

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛИГНИНА
И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ**

Л. А. ПЕРШИНА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

За последнее десятилетие как за рубежом, так и в СССР чрезвычайно интенсивно развивалась промышленность по переработке растительного сырья — целлюлозно-бумажная и гидролизная. Дальнейшее развитие этих отраслей промышленности очень остро ставит вопрос использования отходов — различных видов технических лигнинов, так как при химической переработке сырья рационально используется лишь около 60% органического вещества. В настоящее время в целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности СССР ежегодно накапливается до 4 млн. т лигнина [1]. Большая часть лигнина не имеет рационального использования и сбрасывается в водоемы. Таким образом, проблема использования огромных количеств лигнина — это не только рациональная утилизация растительных ресурсов, но и сохранение основных природных водоемов от загрязнения. Помимо этого, природный лигнин, самый распространенный после целлюлозы природный полимер, постоянно возобновляемый, представляет для исследователей-органиков самостоятельный интерес подобно другим веществам, особенно строения и свойств которых еще не удалось раскрыть до конца.

Во всей специальной литературе, касающейся химии лигнина, отмечается слабая его изученность в сравнении с целым рядом других, казалось бы, не менее сложных веществ, таких как, например, белки, гормоны, ферменты и т. п. Это объясняется сложностью его природы, поливариантностью его структурных звеньев и связей между ними, а также крайней лабильностью этого природного полимера, необратимо меняющего свои свойства в результате химического или термического воздействия.

Проблема использования лигнина, очевидно, может быть разрешена только химическим путем. Исследование свойств, строения и химических превращений выделенных и технических лигнинов позволит в дальнейшем расширить области применения лигнина и превратить его в ценное сырье для нужд нашей страны.

На кафедре органической химии Томского политехнического института с 1958 г. проводятся исследования по химическим превращениям выделенных и технических лигнинов с целью использования продуктов реакций в качестве флотореагентов, заменителей пульвербакелита, наполнителей, а также как препаратов, обладающих пестицидными, бактерицидными и ионообменными свойствами.

Фенилпропановые структурные элементы лигнина содержат достаточно реакционноспособные функциональные группы. Реакционная спо-

способность функциональных групп лигнина определяется прежде всего электронной природой и положением заместителей, а также пространственными затруднениями и морфологией лигнина. Нами показана теоретически и доказана экспериментально возможность взаимодействия гидроксильных и карбонильных групп лигнина со многими органическими соединениями [2, 3, 4]. В настоящем обзоре мы остановимся на результатах исследования химических превращений лигнинов, имеющих практическое значение.

Фосфорилирование лигнинов

Модификация природных и синтетических полимеров с помощью фосфорорганических соединений все больше и больше привлекает внимание химиков, так как в результате получают материалы, обладающие ценными свойствами. Нами изучалось взаимодействие лигнина, его модельных веществ и продуктов химических превращений с хлорангидридами и эфирохлорангидридами фосфорных и тиофосфорных кислот, с неполными и полными эфирами фосфористой кислоты.

Взаимодействие лигнинов с хлорангидридами и эфирохлорангидридами фосфорных и тиофосфорных кислот.

Эфирохлорангидриды фосфорных и тиофосфорных кислот легко взаимодействуют со многими нуклеофильными реагентами. Скорость реакции зависит как от степени нуклеофильности реагента, так и от строения фосфорильного субстрата. Как гидроксилсодержащее высокомолекулярное соединение лигнин должен взаимодействовать с эфирохлорангидридами тиофосфорных кислот.

Сложность строения полимолекулы лигнина с большой разновидностью структурных элементов заставляет прибегать к косвенным путям

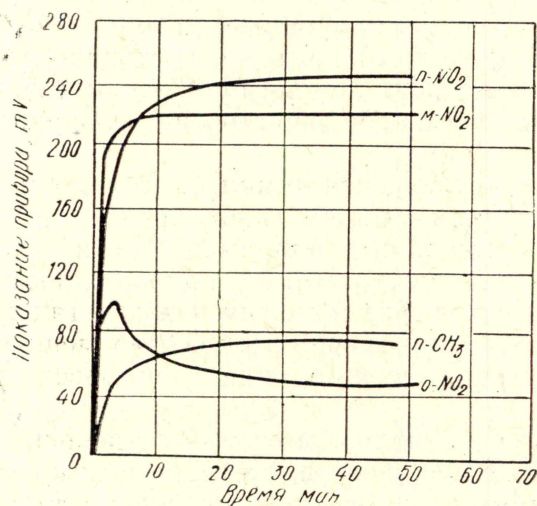


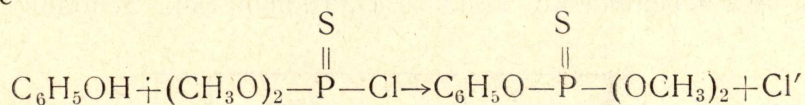
Рис. 1. Кривые ионизации замещенных фенолов в метилэтилкетоне в присутствии двууглекислого калия, при 50°C

при изучении направления реакции, условий и реакционной способности функциональных групп, т. е. изучать реакции на модельных соединениях, а затем переносить результаты на лигнин.

