

*В. М. Резников,  
Ю. С. Пилипчук,  
Л. С. Соловьев*

## **Инфракрасные спектры диоксан-лигнина**

Повышенный интерес, проявляемый в последнее время к проблеме лигнина, объясняется по крайней мере тремя причинами: во-первых, установление структуры лигнина позволит разобраться в механизме сульфитной и сульфатной варки целлюлозы, что необходимо для сознательного управления процессом; во-вторых, отходы промышленных лигнинов достигли колоссальной цифры в 50 мл. т. [1] и проблема их утилизации стала весьма актуальной, в-третьих, знание структуры лигнина и механизма его образования необходимо для понимания физиологических процессов, происходящих в растении в процессе роста.

Последние годы принесли существенные успехи в выяснении структуры природного лигнина: найдены надежные методы количественного определения функциональных групп, установлено строение основных структурных звеньев макромолекулы лигнина, намечены типы связей их друг с другом и т. д. [2]. Классические исследования Фрейденберга [3] по энзиматическому синтезу лигнина приблизили нас к пониманию процессов его образования в растительной ткани.

Однако, наряду с этими большими успехами химии природного лигнина, работа по изучению строения промышленных лигнинов, значительно измененных по сравнению с природным, по существу только начинается. Наименее изучен гидролизный лигнин, установление строения которого представляет особые трудности в связи с тем, что лигнин во время гидролиза переходит в нерастворимую и химически малоактивную форму. Обычно принято считать, что при действии на древесину крепкими кислотами или высокими температурами происходит по-

ликонденсация молекул лигнина с образованием трехмерной не-растворимой и неплавкой структуры [4], с другой стороны, полагают, что в результате внутренней конденсации в гидролизованном лигнине появляются многоядерные бензольные системы [5]. Обстоятельные химические и физические исследования структурных изменений лигнина в процессе гидролиза древесины по существу отсутствуют.

Авторы полагают, что исследование ИК спектров лигнина окажется полезным при рассмотрении этих проблем.

Диоксан-лигнин, один из наименее измененных препаратов лигнина, поэтому мы его исследовали с тем, чтобы в дальнейшем использовать при изучении превращений лигнина под воздействием кислоты и температуры.

Впервые ИК спектры лигнина описаны в 1948 г. Джонсом [6], который записал спектры лигнинов Классона, Вильштеттера, Браунса, купроксам лигнина и периодатного лигнина. Автором дана характеристика основных полос поглощения. Затем серию работ опубликовал Норд [7], изучавший ИК спектры нативных лигнинов Браунса ряда древесных пород. В этих работах Норд с сотрудниками доказали, что лигнины мягких и твердых пород обладают очень близкими спектрами и следовательно содержат одни и те же функциональные группы, но содержание их в лигнинах мягких и твердых пород различно. Фрейденберг [8] использовал ИК спектры для доказательства сходства синтетического «ДНР» лигнина с лигнином Браунса.

Фукс [9], Хаджи и Новак [10], Александани [11], сопоставляя ИК спектры лигнина, древесины, торфа и углей, стремились показать генетическую связь лигнина с ископаемыми твердыми топливами.

Нами записаны спектры диоксан-лигнина, запрессованного в КВч, в растворе в диоксане, в суспензии в вазелиновом масле и, наконец, в виде пленки.

Ниже в таблице 1 приводятся данные о положении ИК полос поглощения «нативного лигнина» ели по Джонсу [6] и Фрейденбергу [8], белой сосны по Норду [7] и ели сибирской, исследованной авторами.

Сопоставление данных таблицы 1 позволяет сделать вывод о большом сходстве ИК спектров лигнина Браунса и диоксан-лигнина. Имеющиеся отклонения в положении полос скорее обусловлены различиями в методике исследования и разрешающей способности приборов, нежели различиями в химической структуре препаратов.

В отличие всех имеющихся в литературе сведений о присутствии в спектре лигнина одной гидроксильной полосы, нами найдено три полосы.

