

## Zmeny infračervených spektier smrekového lignínu v oblasti 1600—1800 $\text{cm}^{-1}$ v priebehu acidolýzy

J. POLČIN, B. KOŠÍKOVÁ, P. ŠIPOŠ, M. DANDÁROVÁ-VAŠÁTKOVÁ, J. SUCHÝ

ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Bratislava

V poslednom čase sa podarilo podstatnejšie upresniť názory na štruktúru lignínu. Dospelo sa k názoru, že v makromolekule lignínu prevažne prevláda éterická arylglycerínová štruktúra, kombinovaná s fenylykumarónovými jednotkami. Časť bočných reťazcov musí však na základe viacerých dôkazov vykazovať aj ketolovú štruktúru, ako ju svojho času predpokladal H. Hibbert na základe prác s alkoholózou lignínu [1], resp. N. N. Šoriginová na základe deštrukcie lignínu sodíkom v kvapalnom amoniaku [2—4].

V poslednom období veľa prác v tomto smere urobil najmä K. Freudenberg so svojou školou [5—14], E. Adler [15—20], K. Kratzl [21], F. Nord a W. J. Schubert [22] a iní. Pritom vychádzali jednak z modelových látok, tzv. biosyntetického lignínu, jednak z prírodných lignínov, izolovaných za miernych podmienok podľa F. E. Braunsa [23, 24], prípadne A. Björkmana [25—27].

V našej práci tiež potvrdzujeme prítomnosť karbonylových skupín v ligníne, ako aj ich prešmykovanie v priebehu acidolýzy lignínu v smrekovom dreve v prostredí metylalkoholu, resp. dioxánu, pričom sa opierame o výsledky infračervených spektrofotometrických meraní. Pri práci sme použili ligníny uvoľnené acidolýzou i niektoré modelové látky, a to v pôvodnom stave, ako aj po rozličných chemických premenách, napríklad po redukcii, metylácii, reakcii s fenylyhydrazíni, hydroxylamínom a pod.

### Experimentálna časť

#### *Vzorky a ich príprava*

Pokusy sa robili s lignínmi izolovanými zo smrekových pilín (*Picea excelsa*) o veľkosti 0,2—0,5 mm, z ktorých sa odstránili extraktívne látky extrakčnou zmesou benzén—etylalkohol (1 : 2) podľa metódy TAPPI [28]. Chemický rozbor pilín je uvedený v práci [18]. Lignín sa izoloval pomocou acidolýzy v metanole a dioxáne po rôzne dlhú reakčnú dobu za týchto podmienok: teplota — bod varu metanolu, resp. dioxánu, katalyzátor 2 % HCl, doba 5 minút až 16 hodín, pomer pilín k extrahovadlu 1 : 20. Bližší pracovný postup metanolýzy je uvedený v práci [29]. Pri použití dioxánu bol pracovný postup obdobný, rozdiel bol jedine v premývaní. Piliny sa po skončení acidolytickej reakcie premyli dioxánom do neutrálnej reakcie a za účelom odstránenia dioxánu sa premyli ešte metanolom.

Ako porovnávacía vzorka sa použil Braunsov lignín, získaný dlhodobou extrakciou smrekovej drevoviny metanolom za studena bez prítomnosti katalyzátora, ako aj niektoré nízkomolekulové zlúčeniny, ako škoricový aldehyd, kyselina škoricová, *p*-metoxyškoricová, ferulová a pod.

### Chemické premeny vzoriek

Vzhľadom na to, že infračervenou spektrofotometriou nie je možné s dostatočnou istotou identifikovať niektoré funkčné skupiny, ktorých absorpčné pásy ležia blízko seba alebo sa prekrývajú (napríklad skupiny  $\text{—C=O}$  a  $\text{—COOH}$ ), podrobili sme jednotlivé izolované ligníny, ako aj porovnávacie vzorky špecifickým chemickým reakciám, ktorými sme menili zloženie jednotlivých funkčných skupín. Z príslušných zmien v infračervených spektrách takto získaných vzoriek bolo potom možné s dostatočnou presnosťou usúdiť na druh, charakter, ako aj polohu zisťovaných funkčných skupín. Pre uvedené účely sme zvolili tieto chemické reakcie: pôsobenie  $\text{NaOH}$  na lignín, redukcia lignínu s  $\text{NaBH}_4$  a  $\text{LiAlH}_4$ , reakcie karbonylových skupín lignínu s 2,4-dinitrofenylhydrazínom, fenylhydrazínom a hydroxylamínom a napokon metylácia diazometánom.

a) Na lignín sa pôsobilo hydroxydom sodným:

1. za studena — lignín sa rozpustil v potrebnom množstve vodného roztoku 0,1 N- $\text{NaOH}$ . Po 10 minútovom pôsobení sa odpipetoval alikvotný podiel roztoku lignínu. Tento sa opatrne zneutralizoval, potom slabo okyslil, čím sa vyzrážal lignín, ktorý sa odfiltroval a premyl vodou;

2. za tepla — ostávajúca časť roztoku lignínu v  $\text{NaOH}$  sa po odobratí prvého alikvotného podielu za studena nechala reagovať pri  $100\text{ }^\circ\text{C}$  na vodnom kúpeli. V určitých časových intervaloch (1, 2,  $2\frac{1}{2}$ , 3,  $5\frac{1}{2}$  hod.) sa odoberali alikvotné podiely, lignín sa izoloval obdobne ako pri pôsobení za studena. Uvedené pokusy sa robili za prístupu vzduchu. Obdobne sa vykonala séria pokusov v atmosfére dusíka.

b) Redukcia lignínu s  $\text{NaBH}_4$ :

1. za studena — 1 váhový diel lignínu sa rozpustil v 60 dieloch metanolu, roztok sa mierne zalkalizoval hydroxydom sodným a pridalo sa 0,4 dielu  $\text{NaBH}_4$ . Redukcia prebiehala 5 dní pri laboratórnej teplote, pričom každý deň sa pridávalo 0,4 dielu  $\text{NaBH}_4$ . Po skončení redukcie sa zriedenou  $\text{HCl}$  upravilo prostredie asi na  $\text{pH}$  2, čím sa vyzrážal lignín, ktorý sa odfiltroval a po premytí vysušil nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;