На низкомолекулярных соединениях, моделирующих отдельные структурные элементы лигнина, содержащие фенольные и алифатические гидроксильные группы, нами показаны закономерности протекания реакции с О-О-диалкилхлортиофосфатами. Для измерения скорости реакции аспирантом Галочкиным А. И. изготовлена установка, позволяющая вести автоматическую запись изменения концентрации реагирующих ве-

ществ. Принцип работы установки основан на применении метода высокочастотной кондуктометрии. В зависимости от изменения концентрации раствора, находящегося в реакционной колбе, а следовательно, и изменения высокочастотной электропроводности изменяется падение напряжения на электролитической ячейке, что передается на

потенциометр, который, фиксируя изменение падения напряжения в реакционной колбе, автоматически записывает ход процесса в зависимости от времени. На рис. 1 приведены кривые, характеризующие процесс ионизации различных по кислотности фенолов, происходящий в метилэтилкетоне при 50°C в присутствии безводного двууглекислого калия. При прибавлении в реакционную колбу, содержащую растворитель, K₂CO₃ и фенол 0,0-диметилхлортиофосфата, происходит взаимодействие по схеме



Прибор, фиксируя это изменение концентрации, записывает кинетическую кривую. На рис. 2 приведены кривые, характеризующие ско-

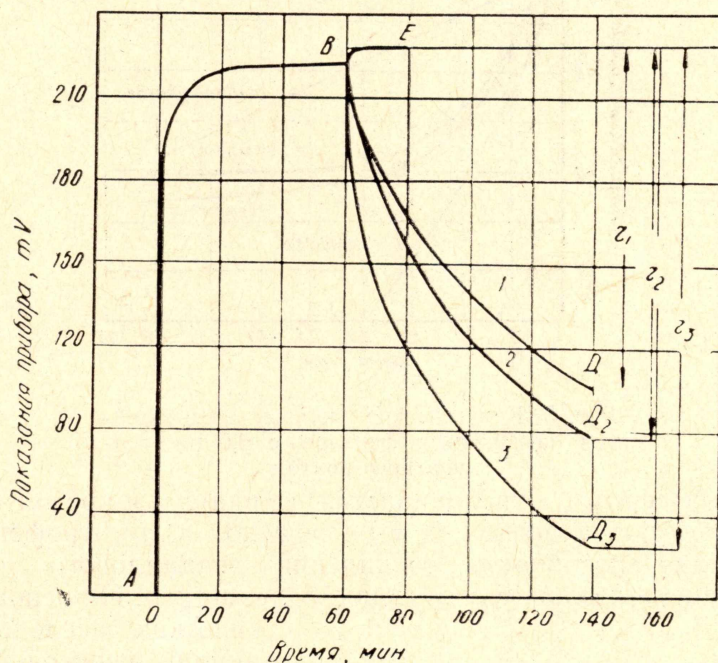


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия *p*-нитрофенола с 0,0-диметилхлортиофосфатом в присутствии двууглекислого калия: 1 — в ацетонитриле, 35°C; 2 — в ацетонитриле, 50°C; 3 — в метилэтилкетоне, 70°C

рость взаимодействия *p*-нитрофенола с 0,0-диметилхлортиофосфатом. Отрезок кривой *AB* соответствует процессу ионизации *p*-нитрофенола, *BD* — стадии взаимодействия феноксинона с 0,0-диметилхлортиофосфатом. Для различных фенолов кинетические кривые скорости взаимодействия с 0,0-диметилхлортиофосфатом, вторая стадия, представлены на рис. 3. Условия: температура 50°C, время 2 часа, растворитель — метилэтилкетон, на 0,01 моля фенола взято 0,01 моля двууглекислого калия и 0,01 моля 0,0-диметилхлортиофосфата. Константа скорости, рассчитанная графическим методом, равна:

Фенол	$k \cdot 10^2$	$\lg k$
Фенол	2200	5,342
<i>m</i> -нитрофенол	154	4,188
<i>p</i> -нитрофенол	33	3,512
<i>o</i> -нитрофенол	5	2,700

Корреляция константы скорости rK_a *m*- и *p*-замещенных фенолов имеет линейную зависимость (рис. 3).

Реакционная способность фенолов в реакции с 0,0-диметилхлортиофосфатом определяется как степенью ионизации фенола, так и нуклеофильностью образовавшихся замещенных феноксионов. Скорость взаимодействия замещенных феноксионов с 0,0-диметилхлортиофосфатом падает в ряду $m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > n\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{O}^- > n\text{-J-C}_6\text{H}_4\text{O}^- > m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}^- > n\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}^-$.

Так как степень ионизации в этих условиях фенолов с большими значениями рКа невелика, то скорость взаимодействия фенолов с 0,0-ди-

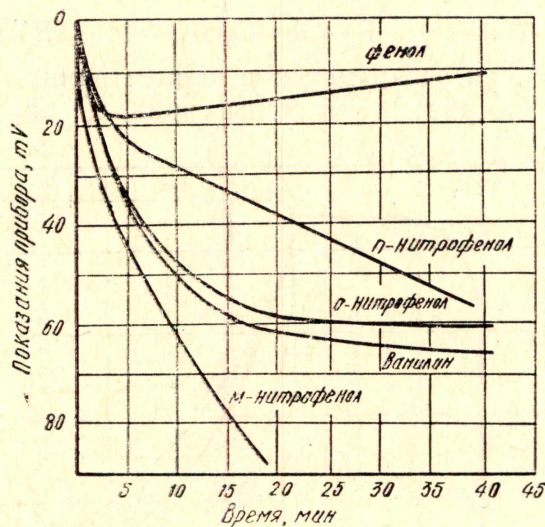


Рис. 3. Кинетические кривые взаимодействия замещенных фенолов с 0,0-диметилхлортиофосфатом

метилхлортиофосфатом увеличивается в ряду: $m\text{-крезол} < \text{фенол} < n\text{-хлорфенол} < n\text{-иодфенол} < m\text{-нитрофенол} < n\text{-нитрофенол}$.

