектр, в котором имеются смещенные R-полосы отдельных хромофоров и появляется новая, длинноволновая K-полоса, обусловленная поглощением всей сопряженной системы в целом.

Все сказанное выше можно хорошо проследить на примере кониферилового альдегида



Его молекула содержит три π -электронных группировки, находящихся в сопряжении: гваяциловую, карбонильную и двойную связь. Кривая 3 (рис. 1) характеризует спектр кониферилового альдегида.

R-полосы изолированной гваяциловой группировки должны иметь λ_{\max} 2300 и 2800 Å, карбонильной группы и этиловых связей λ_{\max} 2700 и 2000 Å соответственно.

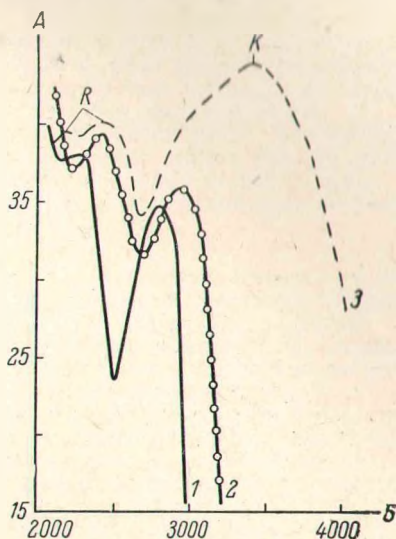


Рис. 1. Спектры поглощения гваяцилпропана и кониферилового альдегида, по Аулин-Эрдтман.

A — значение $\lg \epsilon$, B — длина волны (Å).
1 — гваяцилпропан в этаноле. 2 — гваяцилпропан в буферном растворе при pH = 12, 3 — кониферильный альдегид в этаноле.

В спектре кониферилового альдегида R-полосы смещены в коротковолновую область и имеют максимумы при λ 2230 и 2450 Å. Они образованы наложением соответствующих характеристических полос всех трех группировок атомов. Наиболее длинноволновая полоса с λ_{\max} 3420 Å — это K-полоса сопряженной системы.

Рассмотренные закономерности распространяются и на спектры полимерных веществ, однако здесь картина значительно сложнее. Для полимеров можно представить четыре типа спектров.

1. Полимер построен из однородных элементарных звеньев, причем его образование сопровождалось появлением единой сопряженной системы π -электронов, например полиметиновая цепь. В спектре таких соединений имеются четко очерченные R-полосы элементарных звеньев и K-полоса конъюгированной системы. Интенсивность и положение максимума K-полосы линейно изменяется с увеличением числа остатков мономера в полимерной цепи, а всякое изменение в структуре одного из звеньев отражается на характере всей спектральной кривой.

2. Полимер также построен из однородных элементарных звеньев, но при образовании макромолекулы хромофоры звеньев цепи остались изолированными. В этом случае спектр полимерного вещества тождественен спектру мономера и содержит только R-полосы. Что касается интенсивности поглощения, то она представлена аддитивной суммой интенсивностей R-полос элементарных звеньев:

$$\epsilon = \sum \epsilon_1 = n\epsilon_1,$$

где n — степень полимеризации, ϵ — коэффициент экстинкции полимера, ϵ_1 — коэффициент экстинкции элементарного звена.

Изменение в строении одного звена не влияет на поглощение всех прочих и сказывается на спектре лишь в зависимости от удельного веса измененного элементарного звена в общем поглощении макромолекулы.

3. Вещество представляет собой сополимер. Его макромолекула построена из ряда различных по структуре элементарных звеньев, образовавших одну конъюгированную систему π -связей.

В спектре должны быть R-полосы соответствующих характеристических полос мономеров и K-полоса сопряженной системы. В результате наложения ряда R-полос, расположенных в различных частях спектра, возможно появление участков сплошного поглощения. Изменение в строении одного из мономеров отражается на спектре поглощения в целом.

4. Вещество — сополимер, причем в процессе образования макромолекулы возникло несколько изолированных хромофорных систем. В спектре должны появиться ряд R- и K-полос различного происхождения. Суммарный спектр вещества образован как аддитивная сумма поглощений отдельных хромофорных систем.