2. za tepla — 1 váhový diel lignínu v 60 dieloch metanolu s 2 dielmi  $\text{NaBH}_4$  (mierne alkalické prostredie) sa varil pod spätným chladičom na vodnom kúpeli. Roztok sa ochladil a lignín sa izoloval rovnakým spôsobom ako pri redukcii za studena.

c) Reakcia lignínu s 2,4-dinitrofenylhydrazínom

Metanoličný roztok lignínu a 2,4-dinitrofenylhydrazínu v malom nadbytku vzhľadom na lignín sa 5 minút varil na vodnom kúpeli. Po ochladení vylúčený hydrazón sa odfiltroval a premyl sa metanolom.

d) Reakcia lignínu s fenylhydrazínom

Vykonala sa obdobným spôsobom ako reakcia s 2,4-dinitrofenylhydrazínom.

e) Reakcia lignínu s hydroxylamínom

Najprv sa pripravil roztok hydroxylamínu tým spôsobom, že sa 1 mól chloridu hydroxylamónneho rozpustil v malom množstve vody a pridal sa roztok 1 mólu  $\text{KOH}$  v metanole. Vylúčený  $\text{KCl}$  sa odfiltroval a vo filtráte sa rozpustilo 0,4 g lignínu. Roztok sa 4 hodiny varil pod spätným chladičom. Alkohol sa oddestiloval a po pridaní vody do zvyšku sa vylúčil oxím, ktorý sa odfiltroval a premyl vodou.

*f) Reakcia lignínu s  $\text{LiAlH}_4$* 

Do dioxánového roztoku  $\text{LiAlH}_4$  sa za studena prikvapkával roztok lignínu v dioxáne (váhový pomer  $\text{LiAlH}_4$  a lignínu bol asi 1 : 1). Roztok sa 10 minút varil na vodnom kúpeli. Po ochladení sa pridal vlhký éter (na rozloženie nezreagovaného  $\text{LiAlH}_4$ ). Éter sa odparil a po pridaní vody sa vyzrážal lignín, ktorý sa odfiltroval a vysušil. Obdobne sa upravovali porovnávacie vzorky.

Zo všetkých vzoriek pripravených uvedenými postupmi sa zhotovili infračervené spektrá.

*Príprava vzoriek pre spektrofotometrické merania*

Infračervené spektrá sa získali za použitia tabletovej techniky na spektrofotometri UR 10 Zeiss, Jena. Vzorka na meranie sa pripravila tak, že 3 mg lignínu sa mleli so 700 mg KBr vo vibračnom mlyne a po evakuovaní zmesi vo forme sa vylisovala tableta o priemere 17 mm.

Pri extraktoch sa postupovalo tak, že potrebné množstvo extraktu sa odparilo do sucha s prídavkom 700 mg KBr. Pri príprave vzorky z dreveného materiálu sa najprv mlelo 5 mg pilín bez pridania KBr a po pridaní 700 mg KBr sa zmes spracovala rovnakým spôsobom ako v prípade lignínu. Rozptýl tablety sa kompenzoval pomocou clony.

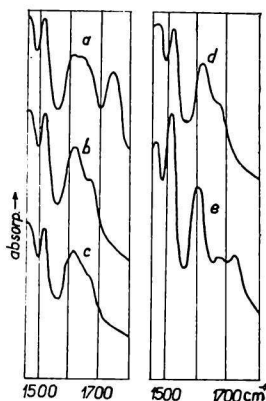
**Výsledky**

V tejto práci sa zameriavame predovšetkým na otázku karbonylových a karboxylových skupín v ligníne. Preto pri vyhodnocovaní infračervených spektier sme venovali pozornosť predovšetkým oblasti vlnočtov 1600 až 1800  $\text{cm}^{-1}$ , v ktorých sa vyskytujú charakteristické absorpčné pásy skupiny  $\text{—C=O}$ , a to karbonylovej, ako aj karboxylovej. Kým ketonické i aldehydické skupiny, konjugované s benzénovým jadrom, vykazujú polohu absorpčných pásov v zásade pod hodnotu vlnočtu 1700  $\text{cm}^{-1}$ , pri arylalifatických zlúčeninách s karbonylovými skupinami, ktoré nie sú v konjugácii s benzénovým jadrom, vykazujú pásy polohu nad 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Obdobne aj absorpčné pásy karboxylov ležia nad 1700  $\text{cm}^{-1}$  [30]. Spravidla je teda veľmi obťažné rozlíšiť v infračervenom spektre absorpčný pás  $\text{—COOH}$  od pásu nekonjugovaných karbonylov. Bezpečné rozlíšenie je možné jedine po odstránení karboxylovej skupiny buď špecifickou redukciou s  $\text{NaBH}_4$ , alebo reakciou s hydrazínmi, resp. s hydroxylamínom, v dôsledku čoho im prislúchajúci absorpčný pás zanikne a zostáva jedine pás karboxylových skupín.

V našom prípade sme sledovali infračervené absorpčné spektrá jednak smrekových pilín v rôznych časových intervaloch acidolytickej extrakcie, jednak vlastných extraktov a lignínov izolovaných z týchto extraktov vyzrážaním vodou.

*Piliny*

V pôvodných smrekových pilinách nepodrobených acidolýze sa v uvedenej oblasti vyskytuje intenzívny pás 1720—1740  $\text{cm}^{-1}$  (obr. 1a), ktorý možno



Obr. 1. Infračervené spektrá smrekových pilín.

a) pôvodné piliny; b) piliny po 10 hodinovej extrakcii 5 % roztokom NaOH v atmosfére dusíka pri laboratórnej teplote; c) piliny po 10 hodinovej extrakcii 5 % roztokom NaOH za prítomnosti vzduchu pri laboratórnej teplote; d) piliny po 12 hodinovej extrakcii Schweizerovým činidlom v zatavenej ampulke pri 105 °C v atmosfére dusíka; e) lignín izolovaný z b) metanolýzou (6 hodín).

prísúdiť karboxylovým skupinám uronidov, a to na základe týchto výsledkov:

a) Odstránením uronidov 10 hodinovou extrakciou pilín 5 % roztokom NaOH, resp. Schweizerovým roztokom v atmosfére dusíka (obr. 1b—d) tento pás prakticky úplne zanikne. Je zaujímavé, že lignín izolovaný acidolýzou z takto upravených pilín vykazuje podobne ako ligníny izolované z pilín, obsahujúcich uronidy, tiež absorpčný pás  $1720\text{ cm}^{-1}$  (obr. 1e). Príčiny tohto úkazu vysvetlíme neskôršie.

b) Pri acidolytickej extrakcii smrekových pilín dioxánom (2 % HCl) tento pás v časovom priebehu postupne klesá, až po 16 hodinách prakticky úplne zaniká (obr. 3a). Vzhľadom na to, že sa v takto vyextrahovaných pilinách (16 hodín) chromatografiou na papieri nedokázali uronidy, môžeme zaniknutie pásu prisudzovať odstráneniu uronidov.

