

УДК 547. 992. 3

**О.А. Самылова, А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын,
Д.С. Косяков, Н.С. Горбова**

Самылова Ольга Александровна родилась в 1975 г., окончила в 1999 г. Архангельский государственный технический университет, младший научный сотрудник НИИЛХ и ХТД АГТУ, аспирант кафедры теоретической и прикладной химии. Имеет 4 научные работы в области физикохимии растительных полимеров.



Айзенштадт Аркадий Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 100 печатных трудов в области теории растворов и физикохимии полимеров.



Горбова Наталья Сергеевна родилась в 1976 г., окончила в 1998 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии АГТУ. Имеет 10 печатных работ в области физикохимии неводных растворов.



КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНА БЪЕРКМАНА*

Методом потенциометрического и спектрофотометрического титрования установлено, что кислотные свойства лигнина линейно зависят от его среднемассовой характеристики. Определены значения pK_a лигнина Бьеркмана для сопряженных (содержащих фенольные группы, которые имеют в *n*-положении α -карбонильную группу) и несопряженных (содержащих фенольные группы, которые не имеют в *n*-положении α -карбонильную группу) структур в водной среде.

Ключевые слова: кислотные свойства, лигнин механического размола сосны, фенольный гидроксил, сопряженные и несопряженные структуры, среднемассовая молекулярная масса.

* Работа выполнена при финансовой поддержке администрации Архангельской области и РФФИ (код проекта № 02-03-97502) «Влияние природы растворителя на макромолекулярные свойства и реакционную способность лигнинных полимеров».

Лигнин представляет собой полифункциональный, композиционно неоднородный сетчатый полимер, отдельные фрагменты и группы макромолекул которого значительно различаются донорно-акцепторными свойствами [13]. Отличительной чертой природных полифенольных соединений лигнинного типа является хорошо выраженная способность их к окислению с образованием хинонных форм и окислительно-восстановительной системы фенол–хинон [18]. Реакционная способность и физико-химические свойства такого класса соединений во многом определяются состоянием фенольного гидроксила и варьируются в широком диапазоне. Наиболее сильные изменения в структуре лигнинной макромолекулы отмечены при протонизации в концентрированных кислотах и ионизации в щелочных средах.

Известно, что ионизация фенольного гидроксила при щелочных обработках увеличивает способность лигнинных макромолекул к окислительным превращениям. Установлено, что в процессе таких обработок лигнин проявляет донорно-акцепторные свойства. При этом на различных стадиях окисления могут образовываться весьма реакционноспособные промежуточные соединения [15, 16].

В ряде работ [8, 10, 17] отмечено, что протонодонорные свойства природных и выделенных лигнинов, а также их модельных соединений, обусловлены величиной показателя pK_a фенольных гидроксидов, который определяют различными физико-химическими методами. Одним из наиболее широко используемых в химии лигнина методов является спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. После открытия в 1927 г. [25] характеристического УФ-поглощения растворов лигнина были получены спектры большого числа его препаратов и модельных соединений, обзор которых приведен в работах [20–22, 27]. Наиболее важный результат этих исследований – установление ароматической природы выделенных препаратов лигнина и выявление зависимости между поглощением в области 300 ... 400 нм и наличием в структуре карбонильных групп или сопряженных с бензольным кольцом двойных связей [20].

По некоторым данным [12, 26], несопряженные фенольные элементы лигнина (т.е. структуры, содержащие фенольные группы, которые не имеют в *n*-положении α -карбонильную группу) поглощают в УФ-области при 295 ... 305 нм, в то время как их окисленные формы имеют bathochromic сдвиг и интенсивно поглощают при 330 ... 370 нм.

Следовательно, по изменению интегрального поглощения в определенных диапазонах длин волн можно судить о степени окисления препаратов лигнина. Авторы [14] определили, что диоксанлигнин более окислен, чем остаточный лигнин сульфатной целлюлозы. В работе [11] показано, что наблюдаемое уширение полос поглощения при щелочных обработках структурных элементов гваяцильного ряда свидетельствует о наличии обменных процессов, которые свойственны комплексам с переносом заряда или протонов.

