

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛИГНИНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

С. В. Алеева*, О. В. Лепилова, С. А. Кокшаров

УДК 677.021.15:544.1

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской АН,
153045, Иваново, Россия; e-mail: sva@isc-ras.ru

(Поступила 18 декабря 2019)

С применением экстракционного метода Бьеркмана получены препараты лигнина из сурового льняного волокна и материала, подвергнутого воздействию щелочного раствора борогидрида натрия. Идентифицированы пики индивидуальных колебательных процессов всех видов ковалентных связей в функциональных группах биополимера. Подтвержден механизм индуцированной деструкции лигнина в результате дестабилизации эфирной связи, прилегающей к восстанавливаемой карбонильной группе пропанового звена макромолекулы. Восстановление карбонила сопровождается двукратным увеличением интенсивности полосы поглощения алкильных гидроксильных групп и четырехкратным возрастанием числа оксиарильных группировок, что свидетельствует о накоплении в системе структурных звеньев в свободной фенольной форме. Сопоставлена динамика структурных превращений, оценена продолжительность последовательно-параллельного протекания процессов восстановления и деструкции полимера.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием, лигнин, щелочно-восстановительная деструкция.

Lignin preparations were obtained from harsh flax fiber and material exposed to an alkaline solution of borohydride sodium using the Bjerkmann extraction method. Peaks of individual vibrational processes of all types of covalent bonds in the functional groups of the biopolymer were identified. The mechanism of induced lignin destruction as a result of destabilization of the ether bond adjacent to the reduced carbonyl group in the propane link of the macromolecule was confirmed. The reduction of carbonyl is accompanied by a twofold increase in the intensity of the absorption band of alkyl hydroxyls and a fourfold increase in the number of hydroxyaryl groups, which indicates to the accumulation of structural units in the free phenolic form in the system. The dynamics of structural transformations was compared, and the duration of the serial-parallel processes of polymer reduction and destruction was estimated.

Keywords: FT-IR spectroscopy, lignin, alkaline reducing destruction.

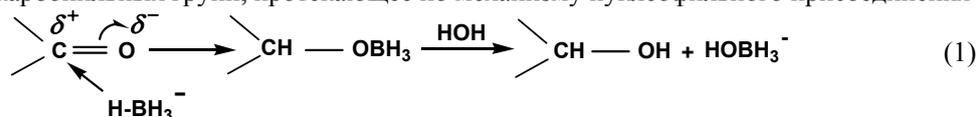
Введение. Метод ИК-спектроскопии широко используется для идентификации продуктов органического синтеза [1, 2] и структурной модификации полимеров [3, 4], а также для контролируемого извлечения компонентов биополимерных систем, в частности лигнина [5]. Изучение ИК-спектров лигнина как индивидуального соединения применяется для анализа соотношения фенилпропановых звеньев полимера в *n*-гидроксипропановой, гваяцильной и синрингильной формах [6, 7]. Развитие нового направления переработки лигноцеллюлозного сырья — биорефайнинга, основанного на прорывных технологиях выделения компонентов для производства продукции с высокой добавленной стоимостью, — предполагает углубленное изучение состояния лигнина с применением неразрушающих методов анализа [8]. ИК-спектроскопия рассматривается как один из основных методов получения информации для хемометрического анализа свойств лигноцеллюлозных материалов [9]. Изменение свойств лигнина имеет практическое значение при получении фенолформальдегидных производ-

STUDY OF REDUCING DESTRUCTION OF LIGNIN BY FT-IR SPECTROSCOPY

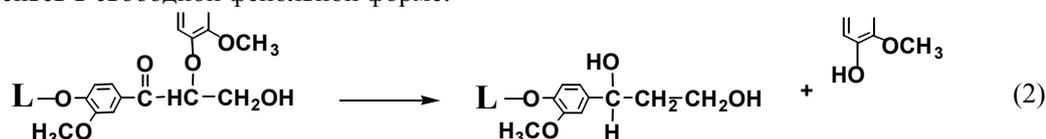
S. V. Aleeva*, O. V. Lepilova, S. A. Koksharov (G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045, Russia; e-mail: sva@isc-ras.ru)

ных для создания композитов [10], а также для повышения антисептической активности растительной биомассы, подвергаемой пиролизу, при производстве биоцидов инсектицидного и антимикробного действия [11]. Контроль деструкции лигнина важен при получении нового вида полупродукта для производства углеродных микро- и нановолокон [12, 13].

