

деленном объеме воды или слабой (0,05 М) щелочи, и в нем определено содержание лигнина и углеводов, как в случае азотнокислотных концентратов. Полярографические исследования осуществлены на полярографе ПУ-1 в переменном-токовом режиме ТАСТ с предварительной продувкой гелием. В качестве фона использован 0,05 М водный гидроксид натрия. Индикаторным электродом служила ртутная капля (время жизни 7 с, время задержки 1,1 с), электродом сравнения — хлорсеребряный электрод. Для количественных определений использован метод калибровочных линий или метод добавок [1, 5].

### Выводы

1. При упаривании азотнокислотных растворов, образующихся на первой стадии делигнификации древесины, получены кислые концентраты, содержащие измененные лигнины и углеводы, а также остаточную азотную кислоту.

2. В процессе концентрирования до 25 % азотной кислоты расходуется на вторичные реакции с лигнинными и углеводными компонентами.

3. На промежуточных стадиях концентрирования азотнокислотного щелока выделено от 4,4 до 23,4 % щавелевой кислоты в расчете на растворенный лигнин.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горбунова О. Ф., Асютченко Л. В., Богомолов Б. Д. Полярографическое определение цианид-ионов // Лесн. журн.—1992.— № 6.— С. 118—122.— (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Горбунова О. Ф., Боголицина Г. М., Коробова Е. Н. Исследование нитролигнинов // Лесн. журн.—1990.— № 6.— С. 99—103.— (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Горбунова О. Ф., Боголицина Г. М., Кочергина Г. Г. О делигнификации с азотной кислотой // Лесн. журн.—1991.— № 3.— С. 89—95.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Горбунова О. Ф., Богомолов Б. Д. О полярографических волнах лигнина на фоне гидроксида лития // Лесн. журн.—1973.— № 3.— С. 114—118.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Горбунова О. Ф., Крылова И. И. Определение фурфурола в сточных водах целлюлозных и гидролизных заводов // Безотходные технологические процессы химической переработки древесины и охрана окружающей среды: Тез. докл.—Рига, 1981.— С. 163—166. [6]. Изучение изменений химических и физико-химических свойств лигнинных и нелигнинных компонентов при делигнификации лиственной и хвойной древесины с использованием кислых и основных реагентов в процессе разработок экологически безопасного способа получения целлюлозы: Отчет НИР АЛТИ; Руководитель Б. Д. Богомолов.— № ГР 01.9.2.0001819.— Архангельск, 1991.— 72 с. [7]. Пивоварова В. А., Богомолов Б. Д. Количественное определение углеводов в лигноуглеводных комплексах антроновым методом // Химия древесины.—1977.— № 2.— С. 45—47. [8]. Химия углеводов / И. Н. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев и др.— М.: Химия, 1967.— 671 с.

Поступила 7 апреля 1993 г.

УДК 543.422.5 : 547.922.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ДИОКСАНЛИГНИНА ЕЛИ ПРИ ДЕЙСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И БОРГИДРИДА НАТРИЯ

Л. В. КАНИЦКАЯ, А. Н. ЗАКАЗОВ, О. А. РОССИНСКИЙ,  
А. В. РОХИН, В. А. БАБКИН

Иркутский институт органической химии СО РАН  
Иркутский государственный университет

Важнейшей тенденцией развития целлюлозно-бумажной промышленности в последние годы является рост производства полуфабрикатов высокого выхода. Одна из основных проблем на пути использования

таких полуфабрикатов для производства высококачественных видов бумаги — отсутствие эффективных и экономичных способов неделигнифицирующей отбели. Природа хромофорных групп компонентов древесины еще недостаточно ясна. Однако известно, что лигнин ответственен за 80...95 % специфического поглощения в видимой области [9, 11].

Основные выводы о механизмах восстановительного и окислительного обесцвечивания получены на основании экспериментов с модельными соединениями лигнина [1, 2, 5, 10]. Поэтому интерпретировать результаты отбели древесной массы следует осторожно. Детальное исследование изменений структуры лигнина при окислительном и восстановительном воздействии затруднено исключительной сложностью этого природного полимера. Успехи в изучении процессов отбели могут быть достигнуты с развитием исследований природы лигнина и его хромофорной системы с привлечением комплекса высокоинформативных физико-химических методов анализа.