Для подобных молекул характерно наличие сплошного спектра, а возникновение отдельных полос возможно, либо когда некоторые хромофорные группировки обладают особенно интенсивным поглощением, либо количество их в макромолекуле доминирует над всеми остальными.

В рассматриваемом случае изменение в строении одного из хромофоров отражается на характере поглощения в той части спектра и в такой мере, какова доля измененного хромофора в поглощении макромолекулы.*

С точки зрения механизма образования ультрафиолетовых спектров лигнина должен быть отнесен к веществам четвертого типа, что существенно облегчает его исследование.

Так как у подобных соединений каждая макромолекула представляет собой как бы смесь различных хромофорных группировок, то для нашего метода анализа спектров нет нужды в фракционировании исходных материалов и отделении полимерных фракций от фрагментов макромолекулы, отщепившихся в процессе получения прекурсата. Это положение тем более справедливо, что мы не ставим перед собой задачи установления истинного строения вещества, а лишь стремимся проследить общие тенденции в изменении его структуры в результате того или иного химического воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление препаратов. Дюоксанлигнин получался по способу Никитина [16] из обесмоленных спирт-бензольной смесью опилок ели сибирской, которые нагревались с 8-кратным количеством дюоксана, содержащего 0.15% соляной кислоты. После 24 часов кипячения дюоксановый раствор лигнина отделялся от опилок, концентрировался в вакууме, и остаток выливался в воду. Выпавший аморфный осадок лигнина отфильтровывался, затем пересаждался из дюоксана в эфир и, наконец, высушивался в вакууме. Препарат содержал 15.15% метоксильных групп.

Л и г н и н Б е р к м а н а получен по методу, подробно описанному в предыдущем сообщении [17]. Препарат содержал 16.06% метоксильных групп.

* Авторы подчеркивают, что изложенные обобщения не претендуют на физическую строгость и исчерпывающую полноту. Они не учитывают усложнений, связанных с наличием явления сверхсопряжения, дисперсионного взаимодействия электронных облаков, пространственных влияний и т. д.

Лигнокислота А получена нагреванием диоксанлигнина с 5%-м раствором едкого натра при 180°. Время нагревания 4 часа. Жидкостный модуль 7. Содержание метоксильных групп 13.93%.

Лигнокислота Б получена из гидролизного лигнина, обессмоленного спирто-бензольной смесью, путем активации его 5%-м едким натром. Время нагревания 4 часа. Жидкостный модуль 7. Содержание метоксильных групп 10.3%.

Лигнокислота В получена по способу Чудакова [18] щелочной плавкой гидролизного лигнина в петролатуме.*

Очистка всех лигнокислот производилась пересаживанием их из диоксанового раствора в эфир с последующим высушиванием отделенного аморфного осадка в вакууме.

Растворители. Диоксан очищался по способу Юрьева [19]. Вода дважды перегнана в присутствии перманганата калия. Для спектрографирования в щелочной среде были приготовлены водно-диоксановые растворы (9 : 1) едкого натра с заданным значением pH, равным 11.7.

Ультрафиолетовые спектры получены на отечественном спектрофотометре СФ-4. Молярный коэффициент поглощения ϵ рассчитывался на условную фенилпропановую единицу (185), найденную для лигнина Бьеркмана.

Этот метод расчета коэффициента экстинкции имеет существенные преимущества по сравнению с применяемым рядом авторов расчетом ϵ для фенилпропановой единицы, эквивалентной содержанию метоксильных групп в лигнине.

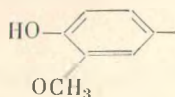
Основное преимущество заключается в том, что принятый нами метод позволяет сравнивать между собой кривые спектров поглощения препаратов лигнина, приготовленных различными способами и содержащих различное количество метоксильных групп.

Обсуждение результатов

Нами исследованы ультрафиолетовые спектры лигнина Бьеркмана, диоксанлигнина и трех лигнокислот: А, Б и В.

