

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ СОСНОВОГО ЛИГНИНА

Н. Ф. КОМШИЛОВ, Н. Г. ДЖУРИНСКАЯ, М. Н. ЛЕТОНМЯКИ

Институт леса Карельского филиала АН СССР

Строение боковых цепей елового лигнина изучалось рядом исследователей. К. Фрейденберг с сотрудниками [13, 17, 21], применив мягкий метод окисления елового лигнина нитробензолом в щелочной среде, нашел, что еловые опилки дают 32—35% продуктов окисления в пересчете на вес лигнина. Главным продуктом оказался ванилин 3,4 (CH₃O) — (HO) — C₆H₃ — CHO, составляющий 20,8 — 24,3% веса лигнина. Кроме ванилина, были найдены гваякол 3,4 (CH₃O) — (HO) — C₆H₄ (около 1%) и группа кислот, таких как ванилиновая 3,4 (CH₃O) — (HO) — C₆H₃ — COOH, уксусная, щавелевая и другие. Выход кислот составил около 10%.

Наличие ванилина в продуктах окисления природного лигнина указывало на присутствие в боковой цепи лигнина гваяциловой группы. Длина этой боковой цепи доказана, главным образом, исследованиями продуктов, получаемых в результате этанолиза древесины. Г. Гибберт с сотрудниками [7, 13, 19] получил из еловой древесной муки 14,2% продуктов этанолиза к весу лигнина. Большую часть этих продуктов (8,5%) составляли фенолы. Из водорастворимых фенолов (их было 5%) выделен этиловый эфир α -оксипропиованилона 3,4 (CH₃O) — (HO) — C₆H₃ — CO — CH (OC₂H₅) — CH₃. Гибберт и его сотрудники [13, 15] осуществили синтез этого вещества, а затем доказали, что этокси-группа возникает в условиях этанолиза [7, 14]. Этим самым было доказано наличие гваяцил-пропановой группы в лигнине, выделенном из еловой древесины.

В то же время В. Лауч [13, 20] высказал гипотезу, что часть лигнина, которая при окислении дает ванилин, должна сначала образовать радикал, подобный *изо*-эвгенолу 3,4 (CH₃O) — (HO) — C₆H₃ — CH = CH — CH₃, а затем ванилин, щавелевую кислоту и остаток ядра лигнина. Гипотеза Лауча нашла подтверждение в работах А. Вачека и К. Кратцля [13, 22]. Изучая окисление модельных веществ (около 30) нитробензолом в щелочной среде, они нашли, что *изо*-эвгенол при окислении дает 89-процентный выход ванилина, феруловая кислота 3,4 (CH₃O) — (HO) — C₆H₃ — CH = CH — COOH 60-процентный выход плюс 10% органических кислот (в том числе 2% щавелевой кислоты). Гваяцил-этил-кетон (пропиогваякон) 3,4 (CH₃O) — (HO) — C₆H₃ — CO — CH₂ — CH₃ дает 11% альдегидов плюс 1% органических кислот, а фенолацетон C₆H₄ — CH₂ — CO — CH₃ в этих же условиях реакции альдегидов не образует и т. д. Таким образом, любое отклонение строения модельного вещества от *изо*-эвгенола приводит к пониженному выходу

альдегидов. Несмотря на это, представляется крайне маловероятным, что боковые цепи природного лигнина имеют строение, отвечающее схеме: $R-O-(CH_3O)-C_6H_3-CH=CH-CH_3$. (1)

Доказано, что природный лигнин имеет большое количество алифатических гидроксильных групп. Б. Д. Богомолов [2, 3] показал, что медноаммиачный лигнин, наиболее близкий к природному, содержал 9,28—10,30% гидроксильных групп (по Верлею), из которых сумма фенольных и энольных групп не превышала 2,06—2,18%, а кислотные группы отсутствовали.

Сопоставляя результаты окисления модельных веществ нитробензолом в щелочной среде [13, 22], окисления природного лигнина в этих же условиях [13, 17, 21] и принимая во внимание данные по содержанию алифатических гидроксильных групп в медноаммиачном лигнине [2, 3], можно с большой степенью вероятности предположить, что в природном лигнине часть боковых цепей построена по схеме:

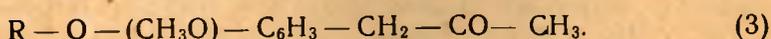


Соединения, построенные по схеме (1), могут возникать как продукты вторичного происхождения.