В данной работе для выяснения основных изменений структуры лигнина при действии на него окисляющих и восстанавливающих реагентов использованы методы УФ-, ЯМР<sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-спектроскопии. В качестве отбеливающих реагентов выбраны распространенные в промышленности пероксид водорода и боргидрид натрия. Объект исследования — лигнин ели, полученный ацидолизом из древесной массы. Считается, что этот метод позволяет выделить лигнин наиболее полно и наименее видоизмененным [7].

Препараты лигнина готовили из свеженарубленной щепы ели. Размол щепы производили на дисковой мельнице VN-7 при атмосферном давлении, удаление смолистых веществ из древесной муки — экстракцией этилацетатом в аппарате Сокслета в течение 8 ч. Прозэкстрагированные опилки сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 10 ч.

Диоксанлигнин ели выделяли по методу Пеппера [5]. Выход лигнина составил 5 % от древесной массы.

Отбелку диоксанлигнина ели осуществляли пероксидом водорода и боргидридом натрия. Выбор оптимальных условий отбели контролировали с помощью спектрофотометра СФ-26 по поглощению при длине волны  $\lambda = 340$  нм. Условия пероксидной отбели: расход  $H_2O_2$  10 %, силиката натрия — 10,5 %, щелочи — 0,5 %; начальное значение pH 10,5, конечное — 8,0...8,5; температура 70 °С; продолжительность 1 ч. Условия отбели боргидридом натрия: расход  $NaBH_4$  10 %; pH 10,5; температура 60 °С; продолжительность 1 ч.

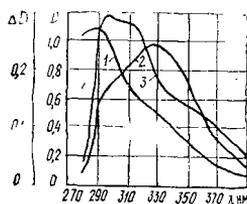
Для испытаний взяты следующие образцы: 1 — диоксанлигнин ели; 2 — диоксанлигнин ели, обработанный  $H_2O_2$ ; 3 — диоксанлигнин ели, обработанный  $NaBH_4$ . Элементный состав образцов 1, 2 и 3 соответственно: С — 63,46, Н — 6,31, О — 30,23 % масс.; С — 65,40, Н — 6,95, О — 27,65 % масс.; С — 63,09, Н — 7,26, О — 27,60 % масс. Для получения информации об изменении спектрального состава препаратов лигнина использовали спектрофотометр «Spesord-40M». В качестве растворителя применяли смесь диоксан — вода в соотношении 9 : 1. Концентрация растворов препаратов лигнина составляла 0,025 мг/мл.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C образцов 1—3 регистрировали на спектрометре «Bruker WP-200SY» на рабочей частоте 200,1 (<sup>1</sup>H) и 50,3 МГц (<sup>13</sup>C) в импульсном режиме с использованием квадратурного детектирования. Ширина спектра ЯМР <sup>1</sup>H для растворов в дейтерохлороформе ( $CDCl_3$ ) и гексаметилфосфортриамиде- $d_{18}$  (ГМП) составляла соответственно 3000 и 10 000 Гц. Ширина спектра ЯМР <sup>13</sup>C — 20 000 Гц. Рабочий объем памяти компьютера — 16 К; релаксационная задержка — 4,0 (<sup>1</sup>H) и 2,5 с (<sup>13</sup>C). Число проходов — 128 (<sup>1</sup>H) и 6000...10 000 (<sup>13</sup>C).

Подспектры первичных, третичных и вторичных, четвертичных атомов углерода получены по методу спинового эха с мультиплетной расфазировкой (модифицированные АТР — Attached Proton Test; GASPE — Gated Spin Echo; CSE — Conventional Spin Echo) ( $\tau = 160$  Гц) [6]. Во всех экспериментах  $^{13}\text{C}$  шумовая развязка от протонов выключалась во время релаксационной задержки. Ширина импульса —  $90^\circ$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). Для регистрации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  использовали 10...20 %-е растворы лигнинов в диметилсульфоксиде- $d_6$  (ДМСО) и в качестве релаксанта триацетилацетонат хрома концентрацией 0,02 М. Химические сдвиги измерены относительно триметилсилана (ТМС).