На рис. 2 представлены кривые поглощения всех препаратов в диоксановом растворе. В спектрах лигнина Бьеркмана (кривая 1), диоксанлигнина (кривая 2) и лигнокислоты А (кривая 3) хорошо видно R-полоса гваяциловой группировки с λ_{max} 2800 Å и K-полоса в виде изгиба кривой в области 3100—3400 Å. Лигнокислоты Б и В обладают сплошным поглощением от 2000 до 6500 Å. У всех препаратов, включая лигнин Бьеркмана, полученный в мягких условиях, спектральные полосы очерчены нечетко и преобладает сплошное поглощение, простирающееся в видимую область спектра. Это указывает на то, что макромолекула лигнина содержит ряд изолированных хромофоров, поглощающих в широком диапазоне длин волн: от далекого ультрафиолета до красного конца видимой области спектра.

Аулин-Эрдтман весьма убедительно объясняет поглощение в области от 2000 до 4000 Å наложением поглощения двух группировок: гваяциловой (2) и кониферилового альдегида (1)



(2)

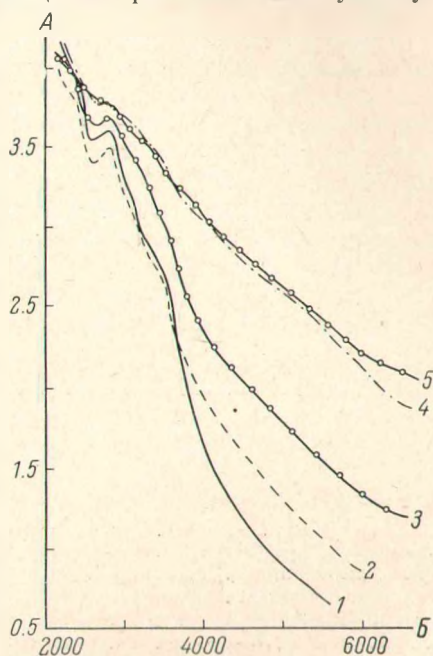


Рис. 2. Спектры поглощения препаратов лигнина в диоксане.

А — значение $\lg \epsilon$, В — длина волны (Å).
1 — лигнин Бьеркмана, 2 — диоксанлигнин,
3 — лигнокислота А, 4 — лигнокислота Б,
5 — лигнокислота В.

* Препарат для исследования любезно предоставлен М. И. Чудаковым.

Однако весьма вероятно, что в образовании спектра лигнина в этом диапазоне длин волн участвует и сопряженная система ванилонового типа



Этот вопрос окончательно не выяснен, но бесспорно одно: К-полоса в области 3100—3400 Å обусловлена наличием в лигнине карбонильной группы, находящейся в сопряжении с ароматическим ядром. Настоящий вывод подтверждается данными Адлера и Гирера [20], которые приводят ультрафиолетовые спектры «нативного лигнина» до и после восстановления боргидридом натрия. В спектре восстановленного препарата К-полоса исчезла.

Спектр лигнина на границе ультрафиолетовой и в видимой областей, по-видимому, ни кем не исследовался, а между тем наличие поглощения в этой части спектра указывает на присутствие сложно построенных хромофорных систем. Схемы взаимной связи фенилпропановых единиц, приводимые различными авторами [21], не учитывают этого обстоятельства. Исключение в этом отношении представляет формула лигнина Фукса [22], которую возможно рассматривать как гипотетический фрагмент макромолекулы лигнина. Интересно отметить, что чем жестче условия получения препаратов лигнина, тем интенсивнее поглощение в длинноволновой области спектра. Длинноволновые ветви кривых поднимаются все выше в ряду от лигнина Бьеркмана к лигнокислоте В.

Коэффициенты молярного поглощения при λ 5600 Å

Препарат	ϵ в диоксане	ϵ в щелочи	ϵ в щелочи	
			ϵ в диоксане	ϵ препарата лигнина Бьеркмана
Лигнин Бьеркмана	3.98	11.3	2.84	1.0
Диоксанлигнин	10.00	50.1	5.01	2.52
Лигнокислота А	31.60	79.4	2.52	7.96
Лигнокислота Б	199.60	398.0	1.99	50.00
Лигнокислота В	251.20	794.0	3.16	63.00

Из данных таблицы видно, что если при длине волны λ 5600 Å интенсивность поглощения лигнина Бьеркмана принять за единицу, то диоксанлигнин поглощает в 2.5, а лигнокислоты в 8—60 раз более интенсивно.

