

УДК 544.362:544.51

Н.С. Горбова¹, Д.С. Косяков², К.Г. Боголицын¹¹Институт экологических проблем Севера УрО РАН²Архангельский государственный технический университет

Горбова Наталья Сергеевна родилась в 1976 г., окончила в 1998 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат химических наук, ученый секретарь Института экологических проблем Севера УрО РАН, доцент кафедры теоретической и прикладной химии АГТУ. Имеет более 40 печатных работ в области физической химии растворов лигнина и родственных ему соединений.
E-mail: n.gorbova@ierp.ru



Косяков Дмитрий Сергеевич родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет около 70 печатных работ в области физической химии растворов лигнина и родственных ему соединений.
E-mail: kosyakov@mail.ru

Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, директор Института экологических проблем Севера УрО РАН, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета, заслуженный деятель науки РФ, чл.-корр. РИА, академик МАНЭБ и РАИН, действительный член Международной академии лесных наук (IAWS). Имеет более 400 научных работ в области развития фундаментальных принципов «зеленой» химии и разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.
E-mail: bogolitsyn@agtu.ru



ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РОДСТВЕННЫХ ЛИГНИНУ ФЕНОЛОВ В ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ*

С использованием методов электронной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии на основе цикла Ферстера определены константы кислотности ряда гваяцильных фенолов, моделирующих структурные фрагменты макромолекулы лигнина, в электронно-возбужденных состояниях (pK_a^*); показано значительное снижение pK_a родственных лигнину фенолов при фотовозбуждении, коррелирующее со свойствами *para*-заместителя по отношению к фенольной гидроксильной группе.

Ключевые слова: лигнин, фенолы, электронно-возбужденные состояния, флуоресценция, константы кислотности.

При изучении реакционной способности и поведения лигнина в технологических процессах переработки растительного сырья, отбелики целлюлозных

* Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку выполненных исследований (проекты № 09-03-00809-а, № 07-03-05031-б, № 08-03-05064-б).

полуфабрикатов, исследовании механизма светостарения лигноцеллюлозных материалов необходимо учитывать роль электронно-возбужденных состояний фенольных структур. Они могут генерироваться как под действием электромагнитного излучения в УФ- и видимой областях спектра (фотовозбуждение), так и в ходе некоторых химических реакций. Известно, что перенос π -электронов в фенолах на уровни с более высокой энергией приводит к значительному возрастанию полярности молекулы [3], что неизбежно сопровождается изменением протолитических свойств фенольной гидроксильной группы. Авторами работы [4] установлено, что значения констант кислотности родственных лигнину мономерных гваяцильных фенолов в возбужденных состояниях pK_a лежат в диапазоне от 2,4 до 5,0 и практически не коррелируют со свойствами *para*-заместителя по отношению к фенольному гидроксилу, т.е. исследованные соединения в возбужденных состояниях являются значительно более сильными кислотами по сравнению с основным состоянием.

Резкое возрастание кислотности при фотовозбуждении может рассматриваться как одна из причин изменения оптических и прочностных свойств бумаги и картона при их светостарении. Снижение pH среды может приводить к развитию процессов деградации полисахаридов [6]. В связи с этим точное определение pK_a^* структурных фрагментов лигнина представляется актуальной задачей, решение которой и является целью настоящего исследования.

Для достижения поставленной цели нами использованы методы электронной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, основанные на термодинамическом цикле Ферстера [2]:

$$N_a h\nu_{0-0(\text{HA})} + \Delta H^{0*} = N_a h\nu_{0-0(\text{A}^-)} + \Delta H^0$$

или

$$\Delta H^{0*} - \Delta H^0 = N_a (h\nu_{0-0(\text{A}^-)} - h\nu_{0-0(\text{HA})}), \quad (1)$$

где ΔH^0 и ΔH^{0*} – стандартные мольные энтальпии диссоциации кислоты НА соответственно в основном и возбужденном состояниях;

$h\nu_{0-0(\text{HA})}$ и $h\nu_{0-0(\text{A}^-)}$ – энергии электронного перехода между нижними колебательными уровнями основного и возбужденного состояний кислоты (НА) и соответствующего аниона (A⁻).