Реакционная способность соединений гваяцилового ряда падает в ряду: $\text{ванилин} > \text{изоэвгенол} > \text{гваякол} > \text{эвгенол}$. На основании кинетических исследований реакции взаимодействия модельных соединений лигнина с 0,0-диметилхлортиофосфатом мы делаем заключение, что фенольные гидроксильные группы лигнина с рКа выше 9 в вышеописанных условиях не взаимодействуют с 0,0-диалкилхлортиофосфатами, и реакцию нужно проводить в присутствии щелочи или через предварительно полученную Na-соль. Фенольные гидроксильные группы модельных соединений лигнина в присутствии пиридина с 0,0-диметилхлортиофосфатом не взаимодействуют: потенциометр не фиксирует изменения напряжения в реакционной колбе. Это доказано также синтетическими опытами, в неизменном виде выделены из реакционной смеси с 100%-ным выходом ванилин, гваякол, изоэвгенол, эвгенол. Таким образом, при фос-

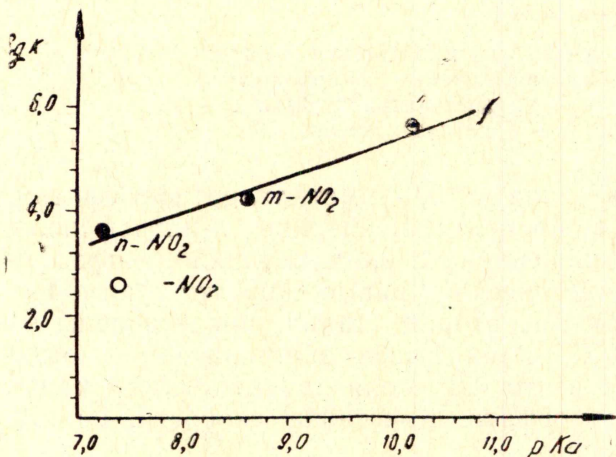


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции замещенных фенолов с 0,0-диметилхлортиофосфатом от степени кислотности фенолов

фосфатом не взаимодействуют: потенциометр не фиксирует изменения напряжения в реакционной колбе. Это доказано также синтетическими опытами, в неизменном виде выделены из реакционной смеси с 100%-ным выходом ванилин, гваякол, изоэвгенол, эвгенол. Таким образом, при фос-

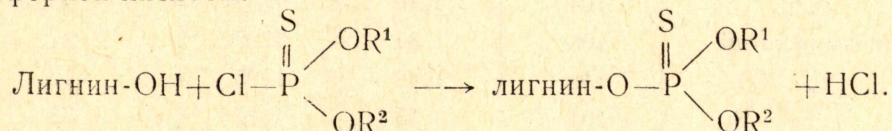
фосфорилировании фенольных гидроксильных групп модельных соединений лигнина роль оснований сводится к активации фенола, т. е. образованию феноксианионов, поэтому для этой роли нужно применять сильные неорганические основания. При фосфорилировании спиртов роль основания сводится к активации фосфорилирующего реагента и препятствию образования алкилгалогенидов. Неорганические основания в этом случае могут выполнять только последнюю роль, но активировать спирт не могут. Нами показано, что алифатические гидроксильные группы модельных соединений лигнина в безводных растворителях, в присутствии двууглекислого калия с 0,0-диметилхлортиофосфатом не взаимодействуют. Как и следовало ожидать, положительный результат в этом случае дает нуклеофильный катализ третичных аминов. Каталитические свойства аминов определяются способностью их взаимодействовать с ацилирующим средством и зависят прежде всего от стереохимических факторов [5]. На образование реакционно-способного комплекса 0,0-диэтилхлортиофосфата с третичными аминами указывает Той [6], хотя выделить его и не удалось. Нам удалось в присутствии пиридина в безводных органических растворителях получить тиофосфаты по алифатическим гидроксильным группам фенолоспиртов и спиртов гваяцилового и вератрилового ряда.

Результаты изучения условий фосфорилирования фенольных и спиртовых гидроксильных групп низкомолекулярных моделей лигнина нами использованы при фосфорилировании лигнинов. Исследовано направление реакции взаимодействия 0,0-диалкилхлортиофосфатов с диоксанлигнином, медноаммиачным, ультразвуковым и лигниновыми кислотами. Экспериментальные данные приведены в табл. 1, 2. Фосфорилирование проводили в среде безводного метил-этилкетона, в присутствии пиридина или двууглекислого калия, в течение 4 часов при температуре кипения растворителя; количество хлорангидрида рассчитывалось по содержанию общих гидроксильных групп. В тиофосфатах лигнинов определялось количество фосфора и фенольных гидроксильных групп. Количество прореагировавших гидроксильных групп вычислялось по формуле

$$\% \text{OH} = \frac{P_{\text{опр.}}}{a_{\text{P(S)}}} \cdot \left(\frac{1700}{\text{OH}_{\text{опр.}}} + M + 1 \right),$$

где a — атомный вес фосфора или серы; $\text{OH}_{\text{опр}}$ — содержание общего количества гидроксильных групп в исходном препарате лигнина (%); M — молекулярный вес присоединившегося радикала. Формула проверена на модельных соединениях. Сняты ИК-спектры исходных и фосфорилированных лигнинов.