З. И. Крейцберг [5], Б. Д. Богомолов [2, 3] и другие нашли, что при окислении лигнина нитробензолом ванилин не всегда был главным продуктом окисления. Выход его зависел от метода выделения лигнина. Чем жестче были условия выделения, тем меньше получалось ванилина. Например, сульфатный лигнин давал выход ванилина 2,7% [2, 3], а серноокислотный лигнин Классона — только 1,5% [5].

Определение функциональных групп сульфатного лигнина показало, что в процессе сульфатной варки древесины количество их меняется таким образом, что первоначальное содержание алифатических гидроксильных групп уменьшается, а взамен возникают фенольные и энольные группы. Богомолов [2, 3] нашел, что к концу варки в сульфатном лигнине оказалось 9,47—10,61% гидроксильных групп, из которых сумма фенольных и энольных возросла до 6,54—7,46%. Кроме того, вновь образовалось некоторое количество (1,34—1,89%) кислотных гидроксидов, не учитываемых по Верлею.

В одном из наших предыдущих сообщений [6] была высказана гипотеза о существовании окислительно-восстановительных процессов, идущих в условиях сульфатной варки сосновой древесины. При этом мы предполагали, что существуют условия, при которых молекулы лигнина с боковыми цепями, построенными по схеме (2), переходят в молекулы, боковые цепи которых построены по схеме:



Для доказательства наличия в сульфатном лигнине соединений, построенных по схеме (3), были привлечены методы окисления лигнина хромовой кислотой или марганцовокислым калием. Гибберт с сотрудниками [13, 18] окислили хромовой кислотой некоторое количество модельных веществ типа $R-CH_2-CO-CH_3$, $R-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $R-O-CH_2-CH_3$ и $R-CH=CH-CH_3$ и нашли, что в этих условиях уксусная кислота образуется с 85-процентным выходом. Затем, окислив еловую и кленовую древесину, они получили такое количество уксусной кислоты, которое могло бы образоваться при омылении ацетильных групп, присутствующих в древесине. Если бы природный лигнин имел боковые цепи, соответствующие схеме (2), то окисление тако-

го лигнина не должно сопровождаться образованием уксусной кислоты. Если же лигнин, выделенный химическим путем, видоизменяется так, что образуются боковые цепи, соответствующие схеме (3), то при окислении должно образоваться некоторое количество уксусной кислоты. К. Фрейденберг и Ф. Сонс [13, 16] окислили хромовой кислотой лигнин, выделенный из еловой древесины, и получили в продуктах окисления уксусную кислоту с 6-процентным выходом.

Авторы этой статьи поставили перед собой задачу получить некоторые дополнительные доказательства, что в сосновом лигнине в процессе извлечения его из древесины также протекают окислительно-восстановительные реакции.

Для работы использовались следующие сосновые лигнины: сульфатный, гидролизный, очищенный путем обработки медноаммиачным раствором, и медноаммиачный, полученный из сосновых опилок (табл. 1).

Таблица 1
Характеристика сосновых лигнинов

Лигнины	Элементарный анализ		Количество метоксильных групп	Общее количество гидроксильных групп без третичных спиртовых и кислотных [4]	Количество фенольных и энольных групп [12]	Количество кислотных гидроксильных групп [12]
	С	Н				
	процент от веса лигнина					
Медноаммиачный	63,63	6,72	14,53	11,12	1,57	0,48
— « —	63,93	6,83	14,28	10,16	1,07	нет
Сульфатный	63,22	6,44	12,79	8,96	8,53	1,31
— « —	63,79	6,79	12,50	9,44	9,18	2,31
Гидролизный	60,97	6,24	10,87	11,78	—	—
— « —	61,44	6,18	10,70	11,75	—	—

Анализ этой таблицы показывает, что медноаммиачный лигнин, как это отмечено в литературе [1, 10, 11], менее всего видоизменен. Он содержит максимальное количество исходных метоксильных и алифатических гидроксильных групп и почти не имеет кислотных. Сульфатный лигнин существенно отличается от медноаммиачного. В нем исчезли алифатические гидроксильные группы, появилось большое количество фенольных и энольных гидроксильных групп, а также некоторое количество кислотных.