Считая, что энтропии ионизации основного и возбужденного состояний молекулы равны, в уравнении (1) разность энтальпий можно заменить на разность энергий Гиббса кислотной ионизации, которые, в свою очередь, связаны с константой кислотности уравнением изотермы:

$$\Delta G^0 = 2,303RTpK_a; \quad \Delta G^{0*} = 2,303RTpK_a^*,$$

где R – газовая постоянная;

T – температура.

В этом случае

$$pK_a^* = pK_a + \frac{N_a h}{2,303RT} \left(\nu_{0-0(A^-)} - \nu_{0-0(HA)} \right). \quad (2)$$

При переходе от частот к волновым числам ($\tilde{\nu}$, см^{-1}) при $T = 298 \text{ К}$ выражение (2) преобразуется к окончательному виду, пригодному для расчета:

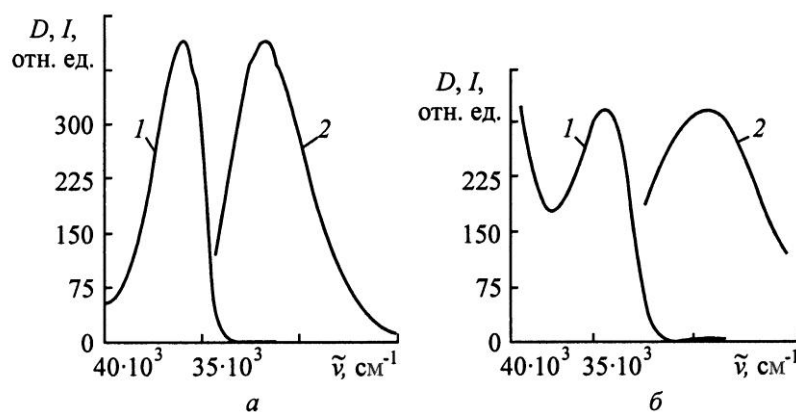
$$pK_a^* = pK_a + 2,095 \cdot 10^{-3} (\tilde{\nu}_{0-0(A^-)} - \tilde{\nu}_{0-0(HA)}). \quad (3)$$

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны 2-метоксифенол (гваякол) и семь его *para*-производных, моделирующих структурные фрагменты макромолекулы хвойного лигнина: 3-метокси-4-окситолуол (креозол), 1-(3-метокси-4-оксифенил)-пропен-2(эвгенол), 1-(3-метокси-4-оксифенил)-пропен-1 (изоэвгенол), 3-метокси-4-оксибензальдегид (ванилин), 3-метокси-4-оксибензиловый спирт (ванилиновый спирт), 3-метокси-4-оксиацетофенон (ацетованилон), 3-метокси-4-оксикоричный альдегид (кониферилловый альдегид). Эти модельные соединения использовались без дополнительной очистки в виде коммерчески доступных препаратов («Sigma-Aldrich», США) квалификации «*purum*».

При исследовании молекулярных и анионных форм фенолов создавались фоновые концентрации 0,02 моль/л соляной кислоты и гидроксида тетраэтиламмония (*purum*, «Fluka») соответственно.

