

**ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЛИГНИНА,  
ПОЛУЧЕННОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИЕЙ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ  
И ЛИСТВЕННИЦЫ В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

**С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов, О.В. Яценкова,  
Н.М. Иванченко, Б.Н. Кузнецов<sup>1</sup>**

*Методами элементного анализа, ИКС с Фурье преобразованием, ЯМР  $H^1$  и  $C^{13}$  выполнены исследования растворенного низкомолекулярного лигнина, образующегося при делигнификации древесины березы и лиственницы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» в присутствии 2 %-го сернокислотного катализатора.*

**Введение**

Новые подходы в создании экологически безопасных процессов получения волокнистых продуктов, химически чистой целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы связаны с использованием метода окислительной делигнификации древесины в среде уксусной кислоты в присутствии добавок пероксида водорода [1-5]. В предшествующих работах авторов был изучен состав твердых волокнистых продуктов, образующихся при делигнификации опилок лиственных и хвойных пород деревьев в указанной среде в присутствии сернокислотного катализатора [3-5].

В данной работе выполнено физико-химическое исследование растворенного низкомолекулярного лигнина процесса уксуснокислотной каталитической делигнификации древесины березы и лиственницы.

**Методика эксперимента**

В качестве исходного сырья использовались опилки древесины березы и лиственницы (фракция 2-5 мм). Химический состав используемых пород древесины представлен в табл. 1.

Таблица 1

**Содержание основных компонентов в исследуемых породах древесины**

| Порода древесины   | Состав, % от массы а.с.древесины |        |                                  |                        |
|--|----------------------------------|--------|----------------------------------|------------------------|
|  | Целлюлоза                        | Лигнин | Гемицеллюлозы и урсонные кислоты | Экстрактивные вещества |
| Береза повислая<br>( <i>Betula pendula</i> Roth.)        | 41,3                             | 19,9   | 30,3                             | 8,5                    |
| Лиственница сибирская<br>( <i>Larix sibirica</i> Ledeb.) | 34,5                             | 25,5   | 27,0                             | 13,0                   |

Раствор для делигнификации древесных опилок готовили из смеси уксусной кислоты, пероксида водорода и воды. Концентрация  $H_2O_2$  в растворе составляла 6,4 % мас., а  $CH_3COOH$  - 23,6 % мас.

Процесс делигнификации осуществляли в реакторе из нержавеющей стали объемом 200 см<sup>3</sup> при температуре 130 °С, гидромодуле 10 и продолжительности 2 часа.

После делигнификации полученный целлюлозный продукт отделялся от щелока на вакуумном фильтре. Щелок подвергался регенерации на роторном испарителе под давлением 190-200 мм ртутного столба. Регенерированный прозрачный дистиллят возвращался в процесс делигнификации, а из кубового остатка высаждался низкомолекулярный лигнин путем разбавления водой.

ИК-спектры были сняты на спектрометре ИК-Фурье (Vector 22) в области длин волн 400 – 4000 см<sup>-1</sup>. Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS/YR (версия 2.2). Образцы для съемки готовились в виде таблеток в матрице KBr.

Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  образцов лигнина регистрировались на спектрометре Bruker DPX. Элементный анализ выполнен на анализаторе Flash EA-1112.

**Результаты и обсуждение**

Изучены условия высаждения растворенного лигнина путем разбавления водой концентрированных отработанных щелоков каталитической делигнификации древесины березы и лиственницы смесью  $H_2O_2/CH_3COOH$ .

При подборе режимов его выделения варьировалась степень концентрирования щелоков от 60 до 90 %, гидромодуль высаждения лигнина от 10 до 50 и кратность высаждения лигнина - от 1 до 3.

<sup>1</sup> © С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, Красноярский государственный университет; С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, Н.М. Иванченко, Б.Н. Кузнецов, Институт химии и химической технологии СО РАН, 2006.

Выделенный лигнин представляет собой порошок светло-коричневого цвета, который получается в количестве 9-9,5 % от массы а.с. древесины. Элементный состав лигнина из древесины березы (% мас.): С – 55,39, Н – 5,09, из древесины лиственницы (% мас.): С – 46,58, Н – 3,79.

На рис. 1 и 2 приведены ИК-спектры лигнинов, выделенных из древесины березы и лиственницы смесью  $H_2O_2/CH_3COOH$ .