Первая при  $3619 \text{ см}^{-1}$  очевидно принадлежит свободным

Таблица 1

Положение ИК полос поглощения различных препаратов лигнина

Группировки атомов	По Джонсу пленка $\text{cm}^{-1}$	По Фрейденбергу пленка $\text{cm}^{-1}$	По Норду в минеральном масле $\text{cm}^{-1}$	А В Т О Р Ы				
				Пленка $\text{cm}^{-1}$	в КВг $\text{cm}^{-1}$	в диоксане $\text{cm}^{-1}$	в ваз. масле	
—НО	3350	3571	3448	3619	3619	3610	3602	
				3451				3442
>CH <sub>2</sub>	2900	2941	2941	2922	2935	—	—	
	2830			2844				2770
—CH <sub>3</sub>					2844			
>CH								
>C=O	1730	1667	1710	1730	1731	—	—	
	1663	1639	1667—	1675	1675			1668
бензольное ядро	1598	1587	1605	1607	1607	—	1606	
	1512	1515	1510	1520	1520		1517	
>CH <sub>2</sub>	1465	1449	1449	1468	1473	—	1455	
	1425	1408		1427	1427			
—CH <sub>3</sub>								
>CH деформационные колебания	1380	1333	1370	1362	1362	—	1255	
				1338	1338			
	1260	1260	1262	1279	1280			1294
	1220	1235	1220	1237	1237			1252
	1120	1136	1136	1133	1145			1175
	1075	1099		1002	1090			1104
	1012	1042	1031	1038	1036			1055
	920							
	890							
	870	879		879	868			931
	800	820	820	825	825			877
	760		760	763				825
							796	

гидроксильным группам. Ее малая интенсивность говорит о том, что содержание свободных гидроксидов в молекуле лигнина не велико. Что касается широкой полосы  $3451 \text{ cm}^{-1}$ , расщепляющейся на две полосы  $3442 \text{ cm}^{-1}$  и  $3416 \text{ cm}^{-1}$  при запрессовке в КВг, то она бесспорно принадлежит гидроксильным группам, включенным в водородную связь. Об этом говорит ее смещение в область малых частот на  $150\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ , ее диффузный характер и, наконец, то, что в диоксане она перемещается к коротким волнам, резко суживается и превращается в пик. (Рис. 1, кривые 3, 4). Это же явление наблюдал Джонс [6] и показал, что смещение к большим частотам усиливается параллельно увеличению разбавления. Следует отметить, что по-