Спектры поглощения записывали на двухлучевом UV-VIS спектрофотометре UV-2550 («Shimadzu», Япония) в кварцевых односантиметровых кюветах относительно воды при комнатной температуре в диапазоне длин волн 220...400 нм с интервалом 0,1 нм. После сглаживания по Голею–Савицкому определяли положение полос поглощения с точностью $\pm 0,1$ нм. Спектры флуоресценции в диапазоне 300...500 нм получены в кварцевых прямоугольных односантиметровых флуориметрических кюветах («Hellma», Германия) на спектрофлуориметре Cary Eclipse («Varian», Австралия) при температуре $(25 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$, поддерживаемой с помощью пельтье-термостатирующего устройства. Спектральная ширина щели в монохроматорах возбуждения и эмиссии составляла 5 нм. Длина волны возбуждающего излучения соответствовала положению максимума наиболее длинноволновой полосы поглощения соответствующего соединения, при этом концентрация раствора подбиралась таким образом, чтобы оптическая плотность не превышала 0,1 с целью избежания эффекта внутреннего фильтра [5]. Коррекцию спектров эмиссии осуществляли, используя кварцевый диффузор, характеризующийся равномерным светорассеянием в диапазоне длин волн 220...800 нм. Спектры растворителя, полученные в аналогичных условиях, вычитались из спектров исследуемых растворов с помощью программного обеспечения прибора. Положение полосы в эмиссионном спектре определяли с точностью $\pm 0,2$ нм после сглаживания методом скользящего среднего.



Нормализованные спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) ванилинового спирта в молекулярной (а) и анионной (б) формах в водном растворе

Волновые числа, отвечающие 0–0 переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, определяли как среднее арифметическое положения полос поглощения (вторичная бензоеидная полоса) $\tilde{\nu}_{abs}^{max}$ и флуоресценции $\tilde{\nu}_{em}^{max}$ соответствующих частиц [7]:

$$\tilde{\nu}_{0-0} = (\tilde{\nu}_{abs}^{max} + \tilde{\nu}_{em}^{max}) / 2 . \quad (4)$$

Константы кислотности в основном состоянии pK_a взяты нами из работы [6].

Обсуждение результатов

Использование уравнения (4) для точного определения энергии 0–0 перехода подразумевает тождественность колебательной структуры и геометрии основного и синглетного возбужденного электронных состояний молекулы [7]. Именно такое поведение демонстрируют исследованные нами фенолы – эмиссионные полосы являются зеркальным отображением полос в спектрах поглощения, отличаясь несколько большей полушириной и потерей вибронной структуры (см. рисунок).

Полученные результаты измерений и расчетов по уравнению (3) представлены в таблице.

Из полученных данных видно, что все исследованные фенолы при фотовозбуждении резко усиливают свои кислотные свойства, в то же время наблюдается очевидное несоответствие величин pK_a^* результатам, которые получены авторами работ [1, 4]. Константы кислотности гваякола и его производных с неполярными заместителями достаточно малы, причем наблюдается взаимосвязь между протолитическими свойствами и типом группировки в *para*-положении к фенольной гидроксильной группе. Соединения, содержащие электроноакцепторную карбонильную группу, сопряженную с ароматическим ядром (ванилин, ацетованилон, кониферилловый альдегид),

**Спектральные характеристики и показатели констант кислотности
в основном и возбужденном состояниях некоторых гваяцильных фенолов**

Соединение	$\tilde{\nu}_{abs}^{max}$	$\tilde{\nu}_{em}^{max}$	$\tilde{\nu}_{0-0}$	pK_a	pK_a^*
	см ⁻¹				
Гваякол	36443/34638	32712/32154	34577/33396	10,04	7,56
Креозол	35765/33818	32051/31066	33908/32442	10,40	7,32
Эвгенол	35790/33863	32061/30581	33926/32222	10,15	6,57
Изоэвгенол	33411/31887	29282/27129	31346/29508	10,11	6,25
Ванилин	32415/28769	23468/23901	27942/26335	7,40	4,02
Кониферилловый альдегид	29585/24807	21141/20479	25363/22643	7,94	2,23
Ванилиновый спирт	35958/34223	32247/29188	34102/31705	9,80	4,77
Ацетованилон	32982/29240	24492/24213	28737/26726	7,90	3,68

Примечание. В числителе приведены данные для нейтральной молекулы, в знаменателе для анионов.