На основании данных, приведенных в табл. 1, 2, а также результатов сравнения ИК-спектров исходных и фосфорилированных лигнинов следует, что исследованные лигнины вступают в химическое взаимодействие с 0,0-диалкилхлортиофосфатами, образуя смешанные эфиры тиофосфорной кислоты:



Фосфорилируется не более 50% всех гидроксильных групп. В ИК-спектре тиофосфатов лигнинов сильно уменьшилась интегральная интенсивность полосы валентных колебаний гидроксильных групп в области $3400-3500 \text{ см}^{-1}$, появились полосы поглощения связи $\text{P}=\text{S}$ при 612 см^{-1} , 580 см^{-1} . Взаимодействие лигнинов с 0,0-диалкилхлортиофосфатами в присутствии пиридина проходит по алифатическим гидрок-

Таблица 1

Фосфорилирование диоксан-лигнина О-метил-О-этилхлортиофосфатом

№ п.п.	Количество исходных реагентов, г				Выход в % к исходному лигнину	Анализ продуктов реакции, %		
	лигнина	метил-этилхлортиофосфата	пиридина	K ₂ CO ₃		фосфор	ОН* фенольные	прореагировавших ОН-групп
1	0,4	0,7	0,23	—	50	2,8	1,98	28
2	0,4	0,7	—	0,26	95	1,2	0,90	12
3	0,4	0,7	0,23	0,26	75	4,4	0,80	45
4	0,4**	0,7	—	—	80	3,0	0	30

Примечание: * исходный диоксанлигнин содержит 1,98% ОН_{фен.}

** лигнин взят в виде Na — соли.

Таблица 2

Фосфорилирование лигнинов 0,0-диметилхлортиофосфатом

№ п.п.	Лигнин	Количество исходных реагентов, г			
		лигнина	ДМХТФ	пиридина	K ₂ CO ₃
1	Ультразвуковой	0,5	0,45	0,25	—
2	"	0,5	0,63	—	0,54
3	"	0,5	1,10	0,25	0,47
4	Медноаммиачный	0,5	0,45	0,25	—
5	"	0,5	0,63	—	0,54
6	"	0,5	1,10	0,25	0,54
7	Лигниновые кислоты	1,0	0,95	0,20	—
8	"	1,0	0,95	—	0,7
9	"	1,0	0,98	0,47	0,7

Продолжение таблицы 2

№ п.п.	Лигнин	Выход в % от исходного лигнина	Анализ продуктов реакции, %		
			фосфор	ОН* фено.	прореагировавшие ОН-группы
1	Ультразвуковой	88	2,58	1,30	24
2	"	118	3,65	1,30	35
3	"	104	5,40	—	43
4	Медноаммиачный	108	1,84	1,27	17
5	"	118	1,42	1,05	13
6	"	104	3,55	1,17	33
7	Лигниновые кислоты	95	3,04	2,34	30
8	"	103	3,35	1,15	34
9	"	90	4,27	1,85	43

Примечание. * Исходные лигнины содержат ОН_{фен.} (%) — ультразвуковой 1,8; медноаммиачный 1,3; лигниновые кислоты 4,2.

сильным группам, так как количество фенольных гидроксидов остается почти без изменения. В ИК-спектрах фосфорилированных лигнинов сохранились полосы поглощения в области деформационных колебаний фенольных гидроксильных групп при 1375 см^{-1} и в области валентных колебаний при 1224 см^{-1} ; появились полосы поглощения, возникшие от колебаний связи $\text{P—O—C}_{\text{ариф}}$ при 1050 см^{-1} ; исчезли полосы в области 1072 см^{-1} и 1033 см^{-1} , связанные с колебаниями C—O во вторичных и первичных спиртовых группах. Больше половины фенольных гидроксильных групп лигнинов взаимодействует с 0,0-диалкилхлортиофосфатами, если реакцию проводить в присутствии двууглекислого калия. При проведении реакции в присутствии двууглекислого калия и эквимолекулярных количеств пиридина фосфорилирование проходит как по спиртовым, так и по фенольным гидроксильным группам, но реагирует лишь 40—50% всех гидроксильных групп, в реакции не участвуют $\text{OH}_{\text{фен}}$ с pK выше 9. А если исходный лигнин брать в виде Na-соли, приготовленной из лигнина и избытка метилата натрия в абсолютном метиловом спирте, то все фенольные гидроксиды прореагируют с 0,0-диалкилхлортиофосфатами.

Фосфорорганические соединения широко применяются для уничтожения вредителей растений, особенно жирно-ароматические эфиры тиофосфорной кислоты. Но они обладают довольно существенными недостатками: высокой токсичностью для человека и теплокровных животных, а также дороговизной и дефицитностью исходного сырья — фенола.

Принимая во внимание вышесказанное, а также и то, что синтезированные 0,0-диалкилтиофосфаты лигнинов проявляют инсектицидное действие, мы использовали в синтезе инсектицидов вместо фенола технический гидролизный лигнин и его производные.

