

**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. Кузнецов¹**

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 (<i>Betula pendula</i> Roth.)	41,3	19,9	30,3	8,5
Лиственница сибирская (<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 см³ 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⁻¹. 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.

¹ © 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 .

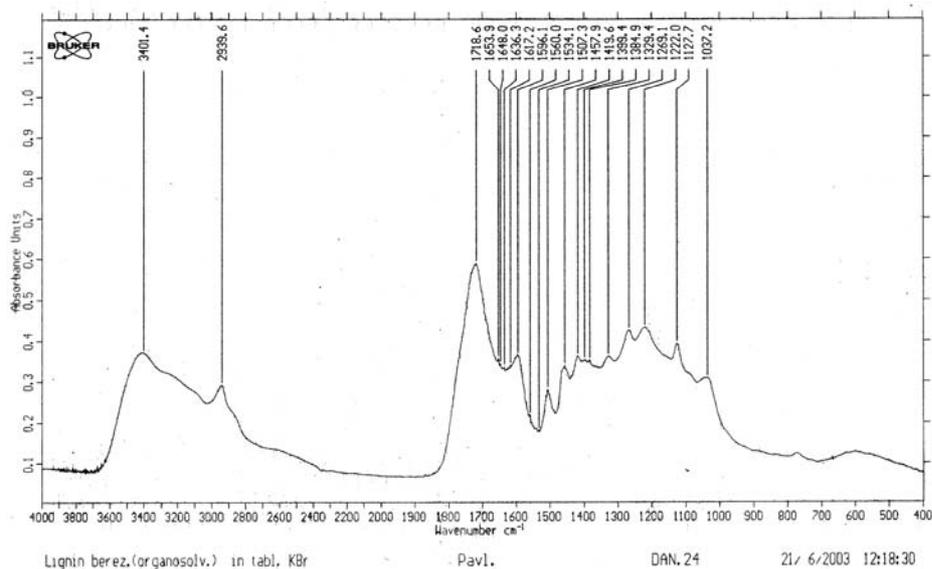


Рис. 1. ИК-спектр лигнина из древесины березы

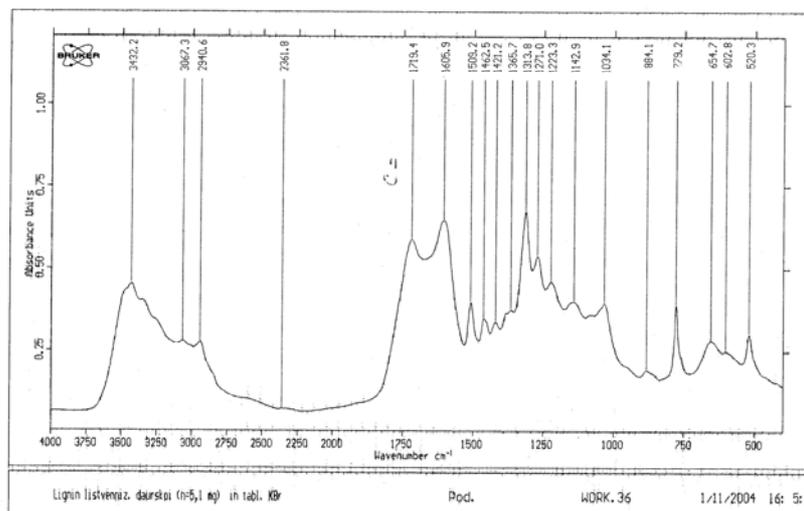


Рис. 2. ИК-спектр лигнина из древесины лиственницы

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 сиригильного 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 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 cm^{-1} – к деформационным колебаниям связей C-H и C-O. Полосы поглощения при 1470-1455 cm^{-1} соответствуют асимметричным деформационным колебаниям связи C-H. Следующие пики поглощения относятся к скелетным колебаниям ароматического кольца (1605-1600 cm^{-1} , 1515-1505 cm^{-1} и 1430-1425 cm^{-1}), гваяцильного кольца (1370-1365 cm^{-1} и 1220-1170 cm^{-1}), сиригильного кольца (1315-1312 cm^{-1}). Полосы поглощения при 1143 и 1034 cm^{-1} можно отнести к плоскостным деформационным колебаниям C-H связи ароматического кольца [7]. Слабая полоса поглощения в области 885-850 cm^{-1} (плечо), по-видимому, соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям C-H связи гваяцильного кольца [7]. Пики при 779-650 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).

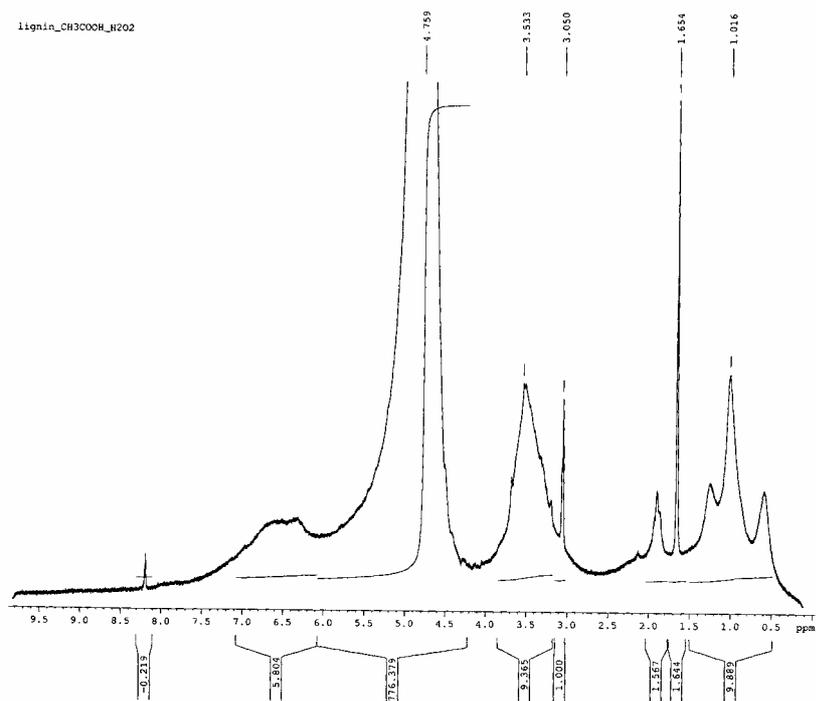


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H лигнина из древесины березы (раствор D_2O)