На увеличение интенсивности поглощения в длинноволновой области спектра при более жестком выделении препарата впервые обратила внимание Аулин-Эрдтман [8], изучая ультрафиолетовые спектры лигносульфоновых кислот. Это явление она объяснила тем, что жесткое химическое воздействие на лигнин вызывает отщепление молекулы воды в α, β -положении к ароматическому ядру и что при этом образуется сопряженная система связей типа кониферилового альдегида. В целях проверки этого положения было произведено сравнение спектров поглощения лигнокислоты Б до и после восстановления боргидридом натрия, причем оказалось, что они идентичны. Таким образом, интенсивное длинноволновое поглощение лигнокислоты Б обусловлено отнюдь не конифериловой группировкой.

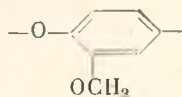
По нашему мнению, оно является следствием накопления в конденсированных лигнинах сложно построенных хромофоров. Не исключено, что это многоядерные ароматические группировки, как полагают Фукс [22] и Чудаков [18, 23]. Последний в подтверждение своей гипотезы убедительно показал, что более жесткие условия конденсации лигнина приводят к уве-

личению выхода бензолполикарбонновых кислот, выделенных из продуктов его окисления. Наличие в макромолекуле лигнинов полициклических фрагментов находит себе подтверждение и при исследовании ультрафиолетовых спектров лигниновых препаратов в щелочной среде.

В ряду фенолов давно известно, что спектры фенолятов батохромно смещены и обладают большей интенсивностью поглощения (рис. 1; кривые 1, 2). Это положение справедливо и для лигнинов, хотя существо наблюдаемых смещений полус проследить здесь сложнее.

Почти для всех исследованных препаратов лигнина (рис. 3, а, б, в, г) в щелочной среде в спектрах можно отметить следующие закономерности: максимум R-полосы с λ_{\max} 2800 Å остается на месте, а минимум немного смещается в видимую область и поднимается вверх. К-полоса с λ_{\max} 3100—3400 Å на кривых лигнина Бьеркмана, диоксанлигнина и лигнокислоты А (рис. 3, а, б, в) более четко очерчена и растет по интенсивности; длинноволновые ветви кривых проходят при больших значениях ϵ , т. е. поглощение в этой части спектра становится более интенсивным.

Относительная стабильность R-полосы — результат наложения взаимных смещений полос поглощения различных хромофоров. В этой области длин волн поглощают группы (1), (2), (3) и гваяцилпропановые звенья, находящиеся в середине цепи и превосходит все остальные:



(4)

Группировка (4) индифферентна к изменению среды и ее R-полосы остается на месте. Группировки (1), (2), (3) содержат свободные фенольные гидроксилы, поэтому соответствующие полосы поглощения в щелочной среде батохромно смещаются, причем, по данным Аулин-Эрдтман [10], максимум коротковолновой R-полосы передвигается в область 2480—2560 Å, а минимум длинноволновой R-полосы находится примерно при 2700—2850 Å. Наложение смещенных полос на неизменные R-полосы группировки (4) и обуславливает наблюдаемую картину на этом участке спектра.