Из технического гидролизного лигнина, хлорлигнина, нитролигнина и хлорнитролигнина получены действием треххлорокиси фосфора в четыреххлористом углероде фосфорсодержащие лигнины. Из них только препарат, полученный фосфорилированием нитролигнина, проявил слабое инсектицидное действие. Поэтому из нитролигнина получен фосфорсодержащий лигнин типа фосфакола [7], который проявил сильное инсектицидное действие, но оказался чрезвычайно токсичным для теплокровных животных. Как известно, смешанные эфиры тиофосфорной кислоты менее токсичны, чем соответствующие эфиры фосфорной кислоты. А поэтому наши дальнейшие исследования шли по пути получения из технического гидролизного лигнина тиофосфорнокислых производных действием трихлористого фосфора и 0,0-диалкилхлортиофосфатов. Получены 0,0-диалкилтиофосфаты из гидролизного сернокислотного и солянокислотного лигнинов, хлорлигнина, нитролигнина, цианлигнина, хлорнитролигнина, из активированного щелочью гидролизного лигнина [8, 9, 10]. При испытании на инсектицидную активность продукт взаимодействия нитролигнина и 0,0-диэтилхлортиофосфата показал сильное действие. Исследованы оптимальные условия получения этого препарата, названного нами «лигнотиофос» [11]. Наиболее сильным инсектицидным действием обладает препарат, содержащий (%): 47,8 С; 5,7 Н; 5,8 S; 5,2 Р; 2,13 N. Инсектицидное действие лигнотиофоса изучено доц. А. В. Коваленок [12, 13].

Препятствием для выпуска опытной промышленной партии лигнотиофоса является то, что нитролигнин древесных пород не выпускается как товарный продукт ни на одном предприятии гидролизной промышленности. Налажено с 1962 г. производство нитролигнина хлопковой шелухи, который может служить сырьем для получения лигнотиофоса, так как содержит гидроксильные группы в бензольном кольце. Нами исследованы оптимальные условия получения препарата из нитролигнина хлопковой шелухи и О-метил-О-этилхлортиофосфата-«метиллигнотио-

фоса». Нормы расхода исходных продуктов на 1 кг нитролигнина: 0,5 кг сухой щелочи, 120 мл пиридина и 1,25 кг О-метил-О-этилхлортиофосфата; температура реакции 60°C, время — 1 час, рН реакционной массы — 7,5—8. Метиллигнотиофос может применяться для борьбы с вредителями с/х культур, а также с клещами. В течение 1964 г. на Красноводском плато была проведена двухкратная обработка верблюдов 2%-ным dustом метиллигнотиофоса. По заключению Э. Б. Кербабая, метиллигнотиофос — сильный акарицид, обладает острым и продолжительным действием [14]. Токсическая доза препарата для мышей равна 130 мг на кг веса. Разработана принципиальная технологическая схема получения метиллигнотиофоса.

Из гидролизного лигнина, а также его хлор- и нитропроизводных получены оксиды, из которых взаимодействием с 0,0-диэтилхлортиофосфатом синтезированы О-иминил-тиофосфаты [15]. О-иминил-тиофосфаты гидролизного лигнина и его производных проявили более сильное инсектицидное действие, чем соответствующие тиофосфаты.

Взаимодействие лигнинов с эфирами фосфористой кислоты

Эфиры фосфористой кислоты, обладая высокой реакционной способностью и простотой синтеза, широко используются для получения разнообразных фосфорорганических соединений. Введение фосфора в полимолекулу лигнина представляет большой интерес с точки зрения получения новых огнестойких наполнителей, ионнообменных и бактерицидных препаратов.

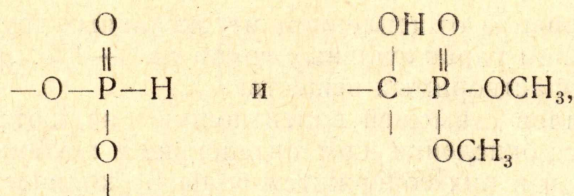
Исходя из наличия в лигнине реакционноспособных гидроксильных и карбонильных групп, следует предвидеть следующие направления реакции лигнина с диметилфосфитом:

- а) переэтерификация диметилфосфита лигнином с замещением одной или двух метоксильных групп;
- б) присоединение диметилфосфита к карбонильным группам;
- в) образование эфиров фосфорной кислоты с хинонными группами.

Нами исследовано взаимодействие диметилфосфита с ультразвуковым лигнином, медноаммиачным, диоксановым, лигниновыми кислотами, а также с 23-мя модельными соединениями, содержащими карбонильные группы, фенольные и алифатические гидроксильные группы [16].

В фосфорилированных лигнинах не обнаружены карбонильные группы. Следовательно, диметилфосфит взаимодействует с карбонильными группами лигнина с образованием α -оксифосфиновых структур. Это подтверждается сравнением ИК-спектров исходных и фосфорилированных лигнинов: полоса 1667 см^{-1} , убедительно интерпретированная многими авторами, как полоса поглощения карбонильных групп, находящихся в α -положении, полностью исчезает у фосфорилированных лигнинов. Общее количество гидроксильных групп в фосфорилированных препаратах резко уменьшилось, но содержание фенольных почти не изменилось. Интенсивность полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп сильно уменьшилась, но сохранились полосы поглощения, соответствующие колебаниям фенольных гидроксильных групп. Таким образом, в реакцию переэтерификации диметилфосфита вступают только алифатические гидроксильные группы, что подтверждается в опытах с модельными соединениями.

Из результатов исследования взаимодействия с диметилфосфитом выделенных лигнинов и модельных соединений следует, что в полимолекулу лигнина входят фосфорсодержащие фрагменты



которые могут быть ответственны за пестицидные, ионнообменные свойства, а также могут сообщать негорючесть и невоспламеняемость, особенно соединения с С-Р-связью. Из лигнинов, содержащих фосфитную группировку, можно получать фосфаты, амидофосфаты, замещать активный водород на любую группировку атомов. Нами показана возможность получения из технического гидролизного лигнина и диметилфосфита препаратов с сорбционными свойствами. Взаимодействие гидролизного лигнина с диметилфосфитом идет за счет переэтерификации последнего гидроксильными группами лигнина. В ИК-спектрах фосфорилированного гидролизного лигнина сильно уменьшилась интегральная интенсивность в области валентных колебаний гидроксильных групп, появилась сплошная широкая полоса в области $1266\text{—}1150\text{ см}^{-1}$, соответствующая связи $\text{P}=\text{O}$.