Изменение активности функциональных групп при модификации лигнина позволяет получать эффективные сорбенты, в том числе для очистки сточных вод от тяжелых металлов [14]. Обработка лигноцеллюлозных материалов раствором борогидрида натрия и специальные методы биомодификации [15, 16] обеспечивают возрастание сорбционного поглощения водорастворимых красителей в четыре раза и фенола в 12 раз [17]. Повышение сорбции связывают с активацией лигнина. На основании данных дифференциальной УФ-спектроскопии препаратов лигнина сделано предположение [18], что восстановление карбонильных групп, протекающее по механизму нуклеофильного присоединения



дестабилизирует прилегающую к ней эфирную связь между фенилпропановыми фрагментами макромолекулы лигнина (L). Это приводит к ее разрыву и обуславливает появление дополнительного количества звеньев в свободной фенольной форме:



Настоящая работа посвящена изучению состояния льняного лигнина в условиях щелочно-восстановительной обработки для экспериментального подтверждения механизмов протекания химических превращений в полимере.

Эксперимент. Исследованы препараты исходного и модифицированного лигнина, выделенные из льняного волокна путем экстракции полимера водно-диоксановым раствором по методу Бьеркмана [19]. Модификация полимера проведена в процессе обработки (Red-обработки) льноволокна в растворе, содержащем (г/л): 2 NaBH₄, 5 NaOH, 5 Na₂CO₃. Длительность воздействия при T = 95 °C 15—60 мин. ИК-спектры зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 80v фирмы Bruker в диапазоне 400—4000 см⁻¹. Образцы подготовлены в виде спрессованных таблеток из смеси лигнина и порошка KBr в соотношении 1:150. Сравнение спектрограммы препарата из немодифицированного льноволокна с литературными данными показывает соответствие совокупности характеристических полос поглощения (ПП) для льняного лигнина [20]. Для выявления индивидуальных ПП проведено разложение спектрального контура на составляющие путем статистического моделирования по методу наименьших квадратов. С применением атласа ИК-спектров поглощения полимеров [21] идентифицированы пики индивидуальных колебательных процессов всех видов ковалентных связей в функциональных группах лигнина.

При анализе спектральных кривых базовая линия проведена по трем точкам наименьшего поглощения при 740, 1840 и 3950 см⁻¹. Интенсивность характеристических пиков оценена в сравнении с полосой внутреннего стандарта 1512 см⁻¹, которая характеризует C-C-валентные колебания ароматического кольца ν_{C-C(ar)}. Оптическая плотность в анализируемом максимуме поглощения определена из соотношения: $D = \lg I_0/I$, где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего излучений. Состояние функциональных групп оценено по относительной оптической плотности анализируемой полосы колебаний $dD = D/D^{BC}$, где D и D^{BC} — оптическая плотность в максимуме анализируемой полосы колебаний и внутреннего стандарта. При погрешности измерения $I = \pm 0.1$ % точность определения показателя $dD = \pm 5$ %.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены фрагменты спектров, на которых сосредоточена совокупность характеристических ПП исходного лигнина и препарата, подвергнутого действию восстановителя. Оценка изменений состояния функциональных группировок полимера проведена по каждому из пиков, отмеченных выносками и трансформирующихся в результате модификации. Последовательному анализу подвергнуты выделенные на рис. 1 участки I—III: 1800—1475, 1475—775 и 3700—2800 см⁻¹ соответственно.