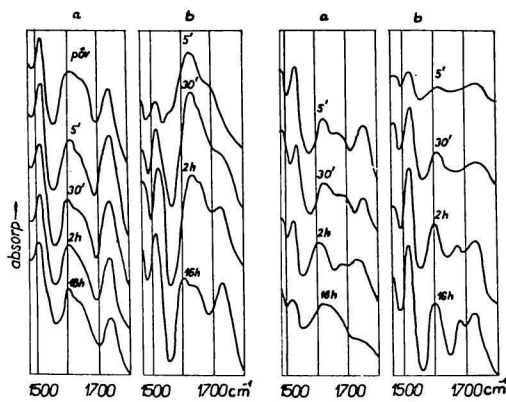
c) V časovom priebehu metanolýzy sa uvedený pás mierne znižuje, ale nezanikne úplne ako v prípade extrakcie dioxánom (obr. 2a). Súvisí to zrejme so zníženým efektom acidolýzy polyuronidov a so zníženou extrakčnou schopnosťou metanolu voči uronidom.

Popri páse  $1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$  sa vyskytuje v pilinách široký pás v rozmedzí vlnočtu  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , ktorý spôsobuje prevažne koloidne viazaná voda (obr. 1a). Tento široký pás pokrýva pás  $1680\text{ cm}^{-1}$ , bežne sa vyskytujúci v natívnych lignínoch. Je zaujímavé, že po odstránení uronidov či už lúhom alebo Schweizerovým roztokom sa tento pás začína zreteľne objavovať (obr. 1b—d). Nepriamo dokázali v predtým neupravených pilinách tento pás S. Kolboe a O. Ellefsen [31] diferenčnou metódou, pri ktorej zobrazili infračervené spektrum pilín voči holocelulóze.

### Extraktky

V časovom priebehu acidolýzy v metanole, ako aj v dioxáne pozorovať v infračervených spektrách odparkov príslušných extraktov postupný vzrast.

pása  $1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$  (obr. 2b, 3b), ktorý možno pripísať prítomnosti uro-  
nidov, resp. kyselín urónových, ktoré v priebehu acidolýzy prešli do rozto-  
ku. Ako však ďalej zdôvodníme, treba počítať aj s tým, že sa na tomto mieste  
zobrazujú i karbonylové skupiny lignínu. Pás  $1680\text{ cm}^{-1}$  je v odpadkoch ex-  
traktov z metanolýzy prekrytý širokým pásmom  $1650\text{ cm}^{-1}$ , kým v extraktoch  
po acidolýze v dioxáne je viditeľný a v časovom priebehu acidolýzy vzrastá  
(obr. 3b).

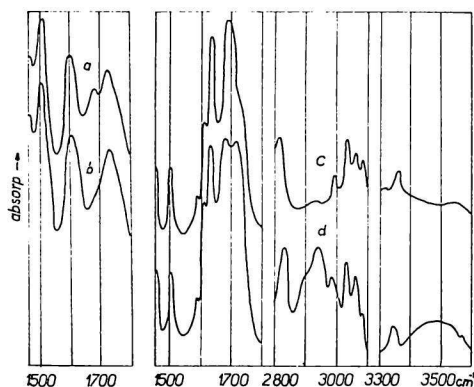


Obr. 2. Infračervené spektrá priebehu metanolýzy v závislosti od času.  
a) piliny;  
b) extrakty.

Obr. 3. Infračervené spektrá priebehu acidolýzy v dioxáne v závislosti od času.  
a) piliny;  
b) extrakty.

*Ligníny izolované z extraktov po acidolýze*

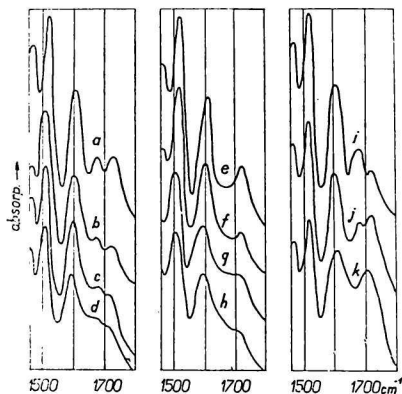
Podľa niektorých údajov literatúry natívny Braunsov lignín vykazuje v sledovanej oblasti iba pás  $1680\text{ cm}^{-1}$  [31], kým podľa iných údajov [33—35], ako aj v natívnom ligníne, ktorý sme sami izolovali (obr. 4a), vyskytuje sa väčší alebo menší náznak pása pri vlnočte  $1720\text{ cm}^{-1}$ . V Björkmanovom ligníne sa podľa údajov literatúry vyskytujú obidva pásy, pričom pás  $1680\text{ cm}^{-1}$  je podstatne intenzívnejší než pás  $1720\text{ cm}^{-1}$  [31—33, 36, 37]. Ak sa natívny Braunsov lignín podrobil acidolýze v metanole (2 % HCl,  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 8 hodín), pás  $1680\text{ cm}^{-1}$  úplne zanikol za súčasného zvýšenia intenzity pása  $1720\text{ cm}^{-1}$  (obr. 4b).



Podrobil acidolýze v metanole (2 % HCl,  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 8 hodín), pás  $1680\text{ cm}^{-1}$  úplne zanikol za súčasného zvýšenia intenzity pása  $1720\text{ cm}^{-1}$  (obr. 4b).