Данные УФ-спектроскопии лигнина и их анализ были рассмотрены и обобщены в публикациях [1–3, 7, 24]. Авторы работ отмечают, что в соот-

ветствии с задачами, решаемыми в химии древесины, исследователи используют методы, являющиеся модификацией классической УФ-спектроскопии: дифференциальная спектроскопия, производная (низкотемпературная) спектроскопия с математической обработкой и анализом индивидуальных полос. Метод дифференциальной спектроскопии позволяет подвергать исследуемый раствор обработке (изменение рН раствора, проведение восстановления или окисления, замена растворителя и т.д.) и определять оптическую плотность раствора относительно исходного. Первичная математическая обработка УФ-спектров в производной спектроскопии дает возможность количественно оценивать окислительно-восстановительные свойства лигнина путем сравнения отношения площадей (чем больше отношение, тем более окислен исследуемый образец), а также разделять перекрывающиеся сигналы на отдельные полосы и количественно их охарактеризовывать.

При исследовании кислотно-основных свойств тиолигнина авторы работ [4, 5] отмечают, что кислотность фенольного гидроксила резко меняется в зависимости от того, находится он в «конденсированном» или в «неконденсированном» элементарном звене; имеется или нет двойная связь в пропановой цепи звена; присутствует ли карбонильная группа. Кроме того, при оценке кислотно-основных свойств лигнина, по мнению авторов [23], необходимо учитывать характер взаимодействия полимер – растворитель, поскольку на механизм процесса растворения оказывают влияние электрондонорноакцепторные свойства компонентов системы, а также конформационные особенности полимера. Установлено [23], что для диоксанлигнина сосны характерны при растворении агрегативные процессы и линейный характер зависимости между среднемолекулярной массой (M_w) и термодинамическим параметром – теплотой растворения ($\Delta H_{\text{растр}}^\infty$). Показано, что макромолекулы лигнина присутствуют в разбавленных растворах в глобулярной форме, причем с повышением концентрации раствора количество реакционных центров увеличивается и формируется большее количество глобулярных клубков с более низкой молекулярной массой (ММ).

В связи с вышеизложенным следует отметить, что при изучении кислотно-основных свойств такого полимера, как лигнин, нельзя ограничиваться только определением содержания фенольных групп в соединении, а необходимо учитывать также его макромолекулярные свойства (размеры макромолекулы, доступность фенольных групп, тип заместителя в бензольном кольце). Поэтому, в данной работе рассмотрен вопрос о влиянии макромолекулярных свойств (M_w) на величину pK_a фенольных соединений гваяцильной структуры на примере лигнина механического размола сосны (ЛМРС) – лигнина Бьеркмана.

Экспериментальная часть

ЛМРС получен механическим размолом в толуоле на вибрационной мельнице в течение 24 ч с последующей экстракцией в системе диоксан–

Таблица 1

Характеристика фракций ЛМРС

Порядковый номер фракции	$M_w \pm 100$, а.е.м.	$OH_{\text{фен}} \pm 0,01$, %	СП**
1*	11 800	2,47	2,02
2	11 300	2,46	1,82
3*	8 600	2,50	1,82
4*	7 900	2,56	1,80
5*	3 700	2,66	1,53
6	3 800	2,82	1,67
7	2 600	2,80	1,37
8	1 800	2,99	1,50
9*	1 200	3,17	1,27

*Фракции были использованы для анализа кислотно-основных свойств.

** СП-степень полидисперсности.

вода (96 : 4) в течение 1000 ч. Методом дробного осаждения в системе диоксан–бензол из исходного препарата выделено 9 фракций. Элементный и функциональный состав (%) препарата ЛМРС получен по общепринятым методикам [9]: $-OCH_3$ – 13,23; $-COOH$ – 1,44; $C=O$ – 4,59; $OH_{\text{фен}}$ – 3,00; C – 62,50; H – 5,95.

Рассчитано содержание фенольных гидроксильных групп в каждой фракции $\Delta\varepsilon$ -методом (табл. 1), основанным на использовании свойства спектральных полос фенольных соединений батохропно смещаться при ионизации фенольных гидроксильных групп [9, 22]. Среднемассовые молекулярные массы образцов ЛМРС определены (табл. 1) методом седиментационных скоростей (Институт химии Коми НЦ Уро РАН, г. Сыктывкар).

Величины pK_a для указанных фракций ЛМРС определяли путем потенциометрического и спектрофотометрического титрования. (За основу принималась методика, разработанная авторами [6].)