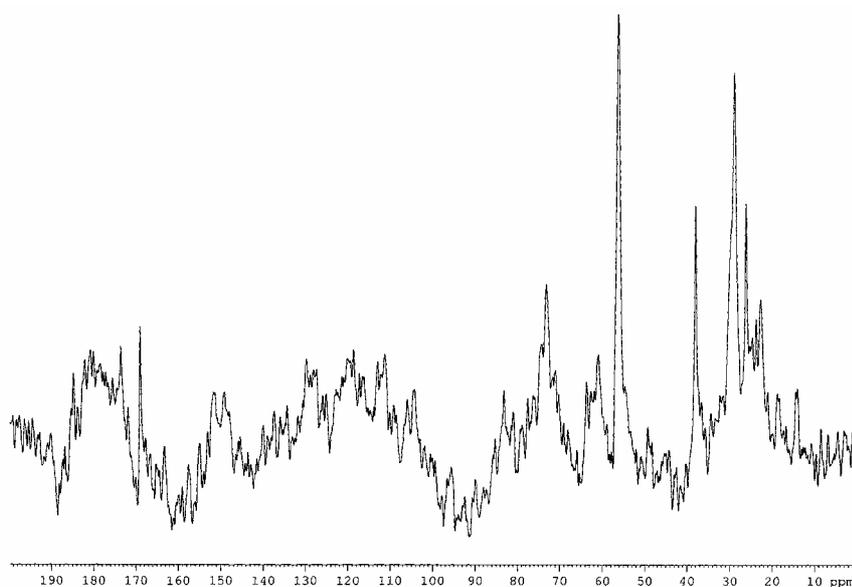


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C лигнина, выделенного из древесины березы (раствор D_2O)

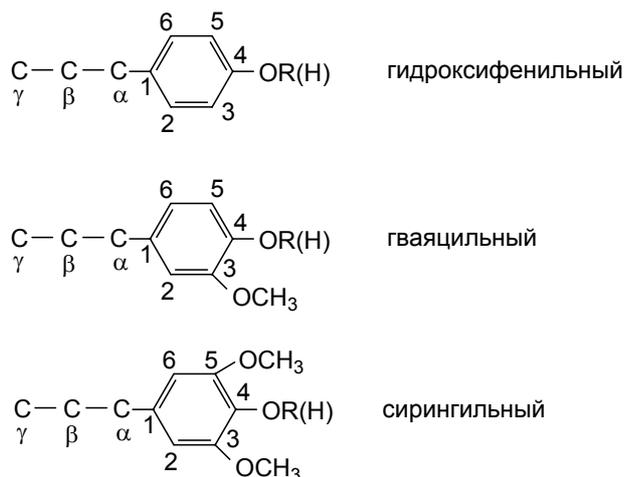
Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H уксуснокислого лигнина проведено аналогично [9], и полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

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

Положение атомов водорода в структурных фрагментах	ХС ^1H , м.д.
Ароматические кольца: - гидроксифенильные фрагменты - гваяцильные фрагменты - сиригильные фрагменты	7,9 – 6,25 7,2 – 6,80 7,25 – 6,35 6,70 – 6,25
Метоксильные группы и основные алифатические структуры: - у C_β в β -0-4 - у C_γ в β -0-4, β -5, β -1 и β - β - метоксильные группы при ароматическом кольце при C_β в β -5 и C_γ в β - β при C_β в β -1 и β - β	5,20 – 2,50 5,20 – 4,50 4,50 – 3,95 3,95 – 3,55 3,55 – 2,5
Ацетильные группы при алифатических фрагментах	2,20 – 1,60
Алифатические углеводородные фрагменты, не связанные с атомом кислорода: - группы CH и CH_2 в алифатических соединениях - CH_3 -группы в алифатических соединениях	1,60 – 1,10 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 ^1H в диапазоне 4,0-3,0 м.д. подтверждает присутствие алкеновых групп, непосредственно связанных с ароматическим кольцом. ХС ^1H в диапазоне 2,0-1,0 характерен для атомов водорода β -метильных или β -метиленовых групп, находящихся не ближе чем в β -положении к ароматическому кольцу. Диапазон ХС ^1H 1,0-0,5 м.д. свидетельствуют о наличии метильных групп, находящихся не ближе чем в γ -положении к ароматическому кольцу.

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

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}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}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}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 _{ар}	156 - 128
5	Третичные ароматические атомы углерода, C H _{ар}	128 - 103
6	Третичные ароматические атомы углерода сирингильных фрагментов, C-2, C-6	108 - 103
	Окисленные алифатические атомы углерода, CHO и CH ₂ O	90 – 57,5
8	Метоксильные группы при ароматическом кольце, OCH ₃	57,5 – 54,0
9	Алифатические атомы углерода при связях CH, CH ₂ , CH ₃	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 H^1 C^{13} methods.