Obr. 4. Infračervené spektrá.  
a) Braunsovho lignínu pôvodného; b) Braunsovho lignínu po metanolýze; c) škoricového aldehydu pôvodného; d) škoricového aldehydu po metanolýze (6 hodín, 2 % HCl,  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Veľmi zaujímavé sú spektrá lignínov izolovaných z extraktov po acidolýze pilín v metanole a dioxáne. Kým ligníny z krátkodobých extraktov vykazujú intenzívny pás  $1680\text{ cm}^{-1}$ , vedľa menej intenzívneho pásu  $1720\text{ cm}^{-1}$ , predĺžovaním reakčnej doby sa pás  $1680\text{ cm}^{-1}$  postupne znižuje za súčasného zvyšovania intenzity pásu  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Pri metanollignínoch pripravených 16 hodinovou extrakciou pás  $1680\text{ cm}^{-1}$  úplne zaniká, avšak pri dioxánovom ligníne zostáva ešte čiastočne zachovaný (obr. 5a, e, i, j).



Obr. 5. Infračervené spektrá lignínov po pôsobení NaOH.

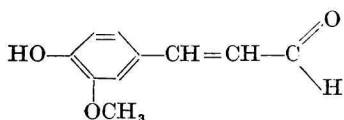
a) metanollignín pôvodný (doba metanolýzy 30 minút); b) vzorka a po pôsobení NaOH za studena; c) vzorka b po pôsobení NaOH za tepla 1 hodinu; d) vzorka c po pôsobení NaOH za tepla 3 hodiny; e) metanollignín pôvodný (doba metanolýzy 16 hodín); f) vzorka e po pôsobení NaOH za studena; g) vzorka f po pôsobení NaOH za tepla 1 hodinu; h) vzorka g po pôsobení NaOH za tepla 3 hodiny; i) dioxánový lignín pôvodný (doba dioxanolýzy 30 minút); j) dioxánový lignín pôvodný (doba dioxanolýzy 16 hodín); k) vzorka i po pôsobení NaOH za tepla 3 hodiny.

## Diskusia

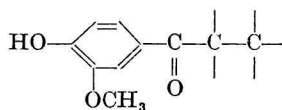
Ako sme v úvode spomenuli, pás  $1680\text{ cm}^{-1}$  možno vo všeobecnosti pripísať karbonylom konjugovaným s benzénovým jadrom. V prípade lignínu z ihličnatých driev môže ísť z tohto hľadiska buď o štruktúru koniferylaldehydickú (I), alebo o štruktúru guajacylpropánovú s keto-skupinou v  $\alpha$  polohe k benzénovému jadru (II). Takouto látkou, ktorú z produktov alkoholýzy smrekového dreva izoloval H. Hibbert [1], je  $\alpha$ -hydroxypropiovanilón (III). Tento pás môžu ďalej spôsobovať aj karboxylové skupiny viazané priamo na benzénovom jadre alebo na bočnom reťazci s konjugovanou dvojitou väzbou, ako sme to zistili napríklad pri kyseline škoricovej (IV), *p*-metoxyškoricovej (V) alebo ferulovej (VI).

Pás v oblasti vlnočtov  $1720\text{ cm}^{-1}$  vo všeobecnosti spôsobujú skupiny C=O v karbonyloch i karboxyloch, ktoré sú viazané na alifatický, resp. arylalifatický reťazec, v ktorom je vylúčená konjugácia s aromatickým jadrom. V našom prípade by mohlo ísť napríklad o tieto zlúčeniny: dihydrokoniferylaldehyd (VII), kyselinu dihydroferulovú (VIII) alebo o guajacylpropánovú zlúčeninu s karbonylom v  $\beta$  polohe, ako je napríklad  $\beta$  oxykoniferylalkohol (IX), resp.  $\beta$  hydroxypropiovanilón (X), ktorý takisto zistil H. Hibbert [1] v produktoch metanolýzy.

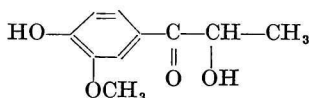
Na to, ktorá z uvedených alternatív je správna, bolo potrebné podať ďalšie dôkazy. Pri redukcii lignínov s  $\text{NaBH}_4$ , ktorý selektívne redukuje karbonylové skupiny na alkoholické, zatiaľ čo karboxylové skupiny zostávajú nedotknuté, zaniknutie absorpčného pásu pri  $1680\text{ cm}^{-1}$ , resp.  $1720\text{ cm}^{-1}$  znamená, že ide



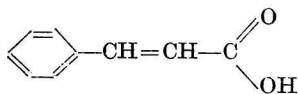
I



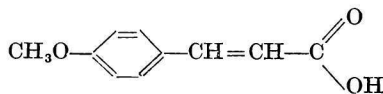
II



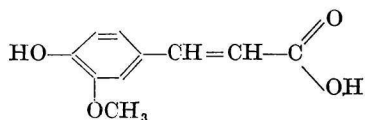
III



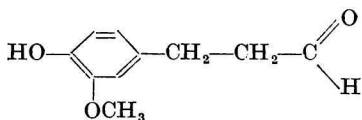
IV



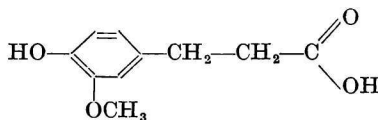
V



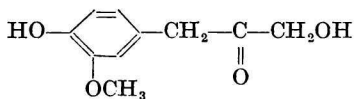
VI



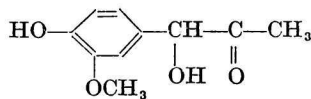
VII



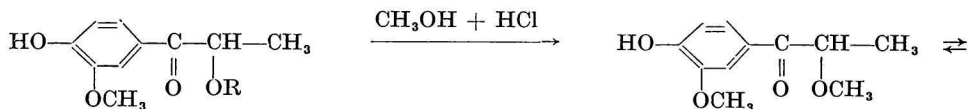
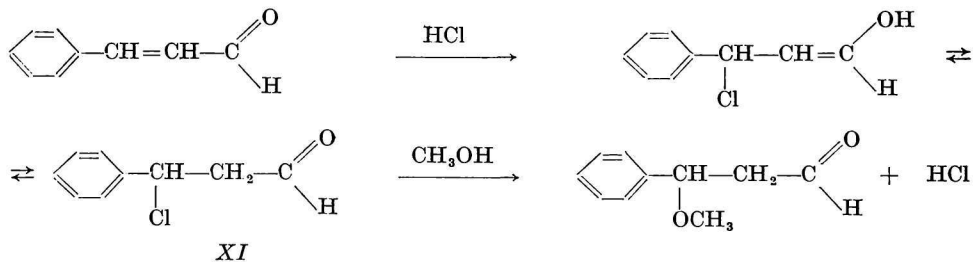
VIII