демонстрируют наибольшую способность к кислотной ионизации в возбужденном состоянии, так же как и в основном состоянии. Тем не менее, помимо электроотрицательности *para*-заместителя, на процессы кислотной диссоциации фенолов в возбужденном состоянии значительное влияние оказывают и другие факторы. Так, очевидна взаимосвязь изменения pK_a при фотовозбуждении с длиной боковой цепи. Эвгенол и изоэвгенол, слабо отличающиеся по протолитическим свойствам от гваякола и креозола в основном состоянии, проявляют существенно большие кислотные свойства в возбужденном состоянии, аналогичный эффект наблюдается для ванилина и ацетованилона. Наиболее сильной кислотой из исследованных электронно-возбужденных соединений является кониферилловый альдегид, имеющий в *para*-положении к фенольной гидроксильной группе как пропановую цепочку с сопряженной двойной углерод-углеродной связью, так и карбонильную электроноакцепторную группу.

Основной причиной расхождения приведенных данных с имеющимися в литературе представляются ошибки в регистрации спектров флуоресценции на установках с мощными постоянными источниками излучения, применявшимися ранее, что приводило к значительному фоторазложению образцов и фотоокислению их растворенным кислородом (авторы ранних работ не использовали дегазацию раствора, отмечая, что присутствие растворенного кислорода не влияет на положение и интенсивность полос эмиссии). Использованный нами люминесцентный спектрометр оснащен импульсным ксеноновым источником света, интегральная мощность которого не превышает 20 Вт, что в значительной степени позволяет предотвратить развитие фотохимических процессов. Тем не менее, даже при относительно кратковременном воздействии УФ-облучения нами отмечено накопление сильно флуоресцирующих побочных продуктов в щелочных растворах гваякола, эвгенола и изоэвгенола, дающих полосы испускания в более длинноволновой области ($\lambda^{max} > 350$ нм), маскирующие флуоресценцию исследуемого соединения. Данный факт объясняет и полное противоречие люминесцентных свойств модельных соединений лигнина, приведенных в работах [1, 4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурлаков, В.М. Энергетика обменных процессов в лигнине. Спектрально-люминесцентные характеристики натронного лигнина и некоторых модельных соединений в молекулярной и ионизированной формах при температурах 295 и 77 К [Текст] / В.М. Бурлаков, Э.И. Чупка // Химия древесины. – 1982. – № 4. – С. 35–42.
2. Förster, T. Elektrolytische Dissoziation angeregter Moleküle [Text] / T. Förster // Zeitschrift für Elektrochemie. – 1950. – Bd. 54, N1. – S. 42–46.
3. Klessinger, M. Excited states and photochemistry of organic molecules / M. Klessinger, J. Michl. – VCH publishers, 1995. – 537 p.
4. Korschin, H. Protolytic dissociation of electronically excited phenols related to lignin [Text] / H. Korschin, R. Lunnalc, F. Sundholm // Suom. Kem. Tideon. – 1973. – Vol. 82, N1. – P. 8–14.
5. Lakowicz, J.R. Principles of fluorescence spectroscopy [Text] / J.R. Lakowicz. – New York: Kluwer, 1999. – 698 p.
6. Ragnar, M. pK_a-values of guaiacyl and syringyl phenols related to lignin [Text] / M. Ragnar, C.T. Lindgren, N.-O. Nilvebrant // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2000. – Vol. 20, N 3, – P. 277–305.
7. Valeur, B. Molecular fluorescence. Principles and applications [Text] / B. Valeur. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002. – 381 p.

Поступила 26.10.09

*N.S. Gorbova¹, D.S. Kosyakov², K.G. Bogolitsyn¹*¹Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch, Russian Academy of Sciences²Arkhangelsk State Technical University**Protolytic Properties of Phenols Related to Lignin in Electronically Excited States**

The acidity constants of some guaiacylic phenols, modeling the lignin macromolecule structural fragments in electronically excited (pK_a^{*}) were obtained using the methods of electronic absorption and luminescence spectroscopy methods based on the Foerster cycle. A significant decrease of pK_a values of lignin related phenols under photoexcitation correlating with the properties of para-substitute towards phenolic hydroxyl group is shown.

Keywords: lignin, phenols, electronically excited state, fluorescence, acidity constants.
