

УДК 634.0.813.11:543.422.25

А. Г. ЖУРАВЛЕВ, Ю. В. ГЛАЗКОВ, И. В. СЕНЬКО, В. М. РЕЗНИКОВ

*Белорусский государственный университет им. В. И. Ленина
Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА ЕЛИ И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТОДОМ ПМР

ПМР-спектроскопия высокого разрешения является чрезвычайно эффективным методом исследования структуры органических соединений, поэтому вполне понятно стремление исследователей применить этот метод и в химии лигнина. Однако известно, что для сложных по структуре органических соединений, а также для веществ со сложным характером взаимодействия групп протонов интерпретация спектральных данных представляет значительные трудности.

Исследование высокомолекулярных соединений нерегулярного строения, имеющих близкие по химическому сдвигу структурные фрагменты, существенно уменьшает возможности строгой интерпретации спектральных данных. К таким объектам относится лигнин, являющийся полимерным соединением фрагментов с нерегулярным протонным окружением однотипного углеродного скелета. Кроме того, лигнин склонен к различного рода межмолекулярным взаимодействиям, способствующим расширению и перекрытию отдельных сигналов, образующих сплошные зоны поглощения.

Таким образом, в применении к изучению лигнина метод ПМР без разработки специальных методик исследований не может быть использован с качественной однозначностью и количественной точностью, присущей ему при исследовании низкомолекулярных органических веществ. Тем не менее мы считаем, что ПМР является весьма эффективным методом оценки числа конденсированных и неконденсированных систем в лигнине, определения относительного числа бензильных, фенольных гидроксильных и общего числа протонов алифатической цепочки.

Возможности ПМР-спектроскопии, так же как и трудности, связанные со спецификой изучаемого объекта, продемонстрированы в ряде работ [1—4].

При исследовании препаратов лигнина методом ПМР использовались преимущественно ацетилированные образцы, а спектры неацетилированных лигнинов [3] служили лишь целям качественной характеристики образца. Между тем при использовании ацетилированных лигнинов возникает неуверенность в достоверности полученных данных, поскольку при ацетилировании лигнина претерпевает некоторые химические изменения и, возможно, большие, чем принято думать.

В данной работе предпринята попытка изучить спектр ПМР препарата лигнина (MWL ели), не подвергавшегося химическому воздействию, с тем чтобы полученные данные сравнить с данными, имеющимися для ацетилированного образца. Кроме того, мы применили метод ПМР для изучения изменения протонного распределения в лигнине при его кислотной инактивации в мягких условиях в течение 1—5 ч.

На рис. 1 приведены спектры исследованных нами некоторых модельных соединений и спектры двух препаратов лигнина — ацетилированного и неацетилированного MWL из ели.

Для определения зон химических сдвигов групп протонов в неацетилированных препаратах было исследовано свыше 20 модельных соединений. Принятые границы зон химических сдвигов в основном соответствуют опубликованным ранее. Из рис. 1 видно, что зоны, как правило, включают в себя несколько типов протонов. Примером может служить зона V, где расположены метоксильные группы и α, β, γ -протоны алифатической цепочки.

Отнесение различных групп протонов по зонам показано в табл. 1 (кроме зоны I, где могли бы проявиться альдегидные и карбоксильные протоны). В исследованных препаратах в зоне I сигналов не обнаружено. В зоне VII поглощают сильно экранированные протоны концевых групп алифатической цепочки. Эта группа протонов составляет приблизительно 3% общей интенсивности и при расчетах была включена в общий интеграл поглощения (интегральную интенсивность протонов). В настоящей работе эту зону мы не обсуждаем.

По указанным выше причинам спектры препаратов лигнина имеют неразрешенный характер. Поскольку сигналы поглощения характерных протонов сгруппированы по зонам, то количественная оценка их в пределах зоны возможна, хотя и не с такой высокой точностью, как это принято в ПМР-спектроскопии при изучении низкомолекулярных веществ. Основные неточности могут возникать по причине наложения сигналов разных по типу протонов в пределах рассматриваемой зоны (см. рис. 1, а, б, д).

Спектр неацетилированного образца MWL, как это справедливо замечено в работе [3], выглядит беднее, чем спектр ацетилированного лигнина, из-за наложения сигналов гидроксильных протонов в зонах III и IV (рис. 1, а, в). У ацетилированного