Результаты дифференцированного анализа ПП путем вычленения откликов индивидуальных колебательных процессов и сопоставления их амплитуды D с поглощением D^{BC} на полосе внутреннего

стандарта $\nu_{C-C(Ar)}$ при 1512 см^{-1} представлены на рис. 2. На участке I пики отражают восстановление непредельных связей в структуре полимера. Валентные колебания карбонильной группы $\nu_{C=O}$ формируют парно расположенные ПП 1731 и 1595 см^{-1} . Первая полоса на кривой 1 имеет индивидуальный пик, который исчезает после Red-обработки. Более низкочастотный пик перекрывается с обертоном скелетных колебаний в ароматическом кольце $\nu_{C-C(Ar)}$. Геометрия последнего, подобно основному пику внутреннего стандарта, не меняется при воздействии восстановителя, что позволяет вычленив поглощение карбонила путем графического вычитания параметров пика 1595 см^{-1} (кривая 2) из суммарного максимума на кривой 1.

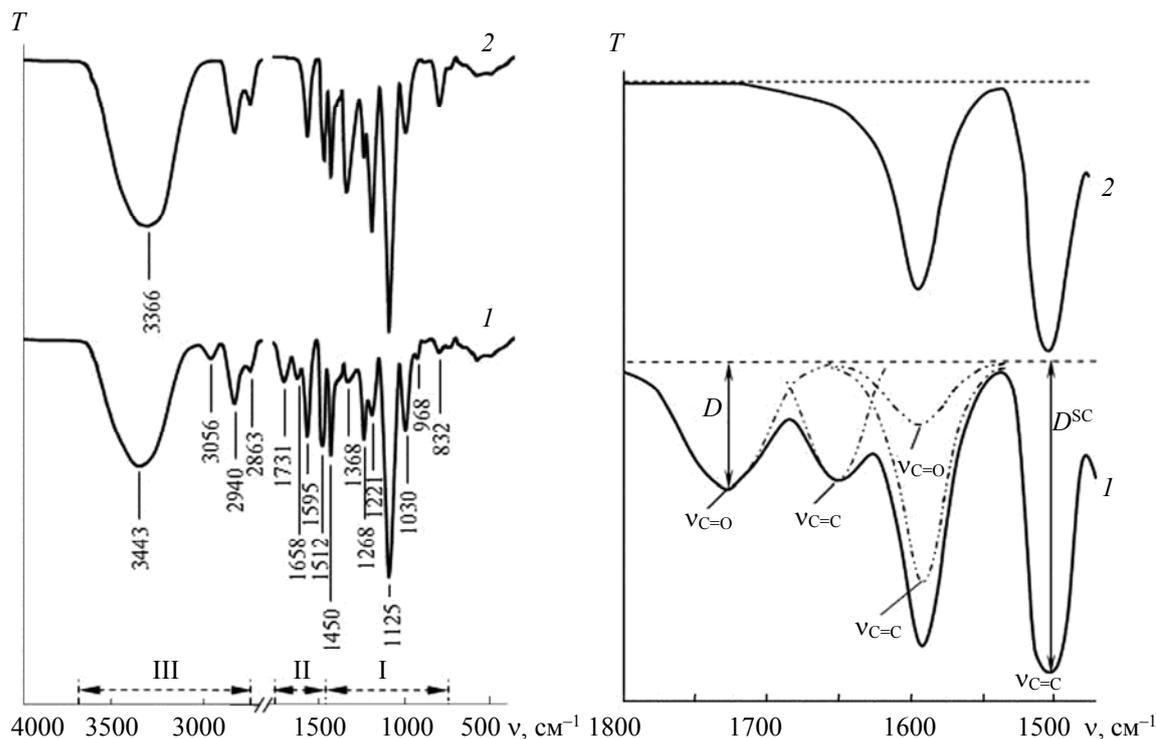


Рис. 1. ИК-спектры исходного лигнина (1) и после Red-обработки (2) в течение 1 ч

Рис. 2. Участок I на спектрах исходного (1) и модифицированного (2) лигнина

ПП 1658 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям двойной связи $\nu_{C=C}$ в алкеновой группировке гваяцильного звена макромолекулы. Полнота ее восстановления в результате модифицирующей обработки отражается в исчезновении пика на кривой 2. Аналогичные изменения наблюдаются на рис. 3, а для полосы деформационных колебаний $\delta_{C=C(Alk)}$ в ненасыщенных алкилах при 968 см^{-1} . Восстановление непредельной связи закономерно сопровождается повышением интенсивности дублетной полосы валентных колебаний ν_{C-H} в метильных и метиленовых группах при 2860 и 2940 см^{-1} (рис. 3, б). Вместе с тем прилегающая полоса ν_{C-H} в альдегидных группировках при 3050 см^{-1} (кривая 1) исчезает на кривой 2 в связи с восстановлением карбонила до первичной спиртовой группы.