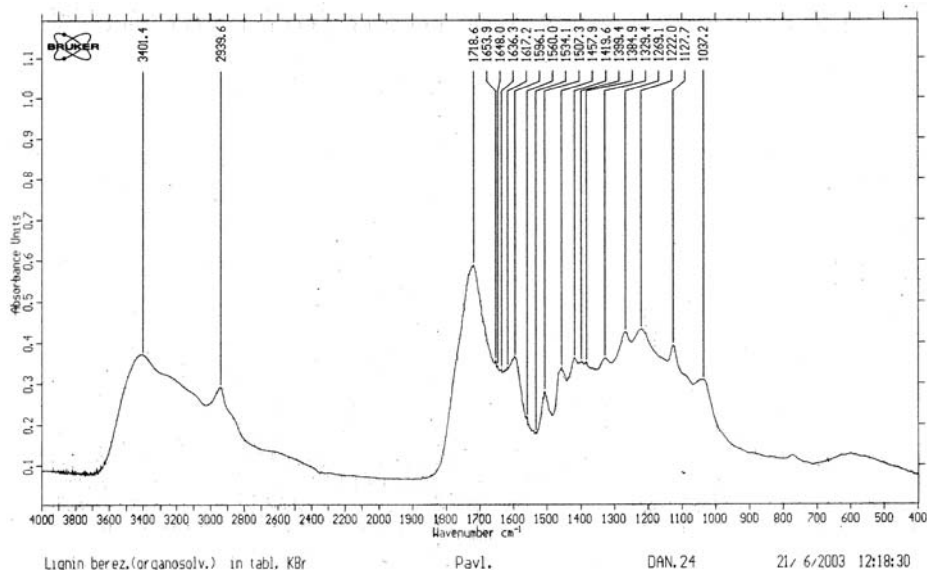


Рис. 1. ИК-спектр лигнина из древесины березы

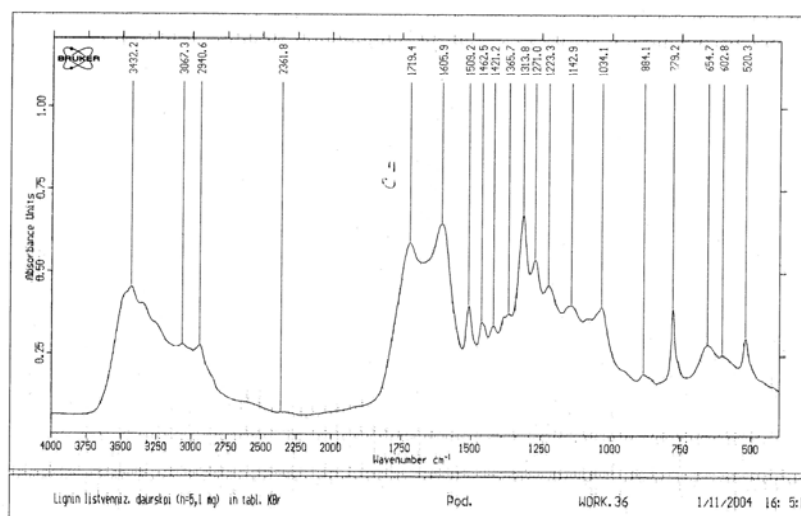


Рис. 2. ИК-спектр лигнина из древесины лиственницы

Интенсивная широкая полоса поглощения в области  $3460-3400\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями ОН групп. Полосы поглощения в области  $3000-2800\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям С-Н связей в метильных и метиленовых группах [6, 7] при  $1720-1710\text{ см}^{-1}$  - к валентным колебаниям карбонильных групп в хиноидных структурах. Целый ряд полос поглощения ( $1605-1595$ ,  $1534-1505$ ,  $1457-1420\text{ см}^{-1}$ ) можно отнести к скелетным колебаниям ароматического кольца. Пики при  $1330-1325\text{ см}^{-1}$ , вероятно, относятся к скелетным колебаниям синрингильного кольца [6], а при  $1270-1220\text{ см}^{-1}$  - к скелетным колебаниям гваяцильного кольца [7]. Полосы поглощения в области  $1130-1040\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям С-Н и С-О связей.