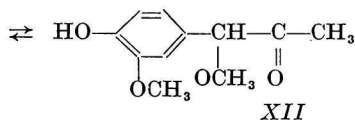
IX



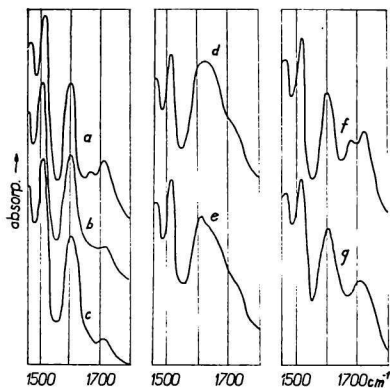
X



R = ďalšia fenylpropánová jednotka



o skupiny karbonylové. V našom prípade pri lignínoch z acidolýzy v metanole (metanollignínoch), ako aj v dioxáne (dioxánlignínoch) došlo k úplnému odstráneniu pásov  $1680\text{ cm}^{-1}$  a k značnému zníženiu pásu  $1720\text{ cm}^{-1}$  (obr. 6).

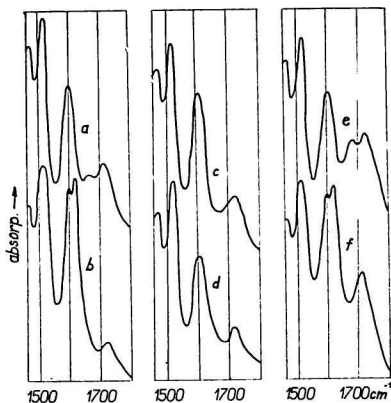


Obr. 6. Infračervené spektrá lignínov po redukcii. a) pôvodný metanollignín; b) metanollignín redukovaný s  $\text{NaBH}_4$  za studena; c) metanollignín redukovaný s  $\text{NaBH}_4$  za tepla; d) metanollignín redukovaný s  $\text{LiAlH}_4$ ; e) vzorka b ďalej redukovaná s  $\text{LiAlH}_4$ ; f) pôvodný dioxánový lignín; g) dioxánový lignín redukovaný s  $\text{NaBH}_4$  za studena.

K obdobným výsledkom sa došlo, keď sa v skúmaných lignínoch odstránili karbonylové skupiny reakciou s hydroxylamínom, fenylhydrazínom, resp. 2,4-dinitrofenylhydrazínom (obr. 7). Tieto výsledky dokazujú, že pás  $1680\text{ cm}^{-1}$  prislúcha v ligníne výlučne konjugovaným karbonylom. Pretože pás  $1720\text{ cm}^{-1}$  sa neodstráni ani opakovanou redukciou s  $\text{NaBH}_4$ , avšak prakticky úplne sa odstráni redukciou s  $\text{LiAlH}_4$  (obr. 6d, e), ktorý redukuje aj skupiny  $-\text{COOH}$ , treba



pripustiť, že uvedený pás prislúcha jednak nekonjugovaným karbonylom, jednak v menšej miere nekonjugovaným karboxylovým skupinám (VIII). Dôkaz o prítomnosti určitého obsahu karboxylových skupín v natívnych lignínoch je v súlade s názormi K. H. Ekmana a J. J. Lindberga [38].



Obr. 7. Infračervené spektrá lignínov po redukcii. a) pôvodný metanollignín; b) metanollignín po reakcii s 2,4-dinitrofenylhydrazínom; c) metanollignín po reakcii s fenylhydrazínom; d) metanollignín po reakcii s hydroxylamínom; e) dioxánový pôvodný lignín; f) dioxánový lignín po reakcii s 2,4-dinitrofenylhydrazínom.

Pokiaľ ide o posun pásu  $1680\text{ cm}^{-1}$  do oblasti  $1720\text{ cm}^{-1}$  v priebehu acidolytických reakcií, dá sa vysvetliť zánikom konjugovanej štruktúry, t. j. napríklad v koniferylaldehyde (I) nasýtením dvojitej väzby. Na potvrdenie tohto názoru sme uskutočnili acidolýzu škoricového aldehydu v metanole. V získanom produkte skutočne došlo k zníženiu pásu  $1680\text{ cm}^{-1}$  a k vytvoreniu nového pásu pri ca  $1720\text{ cm}^{-1}$  (obr. 4c, d). V produkte, ktorý sa prečistil dokonalým prepieraním vodou a sušil sa vo vákuu, chemickým rozborom sa zistilo 5,4 %  $-\text{OCH}_3$  a 0,3 % viazaného chlóru. Z tohto možno urobiť záver, že v priebehu metanolýzy prebehla adícia HCl za súčasnej metoxylácie (XI) prostredníctvom chlóru viazaného v  $\alpha$  polohe k jadru, ktorý ako je známe, je veľmi labilný. Za podmienok acidolýzy, ktoré sme použili v našom prípade, zreagovalo takto do 30 % dvojitých väzieb. Obdobnú adíciu HCl na konjugované dvojité väzby pozoroval a bližšie teoreticky rozobral D. Vorländer [40].