Табл. 2 показывает, что в результате окисления нитробензолом в щелочной среде природный сосновый лигнин дает большое количество ванилина, а сосновый сульфатный в 5—6 раз меньше при довольно большом количестве других продуктов окисления. Цифровой материал, приведенный в табл. 2, находится в полном соответствии с данными Фрейденберга [13, 17, 21], Крейцберга [5], Богомолова [2, 3] и других

авторов, которые окисляли еловый лигнин в тех же условиях. Данные табл. 1 и 2 подтверждают мысль о глубоком изменении функциональных групп лигнина, происходящем при его выделении из древесины.

Таблица 2

Окисление сосновых лигнинов щелочным раствором нитробензола

Исходные продукты	Количество сухого остатка бензольного экстракта	Количество альдегидов в пересчете на ванилин	Количество продуктов разрушения за вычетом ванилина
	процент от веса лигнина		
Лигнин сульфатный	15,45	4,02	11,43
— « —	16,33	3,72	12,61
— « —	18,92	4,00	14,92
— « —	20,32	3,08	17,24
— « —	23,54	5,11	18,43
Сосновые опилки с содержанием лигнина 26,5%	—	25,33	—
— « —	28,52	19,04	8,48

Наконец, было проведено окисление лигнина перманганатом калия в щелочной среде до полного разрушения лигнина. Образующиеся при этом углекислота и уксусная кислота улавливались отдельно и количественно определялись (табл. 3).

Таблица 3

Окисление сосновых лигнинов марганцовокислым калием в щелочной среде, %

Лигнины	Углекислый газ	C ₁	Летучие кислоты в пересчете на уксусную	C ₂	C ₁ +C ₂
Медноаммиачный	219,15	59,81	2,06	0,82	60,63
— « —	200,15	54,71	2,19	0,88	55,59
Сульфатный	223,81	61,08	4,32	1,73	62,80
— « —	216,87	59,18	4,45	1,78	60,96
Гидролизный	217,91	59,46	5,55	2,22	61,68
— « —	219,21	59,82	3,88	1,55	61,37

При окислении растворимого в метаноле сульфатного соснового лигнина выход уксусной кислоты был равен 4,3—4,5%. Почти с таким же выходом уксусная кислота получалась при окислении очищенного соснового гидролизного лигнина. Значительно меньше ее было при окислении лигнина, выделенного из сосновой древесины медноаммиачным способом.

Таким образом, результаты проделанной нами работы дают основания предполагать, что боковые цепи в молекулах соснового лигнина, как природного, так и видоизмененного, при выделении из древесины имеют строение, аналогичное строению соответствующих еловых лигнинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика использованных в работе лигнинов дана в табл. 1.

Сульфатный лигнин, полученный с Сегежского комбината, растворялся в 10-процентном растворе щелочи, осаждался 12-процентной соляной кислотой и обрабатывался диэтиловым эфиром и метанолом. Растворимая в метаноле часть вновь обрабатывалась щелочью и осаждалась кислотой.

Окисление лигнина нитробензолом

Окислению нитробензолом в щелочной среде были подвергнуты сульфатный лигнин, растворимый в метаноле, и древесные опилки. Окисление проводилось по описанному в литературе способу [5, 17, 21].

После отгонки нитробензола с водяным паром реакционная смесь подкислялась разбавленной серной кислотой до рН-6 (по индикатору метиловому красному), чтобы при последующей экстракции бензолом кислоты типа уксусной не переходили в бензольный слой. Далее реакционная смесь экстрагировалась бензолом, бензол отгонялся сначала на водяной бане, а потом в вакууме. Образующийся при этом сухой остаток взвешивался.