Получение фосфита гидролизного лигнина проводилось как в среде инертных растворителей [17], так и в избытке диметилфосфита в присутствии катализаторов (металлический натрий, этилат натрия). При проведении реакции в среде О-ксилола в полимолекулу лигнина вводится до 10% фосфора. Исследована зависимость содержания фосфора в продуктах фосфорилирования от температуры и времени. Максимальное количество фосфора — 12,6% вводится в полимолекулу лигнина при 170°C , повышение температуры приводит к деструкции, так как количество фосфора в лигнине уменьшается, реакция проходит в течение 4-х часов, дальнейшее увеличение продолжительности реакции не отражается на содержании фосфора.

Сорбционная способность фосфита и амидофосфата гидролизного лигнина исследовалась под руководством доц. С. А. Бабенко по отношению к некоторым металлам, а также к маслам и фенолам сточных вод коксохимических заводов. Предварительные исследования по очистке сточных вод дали следующие результаты: 2,5 г фосфита лигнина поглощает 61 мл масел и 18,13 мг фенолов. Проводятся исследования по регенерации фосфита лигнина, а также отрабатывается технология его получения.

ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Гидролизный лигнин по составу крайне неоднороден, что затрудняет его использование в качестве химического сырья. Целесообразно путем глубоких химических изменений получать из лигнина фенолы, жирные и ароматические кислоты, карбонильные соединения.

Нами выбраны для этой цели процессы окисления. Особенно перспективным следует считать окисление в присутствии катализаторов. Катализаторы позволяют проводить окисление при более низкой температуре, т. е. в более мягких условиях, и таким образом уменьшают развитие процессов глубокого окисления.

Окисление гидролизного лигнина древесных пород и хлопковой шелухи проводилось в присутствии окислов и гидратов окислов металлов переменной валентности. Серноокислотный лигнин окислялся в щелочной среде, в присутствии окислов и гидратов окислов металлов переменной валентности (0,0007 м) при $t = 180^\circ$, в течение 4-х часов [18].

Гидраты окислов и окислы металлов с низшей валентностью повышают выход лигниновых кислот. При этом идет процесс щелочной акти-

вазии с незначительным отщеплением метоксильных групп в количестве 1,5—2%, увеличением карбоксильных групп на 3—4%. Эти добавки снижают выход эфирорастворимых веществ.

Окислы металлов с высшей валентностью являются источниками кислорода. Процесс окисления идет интенсивно и глубоко. Выход лигниновых кислот мал и в них содержится большое количество карбоксильных групп. Количество эфирорастворимых возрастает, особенно в присутствии пятиокиси ванадия (13%). Был поставлен ряд опытов с различным количеством пятиокиси ванадия [19]. Продукты реакции разделены на растворимые в щелочи, эфире и воде. С увеличением количества пятиокиси ванадия уменьшается выход растворимых в щелочи лигниновых кислот. Наибольший выход эфирорастворимых (37%) получается с 5%-ным количеством пятиокиси ванадия. Исследовано также влияние температуры на выход эфирорастворимых при окислении в присутствии 5%-го количества пятиокиси ванадия. Наибольший выход эфирорастворимых получается при температуре 230°C.

Растворимые в эфире вещества представляют собой низкомолекулярные соединения, которые мы разделяли на альдегиды, фенолы, кислоты. При окислении гидролизного лигнина в присутствии 5% пятиокиси ванадия от веса лигнина, 30% NaOH, гидромодуль 1 : 10, при $t = 230^\circ$, времени 4 часа получено 37% эфирорастворимых, из которых 53% приходится на фенолы. Из фенольной фракции выделен гваякол в количестве 8,9% от взятого лигнина. Методом бумажной хроматографии в фенольной фракции обнаружен пирокатехин, в кислой — ванилиновая и протокатеховая кислоты, в карбонильной — ванилин, ацетованилон.

Исследованы также условия окисления гидролизного лигнина хлопковой шелухи и некоторых его производных в присутствии пятиокиси ванадия с целью получения низкомолекулярных эфирорастворимых веществ.

Окисление гидролизного лигнина хлопковой шелухи проводили в присутствии различных количеств пятиокиси ванадия, щелочи и при разных температурах. Выход эфирорастворимых не зависит от количества щелочи и количества пятиокиси ванадия, но сильно зависит от температуры. Максимальный выход эфирорастворимых (34,3%) получается в следующих оптимальных условиях: 30% NaOH от навески лигнина, 5% пятиокиси ванадия, гидромодуль 1 : 10; температура — 260°, время — 4 часа.

Метилированный диметилсульфатом гидролизный лигнин хлопковой шелухи (14,9% ОСН₃) в этих условиях окисляется с получением 50,2% эфирорастворимых. При окислении нитролигнина (3,92% азота) получается 32% эфирорастворимых; гидролизного лигнина хвойных пород — 22%; активированного кратковременным нагреванием до 205° со щелочью гидролизного лигнина хлопковой шелухи — 31%.

Таким образом, для сохранения ароматических звеньев при окислении лигнина, а следовательно, и для увеличения выхода эфирорастворимых необходимо защитить «слабое звено», которое легче всего подвергается окислению, т. е. гидроксильные группы.