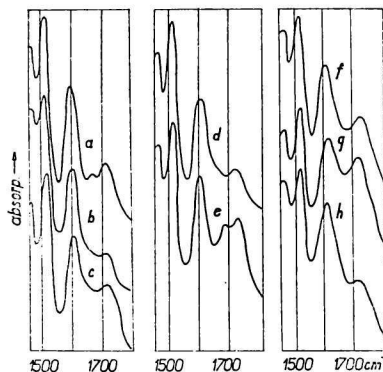
V ligníne by teda mohlo ísť o koniferylaldehydickú konfiguráciu bočného reťazca. V infračervených spektrách lignínu chýba však charakteristický pás ležiaci v okolí  $1620\text{ cm}^{-1}$ , prislúchajúci dvojitým väzbám, ktorý vidieť napríklad v spektre škoricového aldehydu (obr. 4c, d), resp. aj v iných zlúčeninách s obdobnou štruktúrou [33, 39]. Z toho vyplýva, že sa koniferylaldehydická štruktúra v ligníne vyskytuje nanajvýš vo veľmi nepatrnom množstve, keďže pás  $1620\text{ cm}^{-1}$  sa v jeho spektre nevyskytuje, resp. je tak málo intenzívny, že splyva s pásom  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Úplne možno súhlasiť s E. Adlerom [19, 20], ktorý predpokladá, že na 100 základných jednotiek natívneho lignínu pripadajú priemerne štyri koniferylaldehydické jednotky. Pri acidolýze budú zrejme reagovať obdobne, ako sme to uviedli pri škoricovom aldehyde.

Za výskyt pásu  $1680\text{ cm}^{-1}$  budú teda v prevažnej miere zodpovedať karbonylové skupiny v  $\alpha$  polohe k benzénovému jadru podľa schémy (II), resp. (III). V menšej miere, usudzujúc podľa pásu  $1720\text{ cm}^{-1}$ , sú v natívnom ligníne prítomné karbonyly v  $\beta$  polohe k fenolovému jadru, napríklad podľa schémy (X). Celkový počet karbonylových skupín v natívnom ligníne rôzni autori označujú 17 až 25 na 100 základných fenylypropánových jednotiek [19, 20, 31, 33]. Posun pásu  $1680\text{ cm}^{-1}$  v priebehu acidolýzy do oblasti vlnočtu  $1720\text{ cm}^{-1}$  si možno teda vysvetliť prešmykovaním karbonylov z  $\alpha$  polohy do  $\beta$  polohy voči benzénovému jadru, ktoré vo všeobecnosti prebieha veľmi ľahko, ak je v susedstve karbonylu hydroxylová, resp. éterická skupina, a to v zásade takým mechanizmom, aký predpokladal H. Hibbert [1]. Rozdiel je však v tom, že kým Hibbert predpokladal  $\beta$  oxypropánovú východiskovú štruktúru, infračervené spektrá dokazujú, že v protoligníne sa musí vyskytovať v prevažnej miere  $\alpha$  štruktúra (dôkaz: v pilinách po odstránení uronidov sa vyskytuje jedine pás  $1680\text{ cm}^{-1}$ , kým pás  $1720\text{ cm}^{-1}$  nie je ani v náznakoch prítomný, pozri obr. 1b—d). Podobne v lignínoch izolovaných za miernych podmienok (Braunsov natívny lignín, Björkmanov lignín) prevláda tiež  $\alpha$  štruktúra. Táto štruktúra v priebehu izolačných procesov, najmä acidolytických, prechádza spomínaným prešmykovaním na  $\beta$  štruktúru.

Je pozoruhodné, že pri acidolýze v metanole ide tento prešmyk podstatne rýchlejšie, resp. účinnejšie než v dioxáne (porov. obr. 5a, e, i, j), čo sa dá vysvetliť tým, že v prostredí metanolu dochádza k metanolytickému štiepeniu éterických väzieb v makromolekule lignínu, ktoré sa nahrádzajú jednoduchými metoxylmi. V takto pozmenenej štruktúre ide zrejme o prešmykovanie zo stérických dôvodov (XII).

Zaujímavé je chovanie lignínov z acidolýzy pri pôsobení 0,1 N-NaOH či už za studena alebo za tepla. Pri metanollignínoch z krátkodobej acidolýzy (30 minút), v ktorých je prítomný pás  $1680\text{ cm}^{-1}$ , ako aj pás  $1720\text{ cm}^{-1}$ , nastáva v priebehu pôsobenia líhu pokles oboch pásov (obr. 5a—d). Pri metanollignínoch z dlhodobej acidolýzy (16 hodín), pri ktorých sa vyskytuje jedine pás  $1720\text{ cm}^{-1}$ , dochádza takisto k poklesu tohto pásu (obr. 5e—h). Naproti tomu pri dioxánovom ligníne pomerne intenzívny pás  $1680\text{ cm}^{-1}$  úplne zanikne, kým pás  $1720\text{ cm}^{-1}$  sa zvýši.

Pokles pásu  $1680\text{ cm}^{-1}$ , ako aj pásu  $1720\text{ cm}^{-1}$  možno pripísať jednak oxo-enolovej izomerizácii, ktorú v ligníne už dávnejšie predpokladali H. Hibbert [1], N. N. Šoriginová [2] a iní, jednak aldolovej kondenzácii, pri ktorých dochádza k zániku karbonylových skupín. Chovanie pásu  $1720\text{ cm}^{-1}$ , ktorý môže pri pôsobení NaOH v niektorých prípadoch vzrásť, treba pripísať oxydatívnemu štiepeniu bočného reťazca za vzniku karboxylových skupín. Dôkaz je na obr. 8, kde tento pás sa redukciou s  $\text{NaBH}_4$  iba veľmi málo mení alebo sa vôbec nemení.



Obr. 8. Infračervené spektrá lignínov.

a) pôvodný metanollignín; b) metanollignín redukovaný s  $\text{NaBH}_4$  za studena; c) metanollignín pôvodný po pôsobení  $\text{NaOH}$ ; d) vzorka c redukovaná s  $\text{NaBH}_4$  za studena; e) pôvodný dioxánový lignín; f) pôvodný dioxánový lignín redukovaný s  $\text{NaBH}_4$  za studena; g) pôvodný dioxánový lignín po pôsobení  $\text{NaOH}$ ; h) vzorka g redukovaná s  $\text{NaBH}_4$  za studena.

Záverom treba ešte poukázať na to, že kým v prípade lignínov, ktoré v priebehu acidolýzy v organických rozpúšťadlách prechádzajú do roztoku, dochádza podľa výsledkov tejto práce k zániku konjugovanej karbonylovej štruktúry, v prípade zvyškového lignínu, ktorý zostane v dreve nevyextrahovaný, dochádza podľa našich predchádzajúcich pozorovaní [29] do určitej miery k vzrastu cyklických konjugovaných systémov, najpravdepodobnejšie vznikom kumarónovej, resp. flavénovej štruktúry.