При проведении экспериментов соблюдались следующие условия: первоначальный объем раствора лигнина 100 мл (раствор лигнина готовили по методике $\Delta\varepsilon$ -метода [9, 22]), исходная концентрация лигнина в водном растворе 0,025 мг/мл, раствор выдерживали в течение 24 ч перед проведением эксперимента; титрант – 0,1 н NaOH (раствор титранта готовили из фиксанала).

Титрование осуществляли в атмосфере аргона при постоянном перемешивании в стеклянной термостатированной ячейке при температуре $(25,0 \pm 0,1)$ °С. В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод марки ЭСЛ-63-07 (до рН 14), электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1-МЗ, заполненный насыщенным раствором хлорида калия в воде. С помощью иономера «Эксперт-001-1» измеряли рН растворов в ходе титрования. Погрешность измерения рН составляла $\pm 0,01$ ед. Калибровали иономер по свежеприготовленным из фиксаналов

водным стандартным буферным растворам (фосфатный, тетраборатный). Правильность калибровки иономера контролировали ежедневно. Точки эквивалентности определяли графически и получали значение инструментальной величины рН полунейтрализации ($pH_{1/2}$), как значение рН раствора в точке, соответствующей половине эквивалентного объема титранта, т.е. $pK_a = pH_{1/2}$.

Ионизация фенола в щелочной среде приводит к батохромному сдвигу практически всех полос поглощения, что сопровождается значительным ростом их интенсивности. Причиной этого эффекта является сопряжение электронов кислородного атома фенолят-аниона с ароматическим ядром, которое повышает на нем электронную плотность. Для такого сложного структурного полимера, как лигнин, необходимо учитывать, что сопряженные и несопряженные фрагменты лигнинных макромолекул имеют различные полосы поглощения: при 300 нм проявляется избирательное поглощение ионизированных несопряженных структур (содержащих фенольные группы, которые не имеют в *n*-положении α -карбонильной группы); поглощение при 350 нм соответствует ионизации сопряженных структур (содержащих фенольные группы, которые имеют в *n*-положении α -карбонильную группу). Следовательно, кислотно-основные свойства сопряженных и несопряженных структур должны отличаться по величине pK_a (например, в воде для креозола $pK_a = 10,28$; для пропиованилона – 8,05). Данный факт дает возможность параллельно потенциометрическому титрованию проводить определение величины pK_a фракций ЛМРС спектрофотометрическим методом в УФ-области спектра.

Экспериментально это осуществляли следующим образом. Спустя 10 ... 20 мин после добавления определенного объема титранта в систему, устанавливается равновесие (о чем свидетельствует постоянное значение величины рН). После этого дозатором вводили в термостатированную кварцевую кювету (1 см) исследуемый раствор, записывали на спектрофотометре «Specord-M40» (Carl Zeiss, Jena) спектр поглощения раствора относительно воды в диапазоне длин волн от 240 до 370 нм. Такую операцию повторяли после каждой добавки титранта. Строили зависимости $D = f(pH)$ для $\lambda = 250, 300, \text{ и } 350$ нм, определяли точки эквивалентности и получали искомые значения pK_a для сопряженных и несопряженных структур ЛМРС.

Таблица 2

Значения pK_a для сопряженных (числитель) и несопряженных (знаменатель) структур ЛМРС в водной среде

Порядковый номер фракции	Потенциометрическое титрование	Спектрофотометрический метод при длине волны, нм		
		250	300	350
1	10,10 / 10,96	10,24 / 11,21	– / 11,12	10,08 / –
3	10,11 / 11,00	10,31 / 11,07	– / 10,90	10,20 / –
4	10,46 / 11,16	10,58 / 11,48	– / 11,40	10,49 / –
5	10,58 / 11,52	10,45 / 11,53	– / 11,48	10,50 / –
9	10,82 / 11,93	10,76 / 11,80	– / 11,85	10,86 / –

Обсуждение результатов

Полученные экспериментально (спектрофотометрический метод и потенциометрическое титрование) величины pK_a представлены в табл. 2. Результаты определения значений pK_a спектральным методом для фракций ЛМРС приведены на рис. 1. Согласно полученным данным, с увеличением молекулярной массы происходит снижение величины pK_a , т.е. повышенной кислотностью обладают высокомолекулярные фракции ЛМРС (рис. 2).