Из растворимых в эфире продуктов окисления выделены индивидуальные вещества. При окислении гидролизного лигнина хлопковой шелухи в оптимальных условиях получается 12% смеси гваякола и пирокатехина и 17% ванилиновой и протокатеховой кислот от взятой навески лигнина.

Продукты окисления гидролизного лигнина могут явиться сырьем для получения пестицидов. Из гваякола, пирокатехина и продуктов их нитрования получены эфиры О-метил-О-этилтиофосфорной кислоты. Полученные препараты исследованы на инсектицидную активность. Силь-

ными инсектицидными свойствами обладают эфиры с нитрогруппой в бензольном кольце.

Электрохлорирование гидролизного лигнина

Гидролизный лигнин химически малоактивен. Используя процесс хлорирования лигнина можно, с одной стороны, увеличить в нем количество реакционноспособных функциональных групп и с другой — сделать его значительно более активным в связи с наличием подвижных атомов хлора.

Разработанные методы хлорирования лигнина связаны с применением неудобного в обращении хлора, приготовлением больших объемов хлорной воды.

А. Н. Новиковым [20] показана возможность электрохимического хлорирования лигнина. При небольшой плотности тока на аноде из графита или платины технические сернокислотный и солянокислотный лигнины хлорируются 5—15%-ной соляной кислотой или поваренной солью. За два часа можно ввести до 25% хлора в лигнин.

При электрохимическом хлорировании количество вводимого хлора почти не зависит от концентрации соляной кислоты при прочих равных условиях. Количество карбоксильных групп резко возрастает до 15%; число метоксильных групп снижается до 1,9%; практически не изменяется количество гидроксильных групп.

Электрохимическое хлорирование лигнина имеет ряд преимуществ: оздоравливается окружающая обстановка, не требуется специальной вытяжной или очистительной системы; для хлорирования можно использовать раствор поваренной соли, что дешевле, чем применение хлора; небольшой объем реакционных емкостей.

Из хлорированного гидролизного лигнина А. М. Петровой [21] получены цианистые производные и лигниновые кислоты.

Использование гидролизного лигнина для получения смол типа пульвербакелита

Пульвербакелит готовят на основе фенолформальдегидных смол, к недостаткам которых относятся использование сравнительно дорогого и дефицитного фенола, а также выделение значительного количества вредных газообразных продуктов при заливке горячего металла в формы. Нами получены лигнино-фенол-формальдегидные смолы из сернокислотного гидролизного лигнина Красноярского завода и активированного при $t = 200\text{—}210^\circ\text{C}$ в течение 6 часов едким натром гидролизного лигнина [21, 22, 23].

Испытания показали, что прочность песчаных образцов, приготовленных на связующем из лигнофенолформальдегидной смолы, полученной при отношении фенола к лигнину 3:1, не уступает образцам на основе пульвербакелита.

В производстве пульвербакелита можно 55% фенола и 80% формалина заменить активированным гидролизным лигнином; 25—30% фенола можно заменить на гидролизный лигнин. Исследовано влияние различных партий лигнина и содержание в нем влаги на качество лигнофенолформальдегидных смол. Установлено, что оптимальные количества формалина зависят от партии лигнинов. Влажность в пределах от 4 до 30% не ухудшает качество смол. Перед употреблением лигнин необходимо просеять через сито с диаметром отверстий 1 см. Предложен контроль варки лигнофенолформальдегидной смолы. Разработана технологическая схема получения.

Применение ультразвука для очистки гидролизного лигнина и выделения нативного лигнина

Для изучения химических превращений гидролизного лигнина необходимо исходный лигнин тщательно очистить от примесей, особенно углеводного характера. Очистку проводили как химическими способами, так и с помощью ультразвука. Исходный лигнин содержал: серной кислоты — 1,4%; легкогидролизуемых веществ — 1,3%; трудногидролизуемых — 23,9%; лигнина — 67,3%. После обычной очистки (нагревание с водой в течение 10 часов, с эфиром до обеспечения в течение 8—10 часов) получен гидролизный лигнин, содержащий метоксильных групп 10,5%, лигнина — 85,7%.

Технический гидролизный лигнин очищался от углеводов и смолистых веществ в следующих условиях: гидромодуль 1:15, время — 30 мин, при частоте акустических колебаний — 21,8 кгц в обычной ультразвуковой стандартной ванне. После обработки ультразвуком лигнин отфильтровывается, промывается холодной водой, высушивается, а затем обрабатывается эфиром. На очистку технического гидролизного лигнина ультразвуком тратится 30 мин. Очищенный с помощью ультразвука лигнин содержит 9,2% метоксильных групп и 88,0% лигнина.

Известные многочисленные методы выделения лигнина требуют много времени и проведение целого ряда операций. В большинстве случаев при выделении лигнина происходит его частичное окисление, конденсация и полученный препарат малоприменим к исследованию. Для выделения нативного лигнина из сосновых опилок нами был применен ультразвук [25]. При действии ультразвука на древесные опилки происходит продольное расщепление волокон целлюлозы на отдельные фибриллы, что приводит к разрушению биоструктуры древесины и, по-видимому, к разрыву связи лигнин—углеводы [26].

Предлагаемый способ отличается от ранее известного тем, что древесные опилки не подвергаются размолу на вибрационной мельнице, а лигнин извлекается из древесины диоксаном при одновременном облучении ультразвуком.