### Súhrn

Študovali sa štrukturálne zmeny smrekového lignínu v priebehu acidolýzy smrekových pilín v metanole (metanolýza), resp. v dioxáne s osobitným zreteľom na karbonyly a karboxyly v postrannom reťazci lignínových stavebných jednotiek pomocou infračervenej spektrofotometrie. Merania sa doplnili špecifickými reakciami karbonylov, resp. ďalšími vhodnými reakciami a použitím modelových látok. Zistilo sa, že kým v protoligníne a v lignínoch izolovaných za miernych podmienok, ako je napríklad Braunsov natívny lignín alebo Björkmanov lignín, prevláda postavenie karbonylov v  $\alpha$  polohe k benzénovému jadru a v menšej miere v  $\beta$  polohe, popri malom množstve karboxylových skupín, v priebehu acidolýzy nastáva prešmykovanie karbonylov z  $\alpha$  polohy do  $\beta$  polohy, ktoré je bežné pri zlúčeninách s 1,2-hydroxykarbonylovou štruktúrou. V metanole prebieha prešmykovanie rýchlejšie než v dioxáne. Okrem toho sa môže v natívnom ligníne vyskytovať v malej miere aj koniferylaldehydická štruktúra, v ktorej sa v priebehu metanolýzy aduje na dvojité väzby  $\text{HCl}$ , s chlóróm v  $\alpha$  polohe k benzénovému jadru, ktorý sa pre svoju labilitu okamžite substituuje metoxylom. Pri pôsobení zriedených lúhov na metanolový, resp. dioxánový lignín sa zistil úbytok karbonylov, čo možno pripísať oxo-enolovej tautomérii, ako aj aldolizácii a čiastočne i oxydatívnemu štiepeniu.

## ИЗМЕНЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ЛИГНИНА ЕЛИ В ОБЛАСТИ 1600—1800 $\text{cm}^{-1}$ В ХОДЕ АЦИДОЛИЗА

Я. Полчин, Б. Кошикова, П. Шипош, М. Дандарова-Вашаткова, Я. Сухи

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук, Братислава

Были изучены изменения строения лигнина в ходе ацидолиза еловых опилок в метаноле (метанолиз), или в диоксане с особым учетом карбониллов и карбоксиллов в боковой цепи лигниновых фрагментов с помощью инфракрасной спектрофотометрии. Измерения были дополнены специфическими реакциями карбониллов (восстановление с  $\text{NaBH}_4$ , реакции с гидразинами, гидроксиламином и др.), или с дальнейшими удобными реакциями и с применением модельных веществ. Эти измерения подтвердили, что в лигнинах присутствующая полоса  $1680 \text{ cm}^{-1}$  соответствует сопряженным карбонилам (схема II или III). Схема I менее вероятна, насколько в спектрах не находятся абсорбционные полосы, принадлежащие двойным связям. Полоса  $1720 \text{ cm}^{-1}$  принадлежит преимущественно несопряженным карбонильным и частью карбоксильным группам (схема VII—X). Пока в исходных опилках (еловых) полоса  $1680 \text{ cm}^{-1}$  перекрыта широкой полосой воды  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , то после устранения уранидов, имеющих в спектрах опилок интенсивную абсорбционную полосу в области  $1720\text{—}1740 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1а), появляется полоса  $1680 \text{ cm}^{-1}$ , но полоса  $1720 \text{ cm}^{-1}$  вообще не проявляется (рис. 1б—1г). В лигнинах изолированных из ели коротковременным ацидолизом в метаноле (метанолиз), или в диоксане преимущественно проявляется полоса  $1680 \text{ cm}^{-1}$  и одновременно начинает появляться полоса  $1720 \text{ cm}^{-1}$ . При продолжительном ацидолизе полоса  $1680 \text{ cm}^{-1}$  падает (у метанола после 16-ти часов совсем исчезает), пока полоса  $1720 \text{ cm}^{-1}$  пропорционально повышается (рис. 5а, е, и, й). Приведенные определения доказывают, что пока в протолигнине существует преимущественно сопряженное положение карбониллов (особенно  $\text{C}=\text{O}$  в  $\alpha$  положении к бензильному ядру и в незначительной мере, или же кониферилальдегидическая структура I), в ходе изоляции лигнина происходит частью перегруппировка в  $\beta$  положение. Особенно эта перегруппировка заметна при ацидолитической изоляции, главным образом в метаноле, которая изображается схемой XII. При действии разбавленных щелочей на метанолигнины и диоксанлигнин было обнаружено из понижения абсорбционных полос понижение карбониллов, что можно приписать оксо-эноловой таутомерии, или альдольной конденсации и частью также окислительному расщеплению за возникновение карбоксиллов.

## VERÄNDERUNGEN DER INFRAROTSPEKTREN VON FICHTENHOLZLIGNIN IM BEREICH VON 1600—1800 $\text{cm}^{-1}$ IM VERLAUF DER ACIDOLYSE

J. Polčín, B. Košíková, P. Šipoš, M. Dandárová-Vašátková, J. Suchý

ČSAV, Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava

Es wurden die strukturellen Veränderungen des Lignins im Verlauf der Acidolyse von Fichtenholzsägespänen in Methanol (Methanolyse), bzw. in Dioxan mit Hilfe der Ultrarotspektrophotometrie einem Studium unterworfen, u. zw. unter besonderer Bezugnahme