ИК-спектр лигнина, выделенного из древесины лиственницы, во многом аналогичен спектру лигнина из древесины березы (рис. 2). В них наблюдается интенсивная полоса поглощения в области  $3400\text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями ОН групп. Область длин волн  $3070-2900\text{ см}^{-1}$  соответствует симметричным и асимметричным валентным колебаниям С-Н в метильных и метиленовых группах,  $1720-1710\text{ см}^{-1}$  - валентным

ми колебаниями несопряженных C=O групп, 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  – к деформационным колебаниям связей C-H и C-O. Полосы поглощения при 1470-1455  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют асимметричным деформационным колебаниям связи C-H. Следующие пики поглощения относятся к скелетным колебаниям ароматического кольца (1605-1600  $\text{cm}^{-1}$ , 1515-1505  $\text{cm}^{-1}$  и 1430-1425  $\text{cm}^{-1}$ ), гваяцильного кольца (1370-1365  $\text{cm}^{-1}$  и 1220-1170  $\text{cm}^{-1}$ ), сиригильного кольца (1315-1312  $\text{cm}^{-1}$ ). Полосы поглощения при 1143 и 1034  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к плоскостным деформационным колебаниям C-H связи ароматического кольца [7]. Слабая полоса поглощения в области 885-850  $\text{cm}^{-1}$  (плечо), по-видимому, соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям C-H связи гваяцильного кольца [7]. Пики при 779-650  $\text{cm}^{-1}$ , вероятно, обусловлены неплоскостным деформационным колебанием незамещенного водородного атома ароматического кольца [8].

Дополнительная информация о наличии структурных групп в лигнине была получена методом ЯМР (рис. 3 и 4).

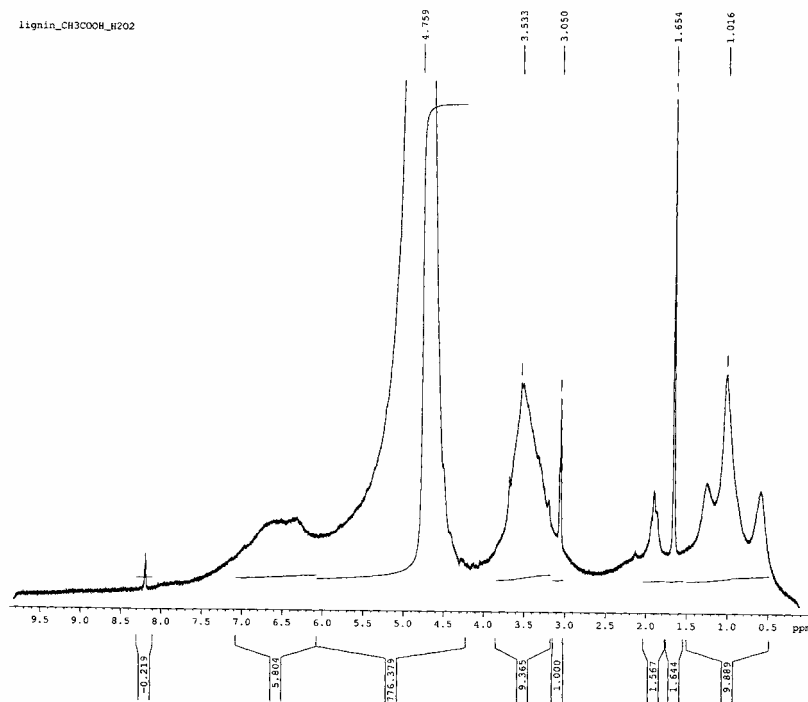


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  лигнина из древесины березы (раствор  $\text{D}_2\text{O}$ )