При анализе неисчезающих (трансформирующихся) ПП исходили из положения, что асимметричная форма пика свидетельствует о наложении на определенном участке спектра откликов нескольких колебательных процессов в связях разного типа. Варианты комбинированного построения симметричных составляющих интегральной спектральной полосы получены путем статистического моделирования по методу наименьших квадратов.

Асимметричность пика при 1035 см^{-1} (рис. 3, а) обусловлена наложением интенсивной полосы валентных колебаний эфирной группировки между фенилпропановыми звеньями ν_{C-O-C} на слабую полосу колебаний ν_{C-O} в первичной спиртовой группе с максимумом при 1030 см^{-1} . Три максимума поглощения в интервале $1400\text{—}1150\text{ см}^{-1}$ удалось разложить на пять индивидуальных полос колеба-

тельных процессов: $\delta_{\text{O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$ в ароматических гидроксилах (1368 и 1221 cm^{-1}), $\nu_{\text{C-H}}$ и $\nu_{\text{C-C}}$ в ароматическом кольце (1320 и 1270 cm^{-1}) и $\nu_{\text{C-O-C}}$ в алкил-арильных эфирных мостиках (1268 cm^{-1}). Наглядно сопоставление нарастающей амплитуды пиков $\delta_{\text{O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$ относительно второго обертона внутреннего стандарта ($\nu_{\text{C-C}} = 1270$ cm^{-1}) отражает накопление в полимере структурных звеньев в свободной фенольной форме в результате гидролиза эфирных связей.

Аргументом в подтверждение деструкции лигнина по схеме (2) является смещение максимума широкой ПП в диапазоне 3100 — 3700 cm^{-1} (рис. 3, б). Полоса сформирована валентными колебаниями $\nu_{\text{O-H}}$ всех разновидностей гидроксильных групп, участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей. Максимум алифатических гидроксидов расположен в более высокочастотной области (3443 cm^{-1}) по сравнению с формой ArOH (3295 cm^{-1}) [7]. В спектре исходного полимера (кривая 1) доминирующее влияние оказывают группы пропанового радикала, в пять раз превышая интенсивность полосы фенольных гидроксидов. После модификации (кривая 2) пропорция сокращается до двух раз на фоне общего повышения интенсивности поглощения, что позволяет судить о масштабности перевода структурных звеньев полимера в свободную фенольную форму.