Для определения количества альдегидов и кетонов (в пересчете на ванилин), полученных в результате окисления лигнина, использовался метод оксимирования, разработанный Л. Н. Петровой и Е. Н. Новиковой [8, 9]. К сухому остатку после отгонки бензола приливалось 10 мл 0,5 N раствора солянокислого гидросиламина в 60-процентном этаноле, и соляная кислота, освобождающаяся в результате реакции, титровалась 0,5 N спиртовым раствором едкого кали по индикатору бромфенолу синему (рН 3,0—4,1).

Поскольку спиртовой раствор альдегидов и солянокислого гидросиламина был окрашенным, производить прямое титрование оказалось невозможным; пришлось прибегнуть к титрованию по индикаторной бумаге с каплей на вынос. На полоску фильтровальной бумаги, смоченную 0,025 N серной кислотой, из пипетки наносилось несколько капель раствора индикатора бромфенола синего, после чего полоска слегка подсушивалась. Конец титрования определялся по образованию отчетливого ободка голубого цвета от капли титруемого раствора. Специально проведенное титрование чистого ванилина показало, что метод титрования с каплей на вынос дает вполне удовлетворительную точность ($\pm 2\%$ от общего количества ванилина). Холостое титрование раствора солянокислого гидросиламина показало необходимость введения небольшой поправки (0,15 мл 0,5 N спиртового раствора едкой щелочи на 10 мл 0,5 N раствора солянокислого гидросиламина).

Окисление лигнина перманганатом калия

Лигнин окислялся щелочным раствором перманганата калия в течение 20 ч при комнатной температуре. Получающиеся при этом углекислый газ и летучие кислоты улавливались отдельно и количественно определялись. Анализ кальциевых и серебряных солей летучих кислот показал, что летучие продукты окисления, перегоняющиеся с водяным паром представляют собой уксусную кислоту (табл. 4). Специальными опытами было установлено, что в условиях окисления лигнина уксусная кислота не разрушается (табл. 5).

Окисление лигнина проводилось в колбе Вюрца емкостью 80 мл с отводной трубкой, припаянной точно под прямым углом. Соотношения реагентов: на навеску лигнина 0,1 г потребовалось 1,2 г перманганата калия, 0,5 мл 50-процентного раствора едкого кали и 2 мл 50-процентной фосфорной кислоты. Во всех опытах применялась дистиллированная вода, освобожденная от углекислоты длительным кипячением, которое проводилось до тех пор, пока исходный объем не уменьшался на одну треть.

В колбу Вюрца помещалась навеска лигнина (0,1—0,4 г), соответствующее количество перманганата калия, 50-процентного раствора едкой щелочи и 40 мл воды, освобожденной от углекислоты, после чего колба герметически закрывалась и стояла 20 ч при комнатной температуре. Далее она соединялась через пароуловитель (U-образный, с шариком) и хлоркальциевую трубку с кали-аппаратом. В колбу постепенно добавлялась фосфорная кислота, а для вытеснения углекислого газа из газометра осторожно подавался сухой воздух, освобожденный от углекислоты (для полного вытеснения углекислого газа достаточно двух часов). Затем при продолжающемся пропускании сухого воздуха реакционная смесь в течение часа нагревалась при температуре 95—105° на бане из сплава Вуда (при этом наблюдалось дополнительное интенсивное выделение пузырьков углекислого газа) и осторожно переносилась в круглодонную колбу; туда же добавлялся конденсат из пароуловителя. Для споласкивания применялась дистиллированная вода, освобожденная от углекислоты.

Следует заметить, что перед отгонкой летучих продуктов вся необходимая, тщательно вымытая посуда некоторое время пропаривалась. Перед пропариванием и отгонкой летучих продуктов парообразователь в течение часа работал вхолостую, чтобы освободить содержащуюся в нем воду от углекислого газа.

Образующийся при отгонке летучих кислот дистиллят (1л)¹ собирался в колбу под пробкой, снабженной трубкой с натронной известью, и титровался из микробюретки 0,1 N раствором едкого кали. При определении количества летучих кислот из общего числа миллилитров 0,1 N едкой щелочи, пошедших на титрование 1 л дистиллята, вычиталась холостая проба, установленная специальными опытами (табл. 6).

¹ Как показали специальные опыты, собирать больше 1 л дистиллята нецелесообразно.