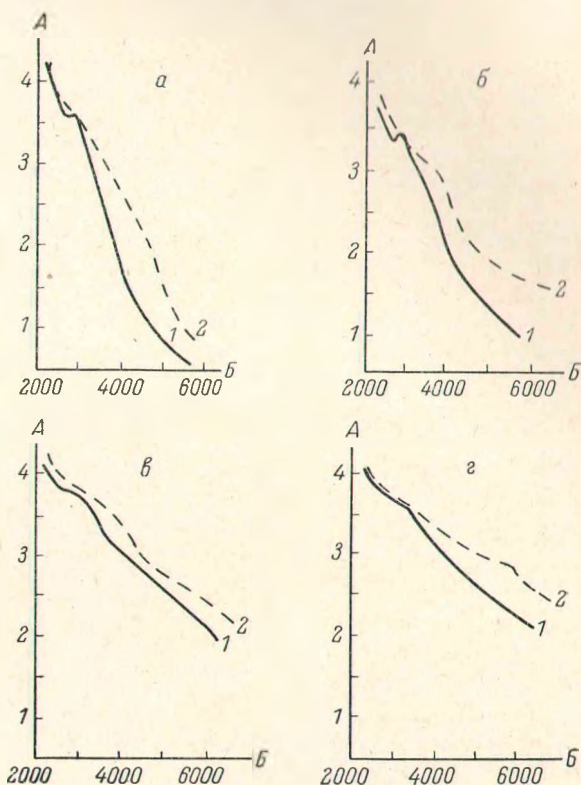


Рис. 3. Спектры поглощения препаратов лигнина в диоксане (кривая 1) и в буферном растворе при рН=11.7 (кривая 2).

А — значение $\lg \epsilon$, Б — длина волны (Å).
а — лигнин Бьеркмана, б — диоксанлигнин, в — лигнокислота В, г — лигнокислота В.

Ароматическая фенольная природа хромофоров в видимой области подтверждается тем, что их поглощение в щелочной среде становится более интенсивным (рис. 3, а, б, в, г), причем об относительно большой протяженности π -электронной системы говорит значительное смещение кривых.

В таблице (графа 5) показаны относительные изменения интенсивности поглощения в щелочной среде при λ 5600 Å. Она для различных препаратов растет в 3—5 раз. Значительные колебания в ряду этих изменений свидетельствуют о том, что строение и удельный вес в макромолекуле этого

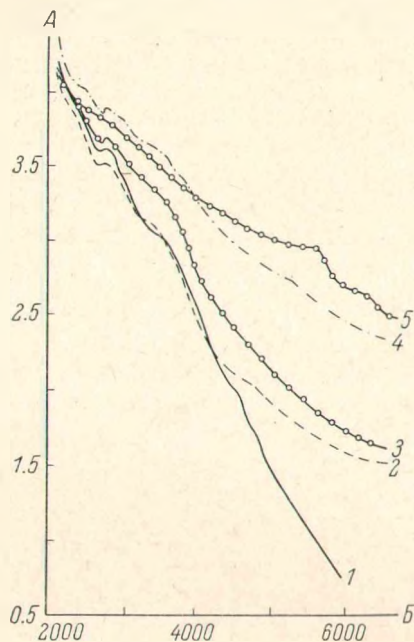


Рис. 4. Спектры поглощения препаратов лигнина в буферном растворе при pH = 11.7.

A — значение $\lg \epsilon$, B — длина волны (Å).
1 — лигнин Бьеркмана, 2 — диоксанлигнин,
3 — лигнокислота А, 4 — лигнокислота Б,
5 — лигнокислота В.

мапа $\epsilon = 4.0$, а для диоксанлигнина $\epsilon = 31.6$, и, таким образом, диоксанлигнин поглощает в этой области спектра в 8 раз интенсивнее. Следовательно, уже в сравнительно мягких условиях, при которых выделяют диоксанлигнин, идут конденсационные процессы, приводящие к существенной перестройке наиболее лабильной части молекулы.

Сопоставление спектров лигнокислот также дает полезные сведения об их структуре и процессах, текущих при их получении.

Кривая поглощения лигнокислоты А на всем протяжении спектра проходит выше кривых лигнина Бьеркмана и диоксанлигнина (рис. 2), причем если до 4000 Å кривая 3 смещена почти параллельно кривым 1 и 2, то далее она резко изменяет наклон и становится пологой. Этот характер кривой, во-первых, говорит о том, что в процессе получения лигнокислоты А произошло этметилирование метоксильных групп во всех хромофорных группировках и образовались новые фенольные гидроксилы (по данным химического анализа, в исходном диоксанлигнине метоксильных групп содержится 15.1%, а в лигнокислоте А — 13.2%). Во-вторых, ход длинноволновой ветви кривой указывает на накопление в молекуле сложно построенных хромофоров. Значительное усиление К-полосы в щелочной

длинноволнового хромофора изменяется в зависимости от способа приготовления препарата. Происходит ли накопление конденсированных фрагментов, имеет ли место перестройка π -электронной системы, вскрываются ли в результате деметилирования фенольные группы или происходят те и другие изменения сейчас трудно сказать. Важно подчеркнуть, что во всех препаратах лигнина наряду с фенольными гидроксильными гваяциловыми звеньями имеются фенольные гидроксилы, сопряженные со сложной построенной π -электронной системой, о строении которой в настоящее время почти не имеем никаких сведений.