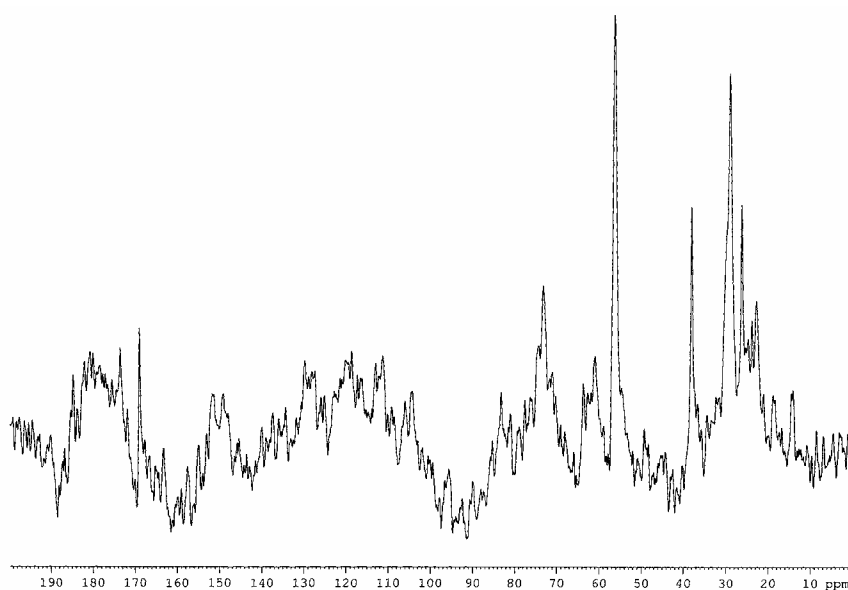


Рис. 4. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  лигнина, выделенного из древесины березы (раствор  $\text{D}_2\text{O}$ )

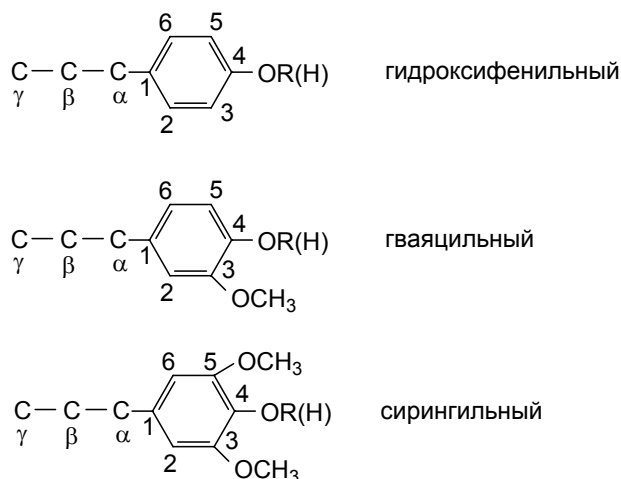
Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  уксуснокислого лигнина проведено аналогично [9], и полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  лигнина, выделенного из древесины березы смесью  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$

| Положение атомов водорода в структурных фрагментах   | ХС $^1\text{H}$ , м.д.   |
|--|--|
| Ароматические кольца:<br>- гидроксифенильные фрагменты<br>- гваяцильные фрагменты<br>- сиригильные фрагменты   | 7,9 – 6,25<br>7,2 – 6,80<br>7,25 – 6,35<br>6,70 – 6,25                     |
| Метоксильные группы и основные алифатические структуры:<br>- у $\text{C}_\beta$ в $\beta$ -0-4<br>- у $\text{C}_\gamma$ в $\beta$ -0-4, $\beta$ -5, $\beta$ -1 и $\beta$ - $\beta$<br>- метоксильные группы при ароматическом кольце<br><br>при $\text{C}_\beta$ в $\beta$ -5 и $\text{C}_\gamma$ в $\beta$ - $\beta$<br>при $\text{C}_\beta$ в $\beta$ -1 и $\beta$ - $\beta$ | 5,20 – 2,50<br>5,20 – 4,50<br>4,50 – 3,95<br><br>3,95 – 3,55<br>3,55 – 2,5 |
| Ацетильные группы при алифатических фрагментах   | 2,20 – 1,60  |
| Алифатические углеводородные фрагменты, не связанные с атомом кислорода:<br>- группы $\text{CH}$ и $\text{CH}_2$ в алифатических соединениях<br>- $\text{CH}_3$ -группы в алифатических соединениях  | 1,60 – 1,10<br>1,20 – 0,75   |

Основной структурной единицей лигнина является фенилпропановая структура, которая представлена следующими фрагментами:



Данные табл. 2 подтверждают наличие этих структур в лигнине березы, причем содержание сиригильных фрагментов в нем выше, чем гваяцильных. Интенсивный сигнал в области 5,2-4,5 свидетельствует о наличии алкеновых групп. Наличие ХС  $^1\text{H}$  в диапазоне 4,0-3,0 м.д. подтверждает присутствие алкеновых групп, непосредственно связанных с ароматическим кольцом. ХС  $^1\text{H}$  в диапазоне 2,0-1,0 характерен для атомов водорода  $\beta$ -метильных или  $\beta$ -метиленовых групп, находящихся не ближе чем в  $\beta$ -положении к ароматическому кольцу. Диапазон ХС  $^1\text{H}$  1,0-0,5 м.д. свидетельствуют о наличии метильных групп, находящихся не ближе чем в  $\gamma$ -положении к ароматическому кольцу.