Определение основных изменений изменений хромофорного состава окисленных и восстановленных препаратов диоксанлигнина производили по разностным спектрам методом УФ-спектроскопии (рис. 1). Известно [2, 5], что боргидрид натрия является селективным восстановителем карбонильных групп лигнина, а пероксид водорода взаимодействует с сопряженными с бензольным кольцом олефинами,  $\alpha$ - и  $\beta$ -ненасыщенными альдегидами,  $\alpha$ - и  $\beta$ -кетонами.

Рис. 1. УФ-спектр диоксанлигнина ели (1) и разностные спектры исходного и отбеленных препаратов диоксанлигнина пероксидом водорода (2) и боргидридом натрия (3)



При выбранных нами условиях эксперимента обработка диоксанлигнина боргидридом натрия в области 296 нм приводит к снижению поглощения на 27 %, а в области 317 нм — на 41 %. Обработка лигнина пероксидом водорода в области 294 нм сопровождается снижением поглощения на 16 %, а в области 330 нм — на 48 %.

Однозначная качественная или количественная интерпретация полученных данных невозможна в связи с тем, что в каждом из указанных диапазонов УФ-спектра происходит поглощение структурными фрагментами лигнина с различным коэффициентом экстинкции.

Для выяснения основных изменений структуры диоксанлигнина ели при воздействии пероксида водорода и боргидрида натрия использовали количественные спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

На рис. 2 приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  исследованных лигнинов, зарегистрированные в растворе ГМП. Основываясь на известных значениях химических сдвигов (ХС) атомов водорода фенольных ОН-групп неэтерифицированных фрагментов лигнина, растворенного в ГМП [8], можно сделать вывод, что окисление лигнина пероксидом водорода приводит к образованию неэтерифицированных ароматических фрагментов. На это указывают узкие резонансные сигналы  $^1\text{H}$  фенольных ОН-групп с ХС: 12,49; 12,24; 11,99; 10,55 м.д. (рис. 2, а, б). Сигналы в данном диапазоне спектра свидетельствуют об образовании неэтерифицированных гваяцильных звеньев с  $\alpha$ -С=О-группой [8]. Это может являться как следствием разрыва арил-алкильных простых эфирных связей в фрагментах с  $\alpha$ -С=О-группой, так и окислением боковой цепи неэтерифицированного фрагмента в  $\alpha$ -положении.

При восстановлении боргидридом натрия в спектре макромолекулы лигнина полностью исчезают сильно уширенные резонансные линии в области 13...11 м.д., принадлежащие резонансу атомов водорода СООН-групп и частично резонансные сигналы фенольных ОН-групп, например, 12,63; 12,47, 10,74, 10,55, 10,37, 10,25, 10,04 м.д. (рис. 2, а, б).

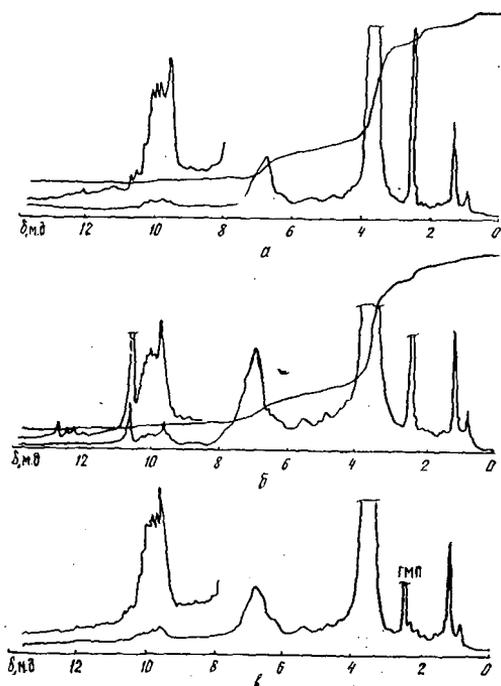


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  диоксанлигнина ели (а), то же, обработанного пероксидом водорода (б) и боргидридом натрия (в)