Подробный анализ спектральных кривых позволяет сделать еще ряд интересных заключений о строении рассматриваемых препаратов лигнина.

На рис. 4 кривые 1 и 2 представляют спектры поглощения лигнина Бьеркмана и диоксанлигнина в щелочи. Хорошо видно, что в области 2000—4000 Å характер спектра обоих препаратов почти одинаков, однако в видимой области кривая диоксанлигнина становится пологой, в то время как у лигнина Бьеркмана она уходит круто вниз.

При длине волны 6000 Å коэффициент экстинкции для лигнина Бьерк-

среде (рис. 4, кривая 3) подтверждает, что деметилирование имело место и в группировках типа (1) и (3).

В отличие от всех прочих препаратов спектр лигнокислоты В в щелочной среде имеет более интенсивное поглощение во всем интервале длин волн (рис. 3, в). Отчетливо проявляющийся рост интенсивности поглощения при λ_{\max} 2800 Å показывает, что при щелочной активации гидролизного лигнина были вскрыты фенольные гидроксилы во внутренних гваяциловых группировках типа (4); это обеспечило отчетливо наблюдаемое смещение R-полос.

Сравнение кривых поглощения лигнокислот Б и В (рис. 3, в, г) дает основание полагать, что в лигнокислоте В свободные фенольные гидроксилы в гваяциловых ядрах отсутствуют, так как в интервале длин волн от 2000 до 3200 Å кривые поглощения в щелочной среде и в диоксане накладываются друг на друга (рис. 3, г). Более того, если в диоксане лигнокислоты Б и В поглощают более или менее идентично (рис. 2; кривые 4, 5), то в щелочах (рис. 4; кривые 4, 5) лигнокислота Б поглощает значительно более интенсивно — от 2000 до 4000 Å, — а лигнокислота В — от 4000 до 7000 Å.

Рассматриваемые относительные смещения кривых поглощения лигнокислот Б и В позволяют сделать заключение о том, что в процессе обработки гидролизного лигнина 5%-й щелочью при 180° идут конденсационные процессы с одновременным образованием свободных фенольных гидроксиллов, находящихся во всех хромофорных системах. При более жесткой обработке (условия получения лигнокислоты В) либо вскрывающиеся фенольные гидроксилы гваяциловых ядер вовлекаются в процессы конденсации, либо сами гваяциловые ядра так или иначе включаются в более сложно построенные многоядерные группировки. Батохромное смещение только длинноволновой ветви кривой поглощения лигнокислоты В свидетельствует о том, что в этом препарате свободные фенольные гидроксилы сохранились только в сложно построенных хромофорах.

Следует отметить также, что если бы конденсация лигнина происходила в соответствии со схемой, предложенной Тищенко [24], то существенных отличий в спектрах конденсированных лигниновых препаратов и лигнина Бьеркмана мы бы не наблюдали. Поэтому, хотя схема Тищенко чрезвычайно заманчива своей простотой, на основании исследования ультрафиолетовых спектров различных лигниновых препаратов мы приходим к выводу о значительно более сложном течении процесса самоконденсации лигнина.

В ы в о д ы

1. Исследование ультрафиолетовых спектров лигнина Бьеркмана, диоксанлигнина и трех лигнокислот в диоксане и щелочной среде позволило заключить, что поглощение в видимой области, уже имеющее место у лигнина Бьеркмана, свидетельствует о наличии в его молекуле сложно построенного хромофора, отличного по структуре от известных моделей мономерных и димерных фенилпропановых единиц.