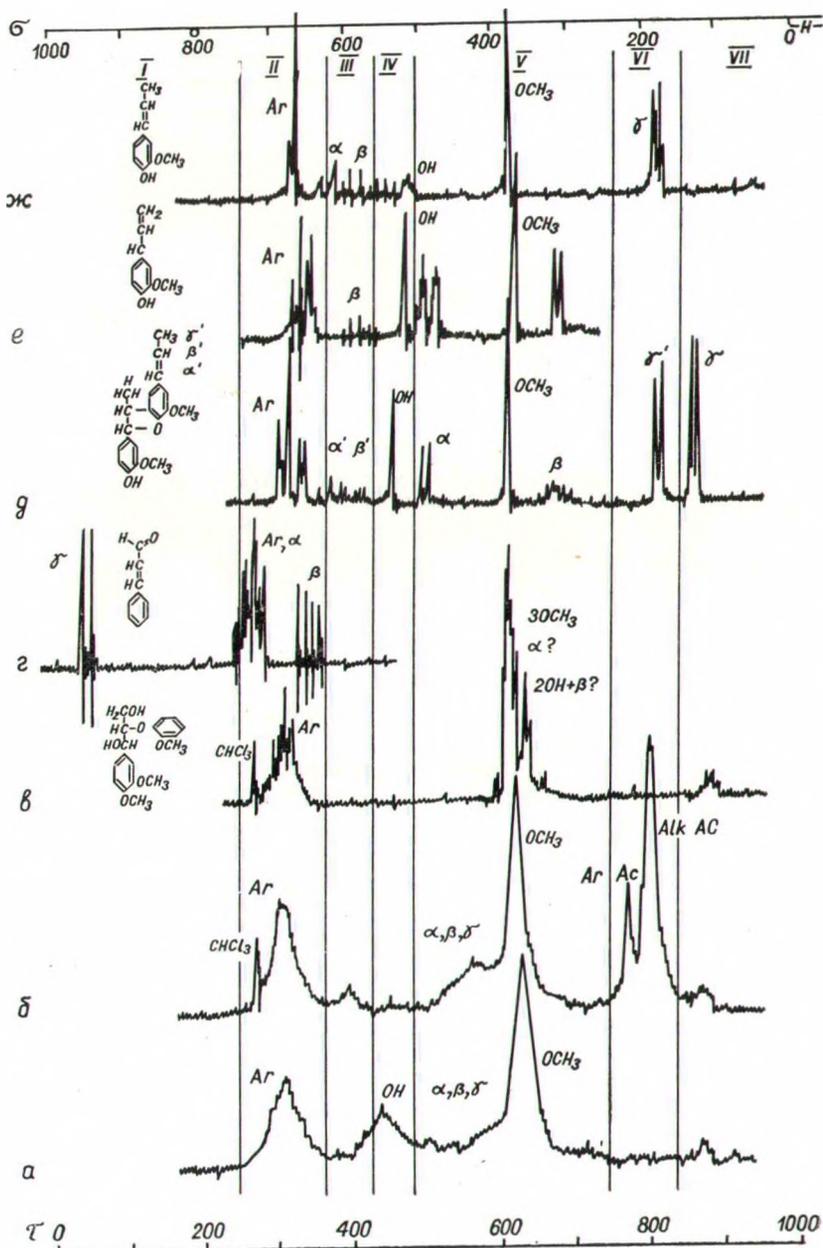


Рис. 1. ПМР-спектры модельных соединений и препаратов лигнина.

Распределение протонов в препаратах MWL ели (число протонов, % к

Зона	Границы зон	Типы протонов	Неацетилованные препараты	
			а	б*
II	2,5 ÷ 3,72	Ароматические и α -протоны кратных связей	23,5	2,75
III	3,72 ÷ 4,26	β -Протоны кратных связей и бензилэфирные протоны	15**	1,8
IV	4,26 ÷ 4,82	Протоны кумарановых систем и часть протонов кратных связей, гидроксильные протоны (у неацетилированных препаратов)		
V	4,82 ÷ 7,5	Метоксилы и α, β, γ -протоны	61,0	7,5
VIa	7,5 ÷ 7,81	Ароматические ацетильные протоны	—	—
VIб	7,81 ÷ 8,4	Алифатические ацетильные протоны	—	—
		Общее количество протонов, приходящееся на единицу C_9		11,7

* Количество протонов, приходящееся на единицу C_9 .

** Интенсивность зон III+IV.

образца вместо сигналов этих протонов в спектре имеются сигналы ацетильных протонов в зоне VI. Это дает возможность с хорошим приближением определить содержание фенольных и алифатических гидроксильных групп, что представляет несомненную аналитическую ценность. Эта зона у ацетилированных препаратов может стать основой для калибровки интегральной интенсивности при условии, что известно количество ацетильных групп, приходящихся на единицу C_9 или на метоксил.

Анализ спектра неацетилированного препарата осложняется отсутствием такого сравнительно чистого сигнала, поэтому совершенно необходимо знать средний состав структурного звена. Количественная интерпретация основывается на анализе доли поглощения протонов в соответствующей зоне от общей интенсивности поглощения или от интенсивности поглощения количественно установленных на C_9 -единицу и четко выделенных в спектре сигналов известных групп протонов.