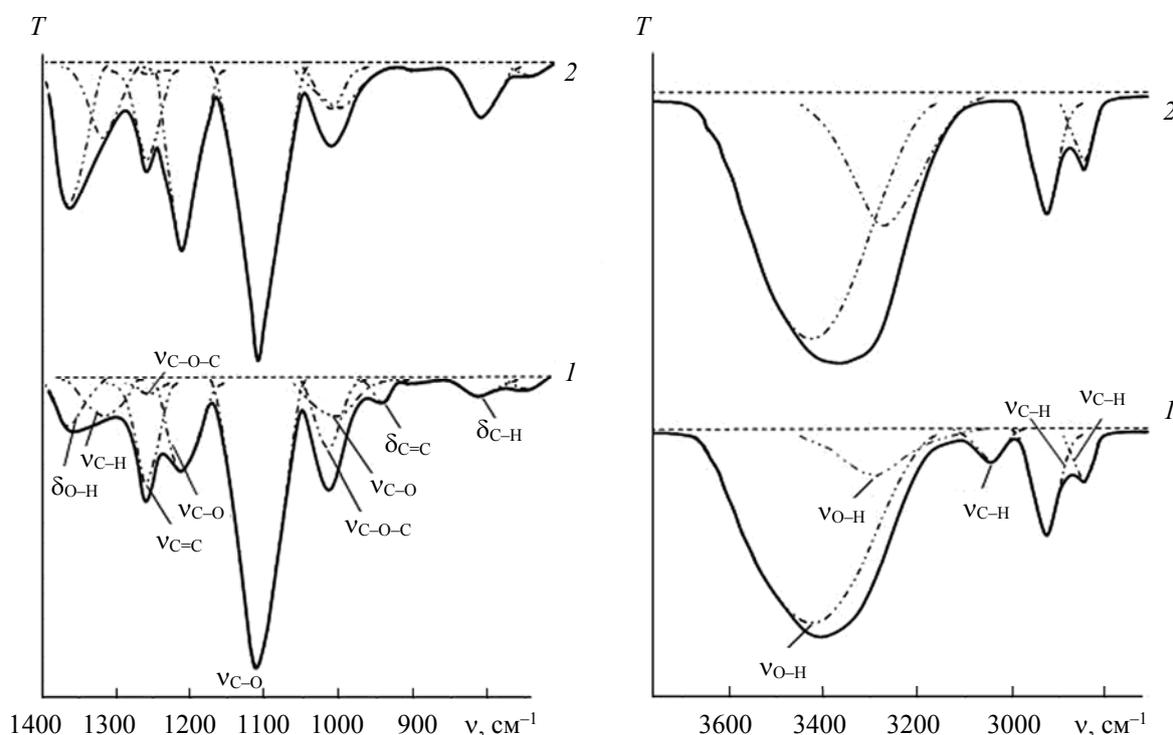


Рис. 3. Анализ ПП на участках II (а) и III (б) ИК-спектров лигнина в исходной (1) и восстановленной (2) формах

Результаты математической обработки спектральных данных, сгруппированные по типу дифференцируемых колебательных процессов, представлены в табл. 1. Анализ включает в себя регистрацию динамики изменений для трех параметров продолжительности Red-обработки (15, 30 и 60 мин). Результаты позволяют проследить закономерности в последовательно-параллельном протекании превращений, инициируемых воздействием восстановителя. Позиции 1—4 демонстрируют, что полнота превращений, связанных с восстановлением карбонильных групп, составляет ~ 60 % за первые 15 мин и 100 % по истечении 30 мин. Преобразования в алкеновых радикалах (позиции 5—7) происходят медленнее: за 30 мин на 85—90 % с полным завершением в течение 1 ч. При этом реакция идет параллельно с восстановлением карбониллов, поскольку за первые 15 мин изменения показателя dD для данной группы ПП превышают 60 %.

Т а б л и ц а 1. Изменение относительной оптической плотности (*dD*) полос ИК-спектра лигнина при увеличении длительности модификации льноволокна