Применение ультразвука позволяет совместить операции «размола» и «экстрагирования». Для выделения лигнина применялись смеси диоксана с водой и ацетона с водой. Выход препарата лигнина зависит от продолжительности облучения ультразвуком: с увеличением времени облучения возрастает выход лигнина и достигает после 8 часов 15% к исходному лигнину. Дальнейшее увеличение времени не дает повышения выхода лигнина. Исследованы физические и химические свойства ультразвукового лигнина [27, 28, 29]. Средневесовой молекулярный вес определен в Архангельском лесотехническом институте доц. В. Д. Богомолковым методом неустановившегося равновесия на ультрацентрифуге в пиридине, величина его 1900—2000. Коэффициент диффузии равен $1,462 \cdot 10^{-6}$ см²/сек, определен на центрифуге.

Ультрафиолетовый адсорбционный спектр лигнина получен на спектрофотометре СФ-4. Характер УФ-спектра тождествен спектру лигнина Бьёркмана. Найдены три полосы: одна с ясно выраженным максимумом при 281 м и две в виде изгиба кривой — 230 и 338 м. Коэффициент молярного поглощения рассчитывался на фенилпропановую единицу. ИК-спектр ультразвукового лигнина идентичен со спектром лигнина Бьёркмана, но интенсивность поглощения в области 1710—1730 см⁻¹ для ультразвукового лигнина выше. Концентрация свободных радикалов проводилась методом ЭПР на приборе РЭ-1301, составляет $1 \cdot 1 \cdot 10^{16}$ на г.

Детальное исследование свойств ультразвукового лигнина дает основание считать, что выделенный этим способом лигнин весьма близок

к лигнину Бьёркмана и может быть рекомендован для исследования как одна из подходящих монодисперсных моделей протолигнина.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Чудаков. Сб. «Химия древесины», № 1, 311, 1968.
2. Б. В. Тронов, Л. А. Першина, В. М. Морозова, А. В. Коваленок, А. И. Галочкин. Гидролизная и лесохимическая промышленность, 5, 1961.
3. Л. А. Першина. Исследование взаимодействия лигнинов с фосфорорганическими соединениями. Докторская диссертация, Рига, 1968.
4. Л. А. Першина, А. И. Галочкин, Г. Г. Лыхина. Сб. «Химия древесины», № 1, 325, 1968.
5. Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко. Тр. конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии. Тарту, 1, 151, 1962.
6. Тоц А., Векс Т., J. Am. Chem. Soc., 72, 3191 (1950).
7. Л. А. Першина. Итоги исследований по химии за 50 лет. Тр. межвузовской конференции, Томск, 79, 1968.
8. Л. А. Першина, С. Н. Загребельный. Изв. ТПИ, 111, 45, 1961.
9. Л. А. Першина, А. И. Галочкин, В. П. Жучков, В. В. Вагин. Авторское свидетельство № 178235, 30 октября 1965.
10. Б. В. Тронов, Л. А. Першина. Рефераты докладов и сообщений IX Менделеевского съезда, № 4, 133, 1965.
11. Б. В. Тронов, Л. А. Першина, А. В. Коваленок. Изв. ТПИ, 136, 39, (1965).
12. А. В. Коваленок, Л. А. Першина. Докл. межвузовской конференции «Университеты — сельскому хозяйству». М., вып. 3, 1961.
13. А. В. Коваленок, Л. А. Першина, К. С. Трубачева. Сб. «Вопросы химизации с/х Томской области», 148, 1965.
14. Э. Б. Кербабаяев, Л. А. Першина, В. И. Васьков. Тр. ЦНИДИ, вып. 18, 121, 1968.
15. Б. В. Тронов, Л. А. Першина, А. И. Галочкин. Авторское свидетельство № 164276, 18 июня 1964.
16. Л. А. Першина, Ю. С. Пилипчук, В. И. Шуфледович. Сб. «Химия древесины», № 4, 1969.
17. Л. А. Першина, В. П. Жучков. Решение о выдаче авторского свидетельства по заявке № 1216224/23—4, 10 октября 1968.
18. Л. А. Першина, В. П. Васильева. Изв. ТПИ, 136, 33 (1965).
19. Л. А. Першина, В. Н. Кускина, В. П. Васильева. Изв. ТПИ, 136, 36, (1965).
20. А. Н. Новиков. «Гидролизная и лесохим. промышленность», № 1, 1961.
21. А. М. Петрова. Тр. ТГУ, 170, 15 (1964).
22. Л. А. Першина, А. Н. Новиков, М. В. Моисеенко, В. И. Комарова. Изв. ТПИ, 112, 64 (1963).
23. А. Н. Новиков, Л. А. Першина, М. В. Моисеенко, В. И. Комарова. Изв. ТПИ, 112, 67 (1963).
24. Л. А. Першина, А. Н. Новиков, А. И. Галочкин. Изв. ТПИ, 126, 46, (1964).
25. Л. А. Першина, Б. А. Янковский. Тр. I научной конференции Томского отд. ВХО им. Д. И. Менделеева, 96, 97, 1968.
26. Б. А. Янковский, Л. А. Першина. Материалы конференции СО АН СССР. Иркутский ин-т орг. химии, 294, 1967.
27. Л. А. Першина, Б. А. Янковский. Рефераты докладов и сообщений IX Менделеевского съезда, № 4, 128, 1965.
28. Б. А. Янковский. Сб. «Химия древесины», № 1, 147, 1968.
29. Б. А. Янковский, Л. А. Першина. Сб. «Химия древесины», № 3, 57, 1968.