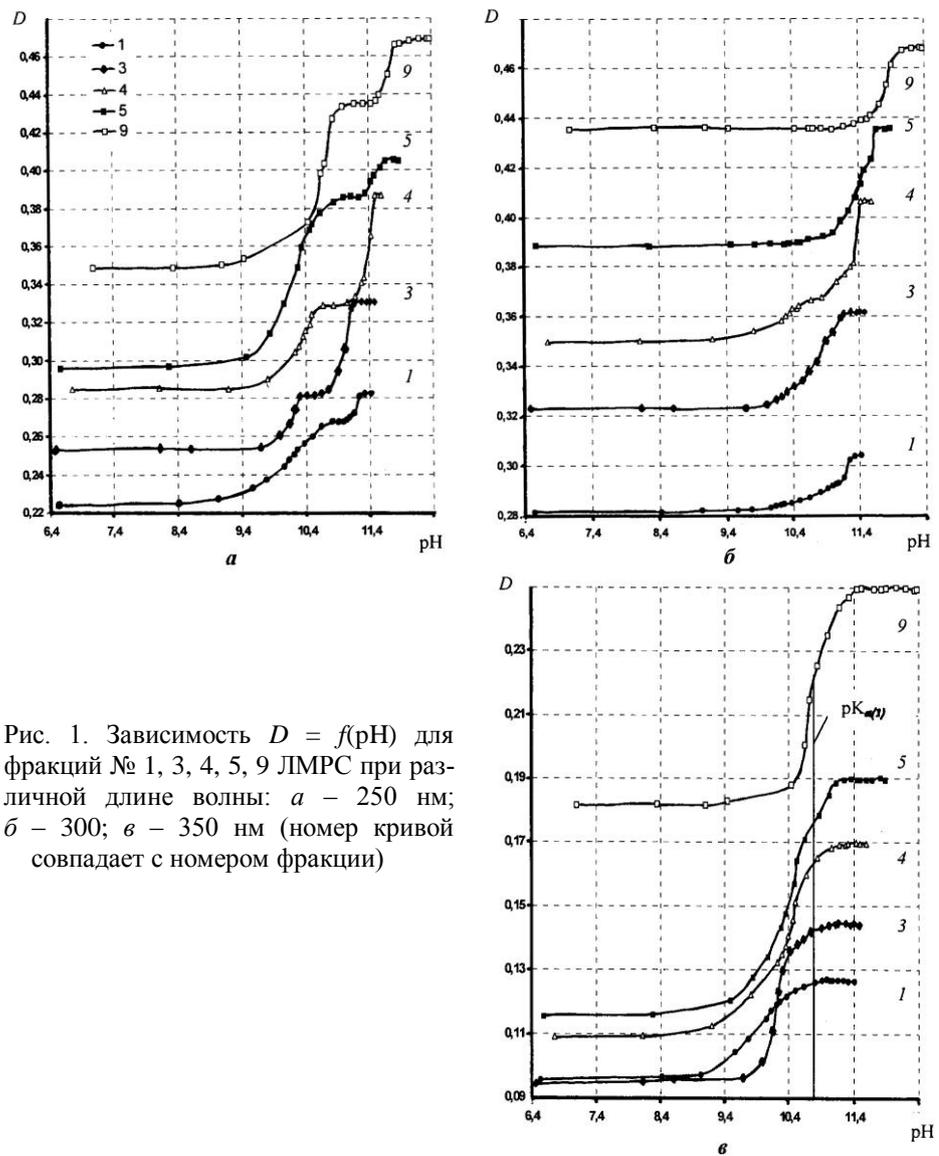
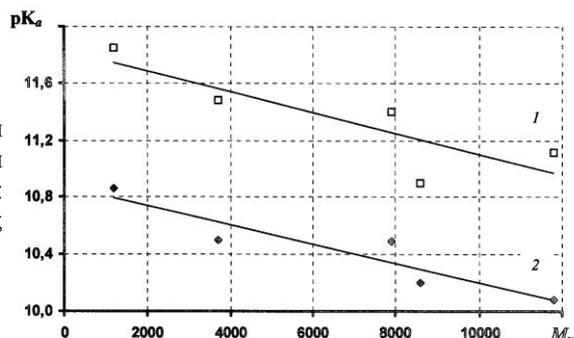