В несколько раз уменьшается концентрация альдегидных групп (табл. 1). Более детальную информацию о структуре модифицированного диоксанлигнина ели можно получить на основании анализа количественных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . На рис. 3, 4 приведены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов лигнина 1 и 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  лигнина 3 в общем виде подобны спектру лигнина 2. Распределение атомов углерода по структурным фрагментам в расчете на одно ароматическое кольцо представлено в табл. 2. Расчет числа фрагментов, связей и функциональных групп производили по схемам, предложенным в работах [3, 4].

Таблица 1

Фрагмент лигнина	Распределение, доля, атомов водорода по структурным фрагментам лигнина*			Диапазон спектра, м. д., относительно ТМС; отнесение
	1	2	3	
$\text{H}_{\text{COOH}}$	0,005	0,006	0,000	13,0... 11,0; атом Н COOH-групп
$\text{H}_{\text{OH фен}}$	0,049	0,053	0,041	12,6... 8,5; атом Н фенольных групп
$\text{H}_{\text{CON}}$	0,007	0,006	0,001	9,9... 9,4; атом Н альдегидных групп
$\text{H}_{\text{ар}}$	0,255	0,244	0,276	8,5... 6,3; атом Н ароматических колец
$\text{H}_{\text{ал}}$	0,691	0,696	0,683	6,3... 0,5; атом Н боковых цепей и ОСН <sub>3</sub> -групп

\* Относительная ошибка 4 %.

Таблица 2

Функциональная группа, фрагмент	Число функциональных групп, фрагментов, приходящееся на одно ароматическое кольцо в лигнине*			Диапазон спектра, м. д., относительно ТМС; отнесение
	1	2	3	
C=O	0,094	0,097	0,051	210...195; C=O кетонные
CHO	0,052	0,047	0,010	198...185; CHO альдегидные
COOR	0,063	0,024	0,132	181...163; COO сложноэфирные
COOH	0,062	0,079	0,000	180...163; COOH карбоновых кислот
C <sub>ар</sub> —O	2,087	2,059	2,155	162...140; 134; C—4 H; C—3, 5 S; C—3, 4 G; C—4 S;
C <sub>ар</sub>	1,447	1,390	1,403	140...117; C—1 H, G, S и в связях β—1, β—5, β—2, 5—5
CH <sub>ар</sub> <sup>o</sup> :				
1	0,619	0,679	0,620	117...114; C—5 G; C—3, 5 H
2	0,912	0,857	0,874	114...110; C—2 G
3	0,105	0,156	0,081	109...103; C—2, 6 S
CH <sub>олеф</sub>	0,220	0,167	0,260	154...120; CH=CH
CHO	1,052	1,149	1,179	89...65; C <sub>β</sub> (β—0—4); C <sub>α</sub> фенилкумаран, пинорезинол; C <sub>α</sub> (β—0—4)
CH <sub>2</sub> O	0,761	0,918	0,798	74...58; C <sub>γ</sub> пинорезинол, C <sub>β</sub> (β—1); C <sub>γ</sub> фенилкумаран, C <sub>γ</sub> (β—0—4)
CH <sub>3</sub> O	1,045	1,097	1,032	56; OCH <sub>3</sub> -группы
CH <sub>ф. к. п. р</sub>	0,167	0,209	0,163	53...51; CH <sub>β</sub> фенилкумаран, пинорезинол

\* Относительная ошибка 6 %.

Прежде чем приступить к анализу спектров исследуемых лигнинов, считаем необходимым отметить, что структура диоксанлигнина ели весьма существенно отличается от структуры лигнина механического размола ели [13], которая считается наиболее близкой к нативной. Основные отличия состоят в том, что в диоксанлигнине ели в 2 раза больше неэтерифицированных ароматических фрагментов, на 12 % выше степень конденсированности препарата, ниже содержание кетонных карбонильных групп в 3,5, альдегидных — в 1,8, сложноэфирных — в 3,6 раза. Кроме того, в диоксанлигнине ели содержится большое количество неокисленных алифатических фрагментов (табл. 2) [4].