В табл. I приведены результаты расчетов протонного распределения для ацетилированного и неацетилированного образцов MWL ели. Для ацетилированных образцов Маккарти с сотрудниками [1] оценивают величину ароматических протонов 2,5, Ленц [2] — 2,56. Мы получили несколько отличающийся результат — 2,66 ароматического протона у ацетилированного образца и 2,75 на C_9 у неацетилированного MWL ели. Такое расхождение требует дополнительного изучения. В зонах II и III, где расположена

Таблица 1
общей интенсивности — a и число протонов на OCH_3 -группу — b)

Ацетилированные препараты		Препараты MWL ели, инактивированные при $t=70^\circ$							
		1 ч		2 ч		3 ч		5 ч	
a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
18,4	2,66	18,7	2,72	21	3,2	18,7	2,66	20	2,2
2,8	0,42	3,2	0,44	3,6	0,59	3,3	0,47	3,7	0,40
2,0	0,37	1,5	0,22	1,6	0,26	1,4	0,21	1,4	0,15
43,3	6,35	39,0	5,77	39,5	6,35	41,0	5,9	39,6	4,35
7,6	1,1	10,8	1,47	5,8	0,93	7,2	1,02	5,8	0,61
25,6	3,7	26,2	3,8	28	4,43	28	4,0	29,4	3,2
	14,54		14,42		15,77		14,3		10,9

часть протонов S_α , S_β и общие гидроксилы, имеется 1,8 протона. Это согласуется с общепринятым мнением, что общих гидроксильных должно быть около 1,5/ C_9 . Количество ацетильных групп в ацетилированном препарате составляет 1,54/ C_9 , причем фенольных 0,38.

При исследовании кислотной инактивации лигнина в мягких условиях [5] был установлен факт снижения содержания n -оксibenзиловых, бензиловых спиртовых и эфирных групп, что может быть обусловлено протекающими процессами элиминирования. В случае внутримолекулярной реакции в инактивированных препаратах должно увеличиваться содержание S_α -, S_β -протонов при двойной связи. Межмолекулярное течение реакции с участием ароматических ядер должно привести к снижению содержания ароматических протонов. С помощью щелочного нитробензольного окисления не удалось обнаружить сшивку с участием ароматических ядер в условиях мягкой кислотной обработки, хотя препараты лигнина частично теряли растворимость [6].

Поэтому было особенно важно попытаться с помощью ПМР-спектроскопии выяснить характер изменения протонного распределения в инактивированных препаратах. На рис. 2 (кривая 1) показано изменение содержания ароматических протонов в инактивированных препаратах в зависимости от времени инактивации. Увеличение доли ароматических протонов, достигающее максимума в препарате MWL, обработанном кислотным буфером pH

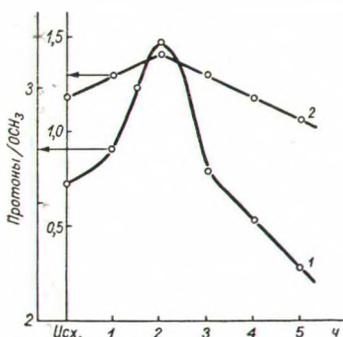


Рис. 2. Изменение количества протонов ароматических (1) и алифатических (2) в препаратах лигнина в зависимости от времени обработки MWL ели буферным раствором pH 1,3.

1,3 при 70° в течение 2 ч, по-видимому, обусловлено накоплением α -протонов кратной связи, что происходит вследствие реакции элиминирования бензиловых спиртовых и эфирных групп.

Этот вывод подтверждается также характером изменения гидроксильных протонов алифатической цепочки (см. рис. 2, кривая 2). С увеличением времени обработки (4 и 5 ч) содержание ароматических протонов в препаратах лигнина уменьшается ниже исходного, что свидетельствует о шивке с участием ароматических ядер уже в мягких условиях.

Аналогичные наблюдения с помощью ПМР-спектроскопии были сделаны Ленцем [2] при щелочных варках и Клемола [3] при паровом гидролизе древесины, результаты которых хорошо коррелируются с изменением растворимости и данными молекулярновесового распределения соответствующих препаратов лигнина [7].

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Препараты лигнина Бьёркмана ели, исходный и инактивированные кислотным буфером pH 1,3 при 70° во времени, ацетилировали смесью уксусный ангидрид—пиридин (1:1) в течение двух дней. После высаживания в воду препараты тщательно промывали на фильтре и высушивали до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над P₂O₅ при комнатной температуре. В препаратах определялись элементный состав, содержание метоксильных и ацетильных групп.

ПМР-спектры ацетилированных препаратов записаны на приборе НА-100 по стандартным методикам. В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ. Использовались 10%-ные растворы лигнина. Внутренним эталоном служил ГМДС, а химические сдвиги пересчитывали по отношению к ТМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ludwig C. H., Nist B. J., McCarthy J. L. — J. Amer. Chem. Soc., 86, 1964, 1186, 1196.
2. Lenz B. L. — Tappi, 51, 1968, 11.

3. Klemola A. — Suom. kem., **41**, 1968, 99.
4. Fukizumi T. et al. — Holzforschung, **20**, 1966, 51.
5. Резников В. М., Сухая Т. В. — В кн.: Химия древесины, 1. Рига, 1968, 223.
6. Резников В. М., Сенько И. В., Сухая Т. В. — В кн.: Химия древесины, 2. Рига, 1968, 67.
7. Алексеев А. Д., Резников В. М., Сенько И. В., Сухая Т. В. — Доклады Советско-финского симпозиума, Л., 1968.