2. Высказано предположение о том, что в процессе конденсации лигнина происходит накопление в его молекуле еще не описанных, сложно построенных хромофорных систем.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] R. O. Herzog u. Hilmer, Ber., 60, 365 (1927). — [2] R. O. Herzog u. Hilmer, Z. Physiol. Ch., 168, 177 (1927). — [3] R. O. Herzog u. Hilmer, Ber., 64, 1288 (1931). — [4] E. Hagglund u. Klingstedt, Svensk Kem. Tid., 11, 185 (1929). — [5] A. Stamm, Semba. E. Garris, J. Phys. Ch., 36, 1574 (1932). — [6] P. W. Lange, Svensk Papperstidn., 47, 262 (1944). — [7] P. W. Lange, Svensk Papperstidn., 50, 11B, 130 (1947). — [8] J. Aulin-Erdtman, TAPPI, 32, 160 (1949). — [9] J. Aulin-Erdtman, Svensk Pap-

pertidn., 55, 745 (1952). — [10] J. Aulin-Erdtman, Svensk Papperstidn., 56, 3, 91 (1953). — [11] J. Aulin-Erdtman, Svensk Papperstidn., 56, 8, 287 (1953). — [12] J. Aulin-Erdtman, Svensk Papperstidn., 57, 20, 745 (1954). — [13] J. Aulin-Erdtman, Svensk Papperstidn., 59, 10, 363 (1956). — [14] J. Aulin-Erdtman, L. Helbom, Svensk Papperstidn., 60, 18, 671 (1957). — [15] J. Aulin-Erdtman, L. Helbom, Svensk Papperstidn., 61, 7, 187 (1958). — [16] Н. И. Никитин, М. И. Орлова, ЖПХ, IX, 12 (1936). — [17] В. М. Резников, Г. Д. Понуров, ЖПХ, XXXVI, 5 (1963). — [18] М. И. Чудаков, С. И. Сухановский, М. П. Акимова, ЖПХ, XXXII, 3, 608 (1959). — [19] Ю. К. Юрьев. Практические работы по органической химии. МГУ (1957). — [20] E. Adler, J. Gieger, Akta Chem. Scand., 9, 1, 84 (1955). — [21] М. И. Чудаков. Усп. хим., 30, 2, 184 (1961). — [22] В. Фукс, Хим. и хим. технолог., 1, 136 (1957). — [23] М. И. Чудаков, ДАН СССР, 137, 6, 1389 (1961). — [24] Д. В. Тищенко, Бум. пром., 12 (1957).

Поступило в Редакцию
21 апреля 1962 г.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА АЗЕОТРОПНОЙ РЕКТИФИКАЦИЕЙ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

С. К. Огородников и А. И. Морозова

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука
имени С. В. Лебедева

Как известно, формальдегид в водном растворе присутствует в жидкости в основном в виде метиленгликоля и полимергидратов [1, 2]. Эти вещества, по результатам косвенных измерений [3], имеют упругость пара, значительно более низкую, чем вода, в связи с чем при перегонке этих растворов должна была бы отгоняться практически чистая вода. Однако указанные продукты взаимодействия формальдегида с водой являются термически весьма непрочными соединениями и при нагревании раствора они распадаются на воду и формальдегид, который вновь соединяется с водой в момент конденсации последней. В результате при перегонке водных растворов формальдегида под атмосферным или повышенным давлением погон в меньшей или большей степени обогащен формальдегидом [1].

Очевидно, что по мере понижения температуры разгонки тенденция метиленгликоля и простейших полимергидратов к диссоциации будет уменьшаться, в погоне будет возрастать относительное содержание воды, что и вытекает из рассмотрения литературных данных [1].

Настоящая работа была предпринята с целью выяснения возможности концентрирования водных растворов формальдегида путем гетероазеотропной ректификации с парафиновыми углеводородами. Предпосылками к этому являлись известные факты образования углеводородами с водой гетероазеотропов [4], а также инертность парафинов, исключающая возможность химического взаимодействия формальдегида с последними. Для этого было изучено равновесие жидкость—пар в тройных (точнее псевдотройных) системах, образованных водными формальдегидом и следующими углеводородами: н.-пентаном, н.-гексаном, н.-гептаном и н.-октаном.

Исходные растворы формальдегида готовились путем растворения в дистиллированной воде твердого осадка, выпадающего из товарного формалина при стоянии.

Содержание формальдегида определялось с помощью гидроксиламинового метода [5]. Углеводороды представляли собой реактивы марки «чистый».