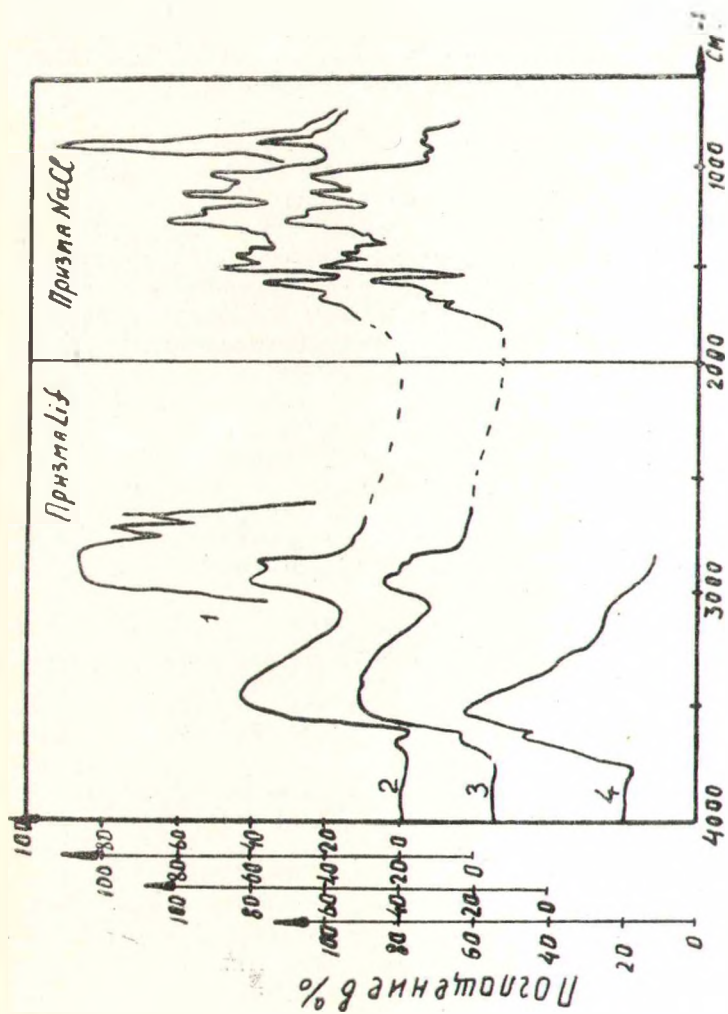


Рис 1 Кривая — 1 Диоксан, толщина слоя 50  $\mu$ , Кривая — 2 Лигнин - пленка, толщина 20  $\mu$ . Кривая — 3 Лигнин в КВг, концентрации 10%, толщина пластинки 40  $\mu$ , Кривая — 4 Лигнин в диоксане, коп центрация 4%, толщина слоя 50  $\mu$ .

лоса  $3619 \text{ см}^{-1}$  в диоксане сильно растет по интенсивности, что убедительно подтверждает ее принадлежность к свободным гидроксильным группам. Зная положение полосы свободных гидроксильных, по величине смещения второй гидроксильной полосы не трудно подсчитать, что энергия водородной связи в лигнине не превышает  $5-6 \text{ ккал}$  [12].

В области  $2900-2800 \text{ см}^{-1}$  найдены три полосы, которые можно приписать алкильным  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $\text{>CH}$  группам. Отнесение полос к колебаниям тех или иных групп в настоящее время было бы малообоснованным.

С большой степенью достоверности можно сказать, что полосы в области  $1470-1340 \text{ см}^{-1}$  обусловлены деформационными колебаниями тех же групп. Полосы  $1730 \text{ см}^{-1}$  и  $1675 \text{ см}^{-1}$  связаны с колебаниями  $\text{CO}$  карбонильной группы. Характер же этой группы (альдегидная, кетонная сложнэфирная) пока установить трудно. Не исключена возможность того, что одна из полос обусловлена присутствием в молекуле лигнина этиленовых двойных связей. Бесспорна принадлежность полос  $1607 \text{ см}^{-1}$  и  $1520 \text{ см}^{-1}$  бензольному кольцу.

Что касается полос в области низких частот от  $1300 \text{ см}^{-1}$  то с нашей точки зрения их идентификация весьма затруднительна и может быть сделана только ориентировочно. Это область, в которой накладываются различного рода колебания многих функциональных групп и скелета молекулы. Некоторые авторы (Фукс [9], Александриани [11]) колебания в области  $900-800 \text{ см}^{-1}$  приписывают конденсированным бензольным ядрам.

Сопоставление спектров диоксан-лигнина, запрессованного в КВч и пленки, полученной испарением диоксанового раствора, показывает некоторые различия (рис. 1, кривые 2, 3). Так в области  $2900-2800 \text{ см}^{-1}$  вместо трех полос обнаружены только две. Полоса  $2870 \text{ см}^{-1}$  исчезает. Полоса  $868 \text{ см}^{-1}$  немного смещается к коротким волнам и становится в несколько раз более интенсивной. Полоса  $825 \text{ см}^{-1}$  почти исчезает. Появляется новая полоса при  $763 \text{ см}^{-1}$ . Джонс [6], исследуя спектр лигниновой пленки, высказал предположение, что полосы в этой области спектра принадлежат диоксану. Фрейденберг [8] оспаривал это мнение на том основании, что у лигниноподобных веществ, также исследованных в виде пленки, осажденной из диоксана, эти полосы отсутствовали и напротив, при получении пленки «ДНР лигнина» из бензола эта полоса сохранялась.

Сравнение спектров диоксана, лигниновой пленки и лигнина в КВч (рис. 1, кривая 1, 2, 3) убедительно говорит о том, что пленка содержит диоксан. Полоса  $868 \text{ см}^{-1}$  действительно присуща лигнину, как справедливо отмечает Фрейденберг, но в пленке она смещена к  $880 \text{ см}^{-1}$  и в несколько раз интенсивнее, чем в КВч. Очень интенсивная полоса  $878 \text{ см}^{-1}$  имеется в

спектре диоксана. Ему же принадлежит и полоса  $763 \text{ см}^{-1}$ , найденная в пленке, как нами, так и Джонсоном. Из рис. 1 хорошо видно, что изменения в спектре лигниновой пленки в области  $2900-2800 \text{ см}^{-1}$  также вызваны присутствием диоксана. Джонс исследовал пленки, удаляя диоксан в вакууме при температуре  $100^\circ\text{C}$ , и все же полоса при этом не изменяла свой вид. Это говорит о том, что в пленке диоксан и лигнин связаны весьма прочно. Каков же характер этой связи, пока трудно сказать.