Спектр ЯМР  $\text{C}^{13}$  лигнина приведен на рис. 4.

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  лигнина березы проведено по методике [9]. Полученные данные представлены в табл. 3.

Область химических сдвигов (ХС) 192-108 м.д. обусловлена структурными группами, которые связаны с ароматическими атомами углерода. Области ХС 65-7 обусловлены поглощением алифатическими атомами углерода. Следует отметить наличие сиригильных фрагментов в области ХС 108-103 м.д., которые, как известно, преобладают в лигнинах лиственной древесины.

Отнесение сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  лигнина, выделенного из древесины березы смесью  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$

| № п/п | Положение атомов углерода в структурных фрагментах                            | XC $^{13}\text{C}$ , м.д. |
|-------|---|---------------------------|
| 1     | C=O кетонов в Ar-CO-H   | 192 - 191                 |
|       | C=O хинонов   | 190-185                   |
|       | COO сложноэфирные   | 185-172                   |
| 2     | C=O в алифатических кислотах  | 172 – 167,2               |
|       | C=O в Ar-COOH   | 167,2 - 165               |
| 3     | C-4 в H, H'   | 165-162                   |
|       | Четвертичные ароматические атомы углерода, C <sub>ар</sub>                    | 156 - 128                 |
| 5     | Третичные ароматические атомы углерода, C H <sub>ар</sub>                     | 128 - 103                 |
| 6     | Третичные ароматические атомы углерода сирингильных фрагментов, C-2, C-6      | 108 - 103                 |
|       | Окисленные алифатические атомы углерода, CHO и CH <sub>2</sub> O              | 90 – 57,5                 |
| 8     | Метоксильные группы при ароматическом кольце, OCH <sub>3</sub>                | 57,5 – 54,0               |
| 9     | Алифатические атомы углерода при связях CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> | 45,0 – 5,0                |

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г. Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья / К.Г. Боголицын // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.- 2004.- Т.XLVIII.- №6.- С. 105-123.
2. Kuznetsov B.N. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass / B.N. Kuznetsov, S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov at al. // Catalysis Today.- 2002.- V. 75.- P 211-217.
3. Kuznetsova S.A. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in “acetic acid – hydrogen peroxide – water” media / S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, B.N. Kuznetsov at al. // Chemistry for Sustainable Development.- 2003.- V. 11.- P.141-147.
4. Кузнецов Б.Н. Переработка древесины в целлюлозу без использования серосодержащих реагентов / Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов // Наука производству.- 2003.- №1.- С. 16-17.
5. Кузнецова С.А. Разработка новых экологически безопасных процессов получения целлюлозы / С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов // Вестник Красноярского государственного университета. Естественные науки.- 2003.- №2.- С. 73-80.
6. Фенгел Д. Древесина: химия, ультраструктура, реакции: пер. с англ. / Д. Фенгел, Г.М. Вегенер.- М.: Лесная пром-сть, 1988.- 512 с.
7. Методы исследования древесины и ее производных / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков; под ред. Н.Г. Базарновой.- Барнаул: изд-во Алт. ун-та, 2002.- 160 с.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул: пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина; под ред Д.Н. Шигерина - М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1957.- 444 с.
9. Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки / Г.А. Калабин, Л.В. Каницкая, Д.Ф. Кушнарев.- М.: Химия, 2000.- 408 с.

### STUDY OF THE LOW-MOLECULAR MASS LIGNIN OBTAINED BY BIRCH AND LARCH WOOD OXIDATIVE DELIGNIFICATION IN ACETIC ACID MEDIUM

S.A. Kusnetsova, V.G. Danilov, O.V. Yatsenkova,  
N.M. Ivanchenko, B.N. Kuznetsov

*Studies of low-molecular mass lignin obtained by birch and larch wood delignification in “acetic acid – hydrogen peroxide – water” medium in the presence of 2 % sulphuric acid catalyst were accomplished with the use of elemental analys, FTIR and NMR  $\text{H}^1$   $\text{C}^{13}$  methods.*