Рис. 1. Зависимость $D = f(\text{pH})$ для фракций № 1, 3, 4, 5, 9 ЛМРС при различной длине волны: *a* – 250 нм; *б* – 300; *в* – 350 нм (номер кривой совпадает с номером фракции)

Рис. 2. Зависимость величины pK_a от среднемассовой M_w для ЛМРС в водной среде:
 1 – несопряженные структуры;
 2 – сопряженные структуры



Предположительно величина pK_a линейно зависит от молекулярной массы лигнинной макромолекулы:

для несопряженных структур

$$pK_a = 7 \cdot 10^{-5} \cdot M_w + 11,83 \quad (r = 0,7);$$

для сопряженных структур

$$pK_a = 7 \cdot 10^{-5} \cdot M_w + 10,87 \quad (r = 0,9).$$

Полученные результаты можно объяснить следующим образом.

По мере увеличения молекулярной массы наиболее кислые группы (фенольные группы, имеющие в *n*-положении С=О-группу) под действием титранта ионизируются в первую очередь. При дальнейшем добавлении титранта уже ионизированные группы вызывают отталкивание отрицательно заряженных частиц (ОН-группы и лигнинные макромолекулы), что препятствует последующей ионизации остальных групп, содержащихся внутри макромолекул лигнина.

На степень ионизации оказывает влияние внутреннее сопряжение в макромолекулах лигнина. Звенья этих макромолекул, благодаря своим функциональным и структурным особенностям, формируют сопряженную систему, в которой возможно перераспределение электронной плотности (причем, чем выше молекулярная масса, тем больше система сопряжений в макромолекулах). При добавлении раствора щелочи наиболее кислые группы, ионизируясь первыми, создают избыток электронной плотности на фенолят-ионах, который передается по системе сопряжения двойных связей на другие звенья. Это приводит к повышению электронной плотности на других фенольных гидроксилах, т.е. к снижению их кислотности. В результате pK_a таких структур возрастает, так как отрыв протона от них затруднен. Следовательно, после удаления оттитрованных наиболее кислых групп остальные фенольные структуры могут быть ионизированы только при очень высоких рН, не достигаемых в выбранных условиях эксперимента. Кроме того, еще Г.Б. Штрейс [19] установил, что кислотность несопряженных фенольных элементов несколько слабее кислотности модельных соединений. Существование слабокислых структурных фрагментов в малоизмененном препарате лигнина (ЛМРС) может быть обусловлено наличием замещения в пятом положении бензольного кольца, а также высокомолекулярностью

лигнина (число структурных звеньев, размеры макромолекул, пространственные особенности строения).

В высокомолекулярных фракциях препарата лигнина, возможно, превалирует доля фенольных групп, у которых в *n*-положении находится карбонильная группа с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами (более кислая), поэтому именно такие фенольные гидроксилы могут составлять основную долю ионизированных групп. В низкомолекулярных фракциях, наряду с присутствием карбонильных групп, растет доля групп, содержащих в *n*-положении несопряженные структуры, поэтому ионизация идет медленнее и величина pK_a растет.

Выводы

1. Кисотно-основные свойства ЛМРС линейно зависят от молекулярно-массовой характеристики препарата.

2. На степень ионизации структурных элементов гваяцильного ряда оказывают влияние не только количество и доступность ОН-фенольных групп, но и внутреннее сопряжение в структуре макромолекул лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Линдберг И. Оценка ОН-кислотности модельных соединений структурного звена лигнина методом производной УФ-спектроскопии // Химия древесины. – 1986. – № 4. – С. 56–60.
2. Боголицын К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации древесины. – М.: Экология, 1994. – 288 с.
3. Боголицын К.Г., Хабаров Ю.Г. УФ-спектроскопия лигнина (обзор) // Химия древесины. – 1985. – № 6. – С. 3–29.
4. Гельфанд Е.Д., Богомолов Б.Д. О кислых группах тиолигнина // Лесн. журн. – 1962. – № 4. – С. 146–148. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. Гельфанд Е.Д., Богомолов Б.Д. О фенольных конденсированных единицах лигнина // Лесн. журн. – 1967. – № 1. – С. 145–148. – (Изв. высш. учеб. заведений).
6. Горбова Н.С., Боголицын К.Г., Косяков Д.С. Разработка потенциометрического метода для определения констант ионизации модельных соединений лигнина в ДМСО и его смесях с водой // Лесн. журн. – 2000. – № 4. – С. 111–116. – (Изв. высш. учеб. заведений).
7. Грушников О. П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. – М.: Наука, 1973. – 296 с.
8. Ермакова М.И., Кирюшина М.Ф., Зарубин М.Я. Сравнение ОН-кислотности родственных лигнину фенолов в воде, спирте и водно-спиртовых смесях // Химия древесины. – 1984. – № 5. – С. 23–29.
9. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. – Рига: Зинатне, 1975. – 176 с.
10. Зарубин М.Я. Реакция лигнина при сольволизе растворами кислот и оснований: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Л., 1976. – 52 с.
11. Изменение физико-химических характеристик гваяцильных производных при щелочных обработках / Э.И. Чупка, И.Л. Малева, Т.А. Храпова и др. // Химия древесины. – 1975. – № 1. – С. 31–36.