Количественные подспектры ЯМР <sup>13</sup>C диоксанлигнина ели (рис. 1, в) позволили идентифицировать фрагмент кониферилового альдегида по резонансным сигналам с ХС <sup>13</sup>C, равным 127,7, 153,8 и 194,4 м.д. и принадлежащим соответственно C<sub>α</sub>-, C<sub>β</sub>-, и C<sub>γ</sub>-атомам кониферилового альдегида [14]. Концентрация кониферилового альдегида, рассчитанная из долей атомов углерода C<sub>β</sub> и C<sub>γ</sub> и данных элементного анализа, составляет (3,5 ± 0,4) % масс., или 3 структуры кониферилового альдегида в расчете на 100 ароматических колец. Остальные олефиновые фрагменты могут принадлежать структурам типа кониферилового спирта или Ag—CH=CH—O—Ag, Ag—CH=CH—CH. Химические сдвиги <sup>13</sup>C C<sub>α</sub>- и C<sub>β</sub>-атомов находятся соответственно в областях 147...141 м.д. и 132...122 м.д. [13] (рис. 3, в). Подобных структур в расчете на 100 ароматических колец всего 8—9. Химические сдвиги <sup>13</sup>C C=O-групп хинойдных и хинонметидных структур расположены в диапазоне 187...179 м.д., их сигналы не перекрываются с резонансными сигналами

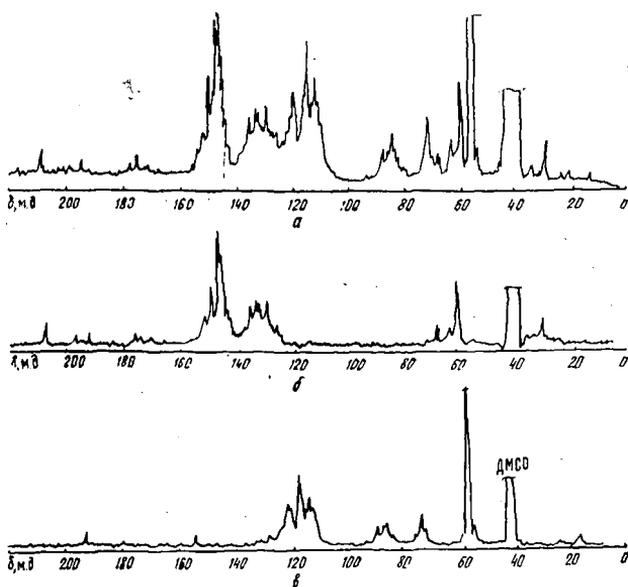


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  диоксанлигнина ели (а); подспектр вторичных и четвертичных (б); первичных и третичных (в) атомов углерода

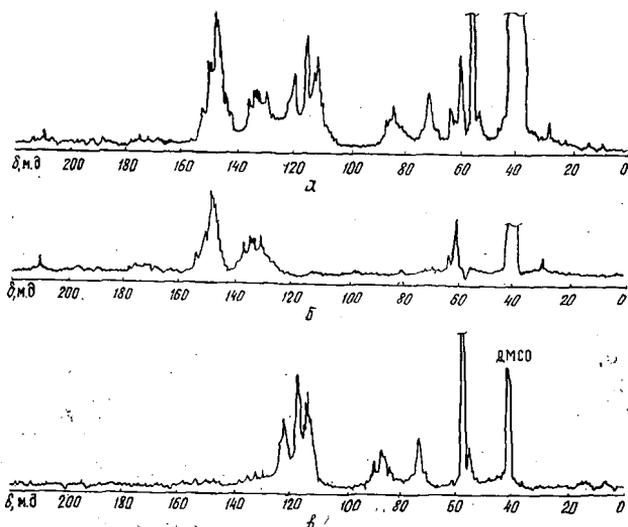


Рис. 4. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  диоксанлигнина ели, обработанного пероксидом водорода (а); подспектры вторичных и четвертичных (б), первичных и третичных (в) атомов углерода