№	Тип колебания	Группировка	ν , см^{-1}	Длительность Red-обработки, мин			
				0	15	30	60
1	$\nu_{\text{C=O}}$	$\text{R}_2\text{C=O}$	1731	0.11	0.04	0	0
			1595	0.98	0.38	0	0
2	$\nu_{\text{C-H}}$	RHC=O	3056	0.17	0.09	0	0
3	$\nu_{\text{C-O}}$	R_2CHOH	1125	3.89	5.95	7.86	7.86
		RCH_2OH	1030	0.26	0.33	0.37	0.37
4	$\nu_{\text{O-H}}$	$\text{AlkOH} \cdots$	3443	1.13	1.71	1.79	1.79
5	$\nu_{\text{C=C}}$	Alk	1658	0.36	0.28	0.04	0
6	$\delta_{\text{C=C}}$	Alk	968	0.22	0.13	0.03	0
7	$\nu_{\text{C-H}}$	Alk	2940	0.56	0.68	0.72	0.75
			2863	0.26	0.31	0.37	0.39
8	$\nu_{\text{C-O-C}}$	Alk-O-Ar	1268	0.11	0.11	0.10	0.09
			1035	0.58	0.54	0.46	0.43
9	$\nu_{\text{C-O}}$	ArOH	1221	0.68	0.74	1.93	2.31
10	$\delta_{\text{O-H}}$	ArOH	1368	0.36	0.66	1.26	1.56
11	$\nu_{\text{C-H}}$	ArOH	1320	0.26	0.37	0.51	0.61
12	$\delta_{\text{C-H}}$	ArOH	832	0.13	0.22	0.39	0.48
13	$\nu_{\text{O-H}}$	$\text{ArOH} \cdots$	3295	0.22	0.35	0.66	0.81

С явной задержкой ($\leq 25\%$ за первые 15 мин) протекает разрыв алкил-арильной эфирной связи (позиция 8). Это согласуется с изменениями полос, характеризующих колебания связей в гидроксипропановом радикале (позиции 9—13): 25—30 % за 15 мин. При этом максимальная скорость превращений наблюдается на втором контрольном промежутке времени $>3\%$ в 1 мин, что в четыре раза превышает темп изменений на заключительном получасовом отрезке. Можно полагать, что ускоренная фаза трансформации данной группы полос отражает представленный на схеме (2) механизм индуцированной деструкции лигнина в результате дестабилизации эфирной связи, прилегающей к восстанавливаемому карбонилу. Последующая медленная стадия превращений, очевидно, связана с иницированием гидролиза эфирной связи под действием щелочного агента.

Наиболее эффективная модификация пропанового звена макромолекулы лигнина достигается при воздействии борогидрида натрия в течение 30 мин, обеспечивая повышение содержания спиртовых группировок в алкильном радикале в два раза. Для деструкции лигнина длительность обработки целесообразно увеличить до 60 мин, при этом обеспечивается четырехкратное повышение количества структурных звеньев в свободной фенольной форме.

Заключение. Осуществлен анализ ИК-спектров льняного лигнина с выявлением индивидуальных полос колебаний в функциональных группах, позволяющий оценить изменение состояния лигнина в условиях обработки борогидридом натрия. Получено экспериментальное подтверждение индуцированной деструкции лигнина в результате дестабилизации эфирной связи, прилегающей к восстанавливаемой карбонильной группе пропанового звена макромолекулы. Выявлено последовательно-параллельное протекание процессов восстановления карбонильной группы и разрыва эфирной связи между фенилпропановыми звеньями полимера; восстановительная обработка в течение 30 мин повышает содержание спиртовых группировок в алкильном радикале в два раза, в течение 60 мин обеспечивается четырехкратное увеличение количества структурных звеньев лигнина в свободной фенольной форме.

Исследования выполнены в рамках госзадания Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской АН (проект № 012012 60483) с использованием приборной базы ЦКП “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