auf die Carbonyle und Carboxyle in der Seitenkette der Ligninbausteine. Die Messungen wurden durch spezifische Reaktionen der Carbonyle (Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ , Reaktionen mit Hydrazinen und Hydroxylamin u. dgl.), bzw. durch weitere geeignete Reaktionen und durch Verwendung von Modellstoffen ergänzt. Durch diese Messungen wurde die Tatsache bestätigt, dass die in den Ligninen vorhandene Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  dem konjugierten Carbonyl zugehörig ist (Schema *II*, resp. *III*). Schema *I* ist weniger wahrscheinlich, da in den Spektren keine Absorptionsbanden vorkommen, die den Doppelbindungen zugehören. Die Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  ist überwiegend den nichtkonjugierten Carbonyl-, und in geringerem Masse den Carboxylgruppen zugehörig (Schema *VII* bis *X*). Während in den ursprünglichen Fichtenholzsägespänen die Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  durch die breite Bande des Wassers bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  überdeckt wird, entdeckt man nach Entfernung der Uronide, die in den Spektren der Sägespäne eine intensive Absorptionsbande im Gebiet von  $1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 1a) hervorrufen, in den Sägespänen eine Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$ , wogegen die Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  auch nicht in Andeutungen vorhanden ist (Abb. 1b—d). In aus Fichtenholz isolierten Ligninen tritt durch eine kurzfristige Acidolyse in Methanol (Metanolyse), bzw. in Dioxan überwiegend eine Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  auf und zugleich beginnt eine Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  in Erscheinung zu treten. Durch eine Verlängerung der Dauer der Acidolyse nimmt die Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  ab (bei Methanol verschwindet diese nach 16 Stdn. völlig), während die Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  proportional anwächst (Abb. 5a, e, i, j). Diese angeführten Feststellungen erbringen den Beweis, dass während im Protolignin eine überwiegend konjugierte Stellung der Carbonyle auftritt (hauptsächlich  $\text{C}=\text{O}$  in  $\alpha$  Stellung zum Benzolkern, und in unbedeutendem Masse gegebenenfalls auch eine koniferylaldehydische Struktur *I*), es im Verlauf der Isolierung des Lignins mehr oder weniger zu einer Umlagerungsreaktion in die  $\beta$  Stellung kommt. Besonders markant ist diese Umlagerung bei der acidolytischen Isolierung, u. zw. namentlich in Methanol, die man in Schema *XII* bildlich darstellen kann. Bei der Einwirkung verdünnter Laugen auf Methanol- bzw. Dioxan-Lignin wurde — aus dem Schwund der Absorptionsbanden geurteilt — eine Abnahme der Carbonyle festgestellt, die man möglicherweise der Oxo-Enol-Tautomerie, bzw. der Aldolkondensation, und teilweise auch einer oxydativen Spaltung unter Entstehung von Carboxylen zuschreiben kann.

## LITERATÚRA

1. Brauns F. E., *The Chemistry of Lignin*, 465. Academic Press, New York 1952; Brauns F. E., Brauns D. A., *The Chemistry of Lignin, Supplement Volume*, 440. Academic Press, New York—London 1960.
2. Šorigina N. N., Kefeli T. J., Semečkina A. F., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **5**, 689 (1949).
3. Šorigina N. N., Kefeli T. J., Semečkina A. F., *Gidroliznaja prom.* **2**, 6 (1949).
4. Šorigina N. N., Kefeli T. J., Semečkina A. F., *Ž. obšč. chim.* **28**, 3265 (1958).
5. Freudenberg K., *Ber.* **92**, LXXXIX (1959).
6. Freudenberg K., *Angew. Chem.* **71**, 43 (1959).
7. Freudenberg K., *J. prakt. Chem.* **10**, 220 (1960).
8. Freudenberg K., *J. Polymer Sci.* **48**, 371 (1960).
9. Freudenberg K., Sidhu G. S., *Holzforsch.* **15**, 33 (1961).
10. Freudenberg K., Jovanovič V., Topfmeier F., *Ber.* **94**, 3227 (1961).
11. Freudenberg K., Sabakibara A., *Ann.* **623**, 129 (1959).
12. Freudenberg K., Wilk H., Leuck H. U., Knof L., Tat Hang Fung, *Ann.* **63**, 1 (1960).
13. Freudenberg K., Nimz H., *Ber.* **95**, 2057 (1962).

14. Freudenberg K., Jaime Torres-Serres, *Ann.* **654**, 160 (1962).
15. Adler E., Marton J., *Acta Chem. Scand.* **13**, 75 (1959).
16. Adler H., Marton J., *Acta Chem. Scand.* **15**, 357 (1961).
17. Adler E., Marton J., *Acta Chem. Scand.* **15**, 370 (1961).
18. Adler E., Marton J., *Acta Chem. Scand.* **15**, 384 (1961).
19. Adler E., *Das Papier* **15**, 604 (1961).
20. Adler E., *Papper a. Timber* **43**, 634 (1961).
21. Kratzl K., *Tappi* **43**, 650 (1960).
22. Nord F., Schubert W. J., *Fifth World Forestry Congress 1—12 GP/56/VI/C-USA* (1960) Seattle Wash.
23. Brauns F. E., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2120 (1939).
24. Brauns F. E., *J. Org. Chem.* **10**, 211 (1945).
25. Björkman A., *Svensk Papperstidn.* **59**, 477 (1956).
26. Björkman A., *Svensk Papperstidn.* **60**, 158 (1957).
27. Björkman A., *Svensk Papperstidn.* **60**, 243 (1957).
28. TAPPI-Standard, T 6m — 59.
29. Polčín J., Košíková B., Suchý J., Vašátková M., *Chem. zvesti* **16**, 562 (1962).
30. Bellamy L. J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 196. Methuen and Co., London 1960.
31. Kolboe S., Ellefsen O., *Tappi* **45**, 163 (1962).
32. Freudenberg K., *Bull. Soc. chim. France* **1959**, 1748.
33. Hergert H. L., *J. Org. Chem.* **24**, 405 (1960).
34. Buchanan M. A., Brauns F. E., Leab E. L., Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1297 (1949).
35. Sofue K., Fukahara S., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **61**, 1070 (1958).
36. Adler E., Marton J., *Acta Chem. Scand.* **13**, 75 (1959).
37. Marton J., Adler E., Persson K. J., *Acta Chem. Scand.* **15**, 384 (1961).
38. Ekman K. H., Lindberg J. J., *Papper och Trä*, č. 1, 21 (1960).
39. Pearl I. A., Darling S. F., *J. Org. Chem.* **24**, 731 (1959).
40. Vorländer D., Eichwald E., *Ber.* **56**, 1153 (1923).

Do redakcie došlo 13. 6. 1963

*Adresa autorov:*

*Inž. Ján Polčín, C. Sc., inž. Božena Košíková, inž. Peter Šipoš, inž. Miroslava Dandárová-Vašátková, inž. Ján Suchý, C. Sc., ČSAV, Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*