других структур лигнина, имеющих  $\text{C}=\text{O}$ -группу [12]. Диоксанлигнин ели не имеет отчетливых сигналов в этой области спектра, хотя интегральная интенсивность в данном диапазоне не равняется нулю. Однако корректная оценка содержания хиноидных и хинонметидных структур по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  затруднена из-за их низкой концентрации в лигнине.

Анализ подспектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  лигнинов 2, 3 (рис. 4, в) показал, что как при окислительном, так и при восстановительном воздействии

Таблица 3

Показатели	Значения показателей для лигнина		
	1	2	3
Степень ароматичности лигнина (доля атомов углерода ароматических колец)	0,572	0,574	0,590
Число атомов углерода боковых цепей (без ОСН <sub>3</sub> )	3,465	3,547	3,141
Число связей $\beta-5$ , $\beta-1$ , $5-5$	0,447	0,390	0,403

на диоксанлигнин ели структура кониферилового альдегида разрушается. При этом остальные структуры, содержащие олефиновые фрагменты, не затрагиваются. Это подтверждают результаты экспериментов по окислению пероксидом водорода соединений, моделирующих структурные фрагменты лигнина [14], которые показывают, что такие соединения, как изоэвгенол, 3, 4-диметоксипропенилбензол и др., не подвергаются воздействию щелочного раствора пероксида водорода. Исключение составляет лишь конифериловый альдегид.

При воздействии пероксида водорода на диоксанлигнин ели в его макромолекуле снижается содержание карбонильных групп альдегидов (на 5 %) и сложноэфирных групп (в 2,6 раза), увеличивается число СООН-групп (в 1,2 раза). Число кетонных карбонильных групп не меняется. Степень конденсированности диоксанлигнина ели при действии пероксида водорода снижается на 5,7 %, следовательно, происходит разрыв  $\beta-1$ ,  $\beta-5$ ,  $5-5$  и др. связей (табл. 2, 3). Поскольку число  $C=O$ -групп остается неизменным, можно предположить, что увеличение числа неэтерифицированных фрагментов с  $\alpha-C=O$ -группой является следствием разрыва арил-алкильных эфирных связей. Следовательно, щелочной пероксид водорода может вступать в реакцию с этерифицированными фрагментами лигнина, содержащими  $\alpha-C=O$ -группу. Это противоречит результатам экспериментов с модельными соединениями [14], где показано, что соединения, содержащие карбонильную группу в  $\alpha$ -положении боковой цепи, вступают в реакцию лишь в том случае, когда имеется свободная гидроксильная группа в  $n$ -положении к боковой цепи.

Отбелка диоксанлигнина ели боргидридом натрия приводит к снижению числа карбонильных групп кетонов в 2, альдегидов — в 5 раз и увеличению сложноэфирных групп в 2 раза (табл. 2).

Доля атомов углерода ароматических колец препаратов, число метоксильных групп, пинорезинольных и фенилкумарановых структур ни при окислительном, ни при восстановительном процессах существенно не меняются (табл. 2, 3).

Таким образом, процесс окислительной отбелки лигнина сопровождается увеличением содержания неэтерифицированных ароматических фрагментов с  $\alpha$ -СО-группой. В процессе взаимодействия лигнина ели с боргидридом натрия наибольшие изменения претерпевают структуры, имеющие в своем составе карбонильную группу. Их число уменьшается в 2,4 раза, снижается и содержание неэтерифицированных ароматических фрагментов. В обоих случаях разрушается структура кониферилового альдегида и уменьшается степень конденсированности лигнина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина.— М.: Наука, 1973.— 296 с. [2]. Грушников О. П., Шорыгина Н. Н. Взаимодействие лигнина с перекисью водорода // Химия древесины.— 1972.— № 12.—