12. *Кунин А.* Энзиматическая дегидрогенизация фенольных моделей лигнина // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз. – М., 1969. – С. 107–123.
13. Лигнины / Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг; Пер. с англ. под ред. В.М. Никитина. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 362 с.
14. *Московцев Н.Г., Чупка Э.И., Никитин В.М.* О природе взаимодействия растворенного лигнина с целлюлозой и остаточным лигнином в условиях щелочной варки // Химия древесины. – 1976. – № 2. – С. 44–49.
15. *Никитин В.М.* Лигнин. – Л.: Изв. Академии наук СССР, 1961. – 425 с.
16. *Никитин Н.И.* Химия древесины и целлюлозы. – М.; Л., Изв. Академии наук СССР, 1962. – 711 с.
17. *Сэтчелл Д.П.Н., Сэтчелл Р.С.* Количественные аспекты льюисовской кислотности // Успехи химии. – 1973. – Т. 42, вып.6. – С. 1009–1036.
18. *Чудаков М.И.* Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины (обзор) // Химия древесины. – 1981. – № 6. – С. 3–18.
19. *Штрейс Г.Б.* Исследование изменения кислых свойств лигнина при щелочных варках: Автореф. . . . канд. хим. наук. – Л., 1968. – 17 с.
20. *Aulin-Erdtman G., Högbon L.* Spectrographic contribution to lignin. 8. Δε-studies on Brauns «native lignins» from coniferous wood // Svensk Papperstidn. – 1958. – å. 61, N 7. – S. 187–210.
21. *Aulin-Erdtman G.* Spectrographic contribution to lignin chemistry. 5. Phenolic groups in spruce lignin // Svensk Papperstidn. – 1954. – Vol. 57. – S. 745–760.
22. *Aulin-Erdtman G.* Ultraviolet spectroscopy of lignin and lignin derivatives // TAPPI. – 1949. – Vol. 32. – P. 160–166.
23. *Bogolitsyn K., Volkova N., Rjabeva N.* Behavior of native lignins in organic solvents / Abstr. The 8-th Inter. Symp. on Wood and Pulping Chemistry. – Helsinki (Finland), 1995. – Vol. 2. – P. 101–105.
24. *Brauns F.E.* The chemistry of lignin. – N. Y., 1952. – 536 s.
25. *Herzog R.O., Hillmer A.* Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Lignins. 1 // Chem. Ber. – 1927. – Jg. 60, N 2. – S. 365–366.
26. *Pew J.C., Connors W.J.* New structures from the dehydrogenation of model compounds related to lignin // Nature. – 1967. – Vol. 215, N 5101. – P. 623–625.
27. *Jones E.J.* The ultraviolet absorption spectra of complex hydroxyaromatic compounds and derivatives, with particular reference to lignin // TAPPI. – 1949. – Vol. 32. – P. 311–315.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 2.12.03

*O.A. Samylova, A.M. Eisenschadt, K.G. Bogolitsyn,
D.S. Kosyakov, N.S. Gorbova*

Acid-base Properties of Bjorkman Lignin

It is found out based on the potentiometric and spectrophotometric titration that acid-base properties of lignin are linearly dependent on its weight-average characteristic; pK_a values of Bjorkman lignin are determined for conjugate (containing phenolic groups with α -carbonyl group in n -position) and inconjugate (containing phenolic groups with no α -carbonyl group in n -position) structures in water medium.