Таблица 4

Анализ солей из летучих кислот, полученных в результате окисления лигнина

Найдено, %		Вычислено %	
окиси кальция в соли кальция	серебра в соли серебра	окиси кальция для уксусно-кальциевой соли	серебра для серебряной соли уксусной кислоты
34,38	65,78	35,05	64,62
35,71	69,37	—	—

Таблица 5

Результаты обработки уксусной кислоты перманганатом калия в щелочной среде

Навеска уксусной кислоты, взята для окисления, г	Количество 0,1 N едкого кали, который пошел на титрование 1 л дистиллята (без вычета холостой пробы), мл	Количество уксусной кислоты после окисления, найденное в дистилляте, г
0,0902	16,6	0,0919
0,0835	15,45	0,0848
0,0136	4,09	0,0149

Таблица 6

Холостая проба к опытам окисления лигнина

магранжевокислого калия, части к навеске	Количество			
	воды без углекислоты	50-процентного едкого кали	фосфорной кислоты	0,1 N едкого кали, который пошел на титрование 1 л дистиллята
2	50	2	6	1,63
1	40	0,5	1	1,57
	мл			
	Среднее 1,60			

ВЫВОДЫ

1. Приведенный в статье материал дает основание предполагать, что боковые цепи соснового и елового лигнинов построены аналогично.
2. Показано, что во время сульфатной варки сосновой древесины боковые цепи лигнина изменяются за счет окислительно-восстановительных

процессов. Представляется вероятным, что при этом большая часть их приобретает следующее строение:



ЛИТЕРАТУРА

1. Архипов М. И. О растворимости гидроокиси меди в водном растворе аммиака. «Журн. прикл. химии», 1948, т. 21, вып. 3, стр. 235.
2. Богомолов Б. Д. Некоторые вопросы химизма сульфатной варки целлюлозы. «Тр. Ленингр. лесотехн. академии», т. 75, 1956, стр. 173.
3. Богомолов Б. Д. К вопросу о теоретических основах натронной и сульфатной варок целлюлозы. «Тр. Архангельск. лесотехн. ин-та», т. 17, 1957, стр. 172.
4. Киселев В. С. Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ. М.-Л., Госхимиздат, 1948, стр. 58.
5. Крейцберг З. И. Окисление различными способами лигнина природного и выделенного. «Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР», т. 8, 1955, стр. 55.
6. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф. Состав черных щелоков и процесс растворения лигнина. «Изв. Карел. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 2, стр. 158.
7. Никитин Н. И. Химия древесины. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 297.
8. Новикова Е. Н., Петрова Л. Н. Количественное определение кетонов методом оксимирования. «Журн. прикл. химии», 1950, т. 23, вып. 12, стр. 1336.
9. Петрова Л. Н., Новикова Е. Н. Количественное определение кетонов методом оксимирования. «Журн. прикл. химии», 1956, т. 29, вып. 5, стр. 783.
10. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников. М.-Л., Госхимиздат, 1953, стр. 569.
11. Семечкина А. Ф., Шорыгина Н. Н. Исследование лигнина шелухи семян хлопчатника. «Журн. общ. химии», 1958, т. 28, вып. 1, стр. 119.
12. Сысков К. И., Кухаренко Т. А. Определение конститутивных групп в углях сорбционным способом. «Заводская лаборатория», 1947, т. 13, № 1, стр. 25.
13. Brauns F. E. The Chemistry of Lignin. New-York, 1952, 259, 467, 552.
14. Cramer A. B., Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2394.
15. Cramer A. B., Hunter J. M. and Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 509.
16. Freudenberg K. und Sohns F. Ber., 1933, 66, 262.
17. Freudenberg K., Lautsch W. und Engler K. Ber., 1940, 73, 167.
18. Mc. Gregor W. S., Ewans T. H. and Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 41.
19. Hewson W. B., Mc. Carthy L. J. and Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 3045.
20. Lautsch W., Cellulosechem, 1941, 19, 69.
21. Lautsch W., Plankenhorn E. und Klink F. Z. angew. Chem., 1940, 53, 450.
22. Wacek A., Kratzl K. Österr. Chem. Ztg., 1947, 48, 36.