

ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

III сообщение. Исследование продуктов окисления лигнина

Л. А. ПЕРШИНА, Г. Д. МАКАРОВА, В. П. ШВАЧЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

При исследовании продуктов расщепления лигнина широко применяется бумажная хроматография [1].

Целью настоящего исследования являлось изучение с помощью бумажной и тонкослойной хроматографии продуктов окисления гидролизного лигнина Красноярского гидролизного завода в щелочной среде в присутствии пятиокиси ванадия.

Экспериментальная часть

Продукты реакции окисления предварительно экстрагированного горячей водой и спирто-бензольной смесью гидролизного лигнина разделялись на растворимые в щелочи, эфире и воде.

Из растворимых в эфире продуктов реакции обычными методами выделены альдегидная, кислая и фенольная фракции [2].

В табл. 1 приведен общий выход эфирорастворимых и отдельных фракций при окислении лигнина в присутствии 5% пятиокиси ванадия от навески лигнина, 30% едкого натра, гидромодуле 1:10 в течение 4 часов при различных температурах.

Таблица 1

№ п. п.	Температура, °С	Продукты реакции, растворимые в эфире			
		Выход в % к навеске лигнина	Альдегидная фракция в % от эфирорастворимых	Кислая фракция в % от эфирорастворимых	Фенольная фракция в % от эфирорастворимых
1	190	7,9	8,0	23,0	26,0
2	200	14,0			
3	210	26,5			
4	220	25,6	8,0	33,0	50,0
5	230	22,0	5,0	11,0	10,0
6	240	20,5			
7	250	21,0			
8	260	17,0	2,0	9,0	17,0

Элементарный анализ и молекулярный вес фракций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фракция	Молекулярный вес	С, %	Н, %	О, %
Альдегидная	159	58,7	6,01	35,3
Кислая	174	72,33	8,6	19,07
Фенольная	122	62,5	8,7	28,8

Исследование альдегидной фракции

Был применен метод восходящего хроматографирования. Использовались образцы фильтровальной бумаги Ленинградской бумажной фабрики под индексом «№ 2».

Применяемая система растворителей: бензин—н-бутиловый спирт—вода (6:1:1). Для проявления хроматограммы был использован 0,1%-ный раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. растворе соляной кислоты. В качестве свидетелей была взята смесь чистых веществ: ванилина, п-оксибензальдегида и протокатехового альдегида.

Во всех альдегидных фракциях, полученных при разных температурах окисления, обнаружен только ванилин в виде пятна персикового цвета с $R_f = 0,55$.

Исследование кислой фракции

Хроматографирование проводилось по общепринятому методу [3].

В качестве растворителя была использована система: н-бутанол — уксусная кислота — вода (4:1:5). Эталонными веществами служили 0,1%-ные растворы протокатеховой и ванилиновой кислот.

Хроматографическая бумага предварительно освобождалась от ионов железа последовательной обработкой 0,3 н. раствором соляной кислоты, 0,5 н. раствором едкого натра, дистиллированной водой, 0,1%-ным фосфатным буфером со значением рН-7,0—7,5 и высушивалась.

Проявителем был взят раствор диазотированной сульфаниловой кислоты.

В кислых фракциях, полученных окислением лигнина при разных температурах, обнаружена ванилиновая кислота с $R_f = 0,95$. Протокатеховой кислоты не обнаружено.

Из кислой фракции, полученной окислением лигнина при 220°C, выделена ванилиновая кислота. Для этого кислая фракция растворялась в спирте. К спиртовому раствору приливался насыщенный раствор уксуснокислого свинца. Свинцовые соли ванилиновой кислоты растворимы в воде. Осадок отфильтровывался, промывался несколько раз водой. В фильтрат и промывные воды пропускался сероводород для удаления избытка ацетата свинца, фильтрат подкислялся соляной кислотой, насыщался поваренной солью и несколько раз экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки высушивались прокаленным Na_2SO_4 , и эфир отгонялся. Остаток перекристаллизовывался из воды. Получена ванилиновая кислота с т. пл. = 197°C. Выход 9% от навески лигнина.

Исследование фенольной фракции

Для исследования фенольной фракции был применен метод тонкослойной хроматографии с незакрепленным слоем адсорбента [4]. В ка-

честве адсорбента был использован силикагель марки КСК, предварительно промытый от примесей железа, растертый и просеянный через сито с величиной отверстий 0,1 мм.

Были опробованы 2 системы растворителей: бензол-диоксан-уксусная кислота (95:25:4) и бензол-метанол-уксусная кислота (45:8:4). Проявителем была взята диазотированная сульфаниловая кислота; эталонами — 0,1%-ные растворы пирокатехина и гваякола в спирте.

Во всех фенольных фракциях, полученных окислением лигнина при разных температурах, обнаружен пирокатехин с $R_f = 0,26$ и гваякол с $R_f = 0,82$.

Из фенольной фракции, полученной окислением лигнина при 220°C, с помощью тонкослойной хроматографии выделен гваякол и пирокатехин. Для этого спиртовой раствор фенольной фракции наносился в виде сплошной линии на пластинку шириной 12,5 см, длиной 17,5 см при толщине слоя силикагеля 1,5—3 мм. Затем пластина помещалась в камеру с системой растворителя: бензол-диоксан-уксусная кислота (95:25:4).

Полосы разделившихся веществ обнаруживали в ультрафиолетовом свете, отмечали, выскабливали, собирали в воронку с пористым фильтром (№ 3 или № 4) и вымывали эфиром.

В ультрафиолетовом свете наблюдалось свечение: желтое для пирокатехина с $R_f = 0,62$, розовое для гваякола с $R_f = 0,78$. Выход гваякола составляет 2% от навески лигнина; выход пирокатехина 5% от навески лигнина.

Для сравнения из полученной в этих же условиях фенольной фракции выделялись гваякол и пирокатехин отгонкой с водяным паром [5]. Гваякол более летуч с водяным паром, чем пирокатехин. Гваякол из дистиллата и пирокатехин из остатка после перегонки с водяным паром извлекали эфиром. Выход пирокатехина — 3,5% от навески лигнина. Гваякол получался в виде коричневого масла, выход — 1,5% от навески лигнина. Масло обрабатывалось хлористым бензоилом и щелочью при встряхивании. Полученный бензоат гваякола перекристаллизовывался из этилового спирта, т. пл. = 57°. Найдено %: С 78,91; Н 5,25. Вычислено %: С 79,23; Н 5,66.

Выводы

1. Методом бумажной и тонкослойной хроматографии обнаружены в кислой фракции продуктов окисления гидролизного лигнина пятиокисью ванадия — ванилиновая кислота, в альдегидной — ванилин, в фенольной — гваякол и пирокатехин.
2. Окисление гидролизного лигнина в присутствии 5% пятиокиси ванадия от навески лигнина, 30% едкого натра, гидромодуле 1:10 в течение 4 часов при 220°C. Выделены: ванилиновая кислота с выходом 9%, гваякол — 1,5% и пирокатехин — 3,5% от навески лигнина.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Соколова, Е. В. Назарьева, Л. А. Семакова. ЖПХ, т. XXXIV, в. 9, 1961.
2. Л. А. Першина, В. Н. Куксина, В. П. Васильева. Изв. ТПИ, т. 136, 36, 1965.
3. Хроматография на бумаге. Под редакцией И. М. Хайса и К. Маека, ИЛ, М., 1962.
4. А. А. Ахрем. Тонкослойная хроматография, Изд. Наука, 1964.
5. I. Pearl, D. Beuer. I. Am. Chem. Soc. 76, 6106, 1954.