- [1] **Y.-Ch. Liu, J.-S. Wang, K.-L. Huang, W. Xu.** *Polym. Bull.*, **64** (2010) 159—169; doi: 10.1007/s00289-009-0150-z
- [2] **А. С. Орлов, С. А. Киселев, Е. А. Киселева, А. В. Бусева, В. И. Машуков.** *Журн. прикл. спектр.*, **80**, № 1 (2013) 51—57 [A. S. Orlov, S. A. Kiselev, E. A. Kiseleva, A. V. Budeeva, V. I. Mashukov. *J. Appl. Spectr.*, **80** (2013) 47—53]
- [3] **V. T. Shashkova, I. A. Matveeva, N. N. Glagolev, T. S. Zarkhina, P. S. Timashev, V. N. Bagratashvili, A. B. Solov'eva.** *Russ. J. Phys. Chem. A*, **90**, N 10 (2016) 1925—1930; doi: 10.1134/S0036024416100241
- [4] **N. V. Losev, T. E. Nikiforova, L. I. Makarova, I. M. Lipatova.** *Protect. Metals Phys. Chem. Surfaces*, **53**, N 5 (2017) 801—806; doi: 10.1134/S2070205117040141
- [5] **М. В. Коньчева, В. Г. Стокозенко, А. П. Морыганов, Ю. В. Титова.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **53**, № 6 (2010) 82—86; https://elibrary.ru/download/elibrary_15125885_51481301.pdf
- [6] **О. Ю. Деркачева.** *Журн. прикл. спектр.*, **80** (2013) 688—694 [O. Y. Derkacheva. *J. Appl. Spectr.*, **80**, N 5 (2013) 670—676]
- [7] Методы исследования древесины и ее производных, под ред. Н. Г. Базарновой, Барнаул, АГУ (2002)
- [8] **E. L. Akim.** *Fibre Chem.*, **48**, N 3 (2016) 181—190; doi: 10.1007/s10692-016-9765-7
- [9] **C. Zhou, W. Jiang, B. K. Via, O. Fasina, G. Han.** *Carbohydr. Polym.*, **121** (2015) 336—341; doi: 10.1016/j.carbpol.2014.11.06
- [10] **Y. Nordström, J. Norberg, E. Sjöholm, R. Drougge.** *J. Appl. Polym. Sci.*, **129** (2013) 1274—1279; doi: 10.1002/app.38795
- [11] **M. M. Hossain, I. M. Scott, B. D. McGarvey, K. Conn, L. Ferrante, F. Berruti, C. Briens.** *J. Pestic. Sci.*, **88** (2015) 171—179; doi: 10.1007/s10340-014-0568-4
- [12] **I. A. Gilca, R. E. Ghitescu, A. C. Puitel, V. I. Popa.** *J. Iran. Polymer.*, **23** (2014) 355—363; doi: 10.1007/s13726-014-0232-0
- [13] **T. Cordero, J. C. Otero, M. Marquez, T. Cordero, J. C. Otero, M. Marquez, A. Barrero, I. G. Loscertales.** *Adv. Mater.*, **19** (2007) 4292—4296; doi: 10.1002/adma.200700963
- [14] **Yu. Ge, Zh. Li.** *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **65** (2018) 7181—7192; doi: /10.1021/acssuschemeng.8b01345
- [15] **S. A. Koksharov, S. V. Aleeva, O. V. Lepilova.** *AUTEX Res. J.*, **15**, N 3 (2015) 215—225; doi: 10.1515/aut-2015-0003
- [16] **S. V. Aleeva, S. A. Koksharov.** *Russ. J. Gen. Chem.*, **82**, N 13 (2012) 2279—2293; doi: 10.1134/S107036321213
- [17] **S. A. Koksharov, S. V. Aleeva, O. V. Lepilova.** *Int. J. Chem. Eng.*, **2019** (2019) 1—11; doi:10.1155/2019/4137593.
- [18] **O. V. Lepilova, S. Spigno, S. V. Aleeva, S. A. Koksharov.** *J. Eur. Chem. Technol.*, **19**, N 1 (2017) 31—40; doi: 10.18321/ectj500
- [19] **B. Jiang, Yu. Zhang, T. Guo, H. Zhao, Y. Jin.** *Polymers*, **10** (2018) 736; doi:10.3390/polym10070736
- [20] **C. G. Boeriu, D. Bravo, R. J. A. Gosselink, J. E. G. van Dam.** *Ind. Crop. Prod.*, **20** (2004) 205—218; doi: 10.1016/j.indcrop.2004.04.02
- [21] **E. Pretsch, Ph. Buhlmann, M. Badertscher.** *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009)