### Экспериментальная часть

**Приготовление диоксан-лигнина.** Диоксан-лигнин получался по Никитину [13] кипячением опилок ели сибирской с восьмикратным количеством диоксана с добавлением  $0,15\% \text{ HCl}$ . После 24 часов нагревания диоксан отгонялся в вакууме и остаток выливался в воду. Выпавший аморфный осадок лигнина отделялся фильтрованием и для удаления гемецеллюлоз кипятился с подкисленной водой. Затем лигнин растворялся в диоксане и переосаждался в эфир.

После 4 осаждений получен препарат светло-кремового цвета с содержанием  $\text{C}-63,13\%$ ,  $\text{H}-5,98\%$  и  $\text{CH}_3\text{O}-13,9\%$ .

**Приготовление пленки.** 4-процентный раствор лигнина в диоксане тонким слоем выливался на поверхность пластинки из  $\text{NaCl}$  и осторожно испарялся в вакууме. При этом на поверхности пластинки образовывалась прозрачная тонкая пленка лигнина.

**Приготовление препарата лигнина в КВч.** Навеска бромистого камня марки «ХЧ» тщательно растиралась с лигнином в агатовой ступке (содержание лигнина в КВч  $10\%$ ). Затем на  $10$ -тонном прессе запрессовывалась пластинка толщиной  $50-75 \mu$ .

**Приготовление раствора лигнина в диоксане.** Диоксан для спектрографирования очищался по Юрьеву [14]. Затем готовился 4-процентный раствор лигнина в диоксане.

**Инфракрасные спектры поглощения** получены на спектрометре ИКС-14. Область от  $3700 \text{ см}^{-1}$  до  $2600 \text{ см}^{-1}$  с призмой из  $\text{LiF}$ , область от  $1700 \text{ см}^{-1}$  до  $700 \text{ см}^{-1}$  с призмой из  $\text{NaCl}$ .

## Выводы

1. Исследованы ИК спектры диоксан-лигнина в KBr, в виде пленки, в диоксановом растворе и в вазелиновом масле.
2. Найдено, что ИК спектры диоксана-лигнина подобны спектрам лигнина Браунса.
3. В диоксан-лигнине найдена сильная водородная связь и установлено, что часть гидроксильных групп остается свободной.
4. Приведены доказательства в пользу того, что в лигниновой пленке содержатся следы диоксана.

## Литература

1. E. Harris. *Forest Prod. I.*, 5, № 5, 345 [1955].
2. E. Adler. *Ind. a. Eng. Chem.*, 49, № 9, 1377 [1957].
3. Freudenberg K., Heimberger W. *Ber.*, 83, № 6, 519, 522, 525 1950.
4. Шорыгина Н. Н. *Химическая наука и промышленность* 4, № 6, 753, [1959].
5. Чудаков М. И., Сухановский С. Н., Акимов М. П., *ЖПХ*, 32 № 6, 608, [1959].
6. Jones E. I., *Tappi* 32, 30 1949.
7. Kudzin S. F., a. Nord F. F. *I. Am. Chem. Soc.*, 73, 4619, [1959].
8. Freudenberg K., Siebert W., Heimberger W., Kraft R. *Ber.*, 83, 533 1950.
9. Фукс В. *Химия и химическая технология*, № 1, 136 [1957].
10. Hadzi D., Novak A. *Bull. Scient. Conseil. acad. RPFV*, 3, № 2, 42—43 [1956].
11. Alexanian C. *C. r.* 246, № 8, 1192 [1958].
12. Беллами Л. *Инфракрасные спектры молекул*. ИЛ. Москва, 1957., стр. 111.
13. Никитин Н. И., Орлова Н. М. *ЖПХ*. IX, № 12, [1936].
14. Юрьев Ю. К. *Практические работы по органической химии*, стр. 58. Выпуск II. Москва, 1957.