



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

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, аспирантка кафедры теоретической и прикладной химии. Имеет 5 научных работ в области физико-химии растительных полимеров.



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



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии АГТУ, академик МАНЭБ и РАИН, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 300 научных трудов в области физико-химических процессов переработки древесины.



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 20 печатных работ в области физикохимии неводных растворов.



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 кислотно-основные свойства лигнина Бьеркмана (ЛМРС) линейно зависят от его среднемассовой характеристики; определены значения  $pK_a$  лигнина для сопряженных (содержащих фенольные группы, которые имеют в  $n$ -положении  $\alpha$ -карбонильную группу) и несопряженных (фенольные группы не имеют в  $n$ -положении  $\alpha$ -карбонильную группу) структур в водной среде.

*Ключевые слова:* кислотно-основные свойства, лигнин механического размола сосны (ЛМРС), фенольный гидроксил, сопряженные структуры, несопряженные структуры, среднемассовая молекулярная масса ( $M_w$ ), потенциометрическое и спектрофотометрическое титрование.

Лигнин представляет собой полифункциональный композиционно неоднородный сетчатый полимер, отдельные фрагменты и группы макромолекулы которого значительно различаются донорно-акцепторными свойствами [12]. Кроме того, отличительной чертой природных полифенольных соединений лигнинного типа является хорошо выраженная способность к окислению с образованием хинонных форм и возникновением окислительно-восстановительной системы фенол–хинон [17]. Реакционная способность и физико-химические свойства такого класса соединений во многом определяются состоянием фенольного гидроксила и изменяются в широком диапазоне. Наиболее сильные изменения в структуре лигнинной макромолекулы отмечены в двух случаях: при протонизации в концентрированных кислотах и ионизации в щелочных средах.

Известно, что ионизация фенольного гидроксила при щелочных обработках увеличивает активность лигнинных макромолекул к окислительным превращениям, а лигнин проявляет донорно-акцепторные свойства. При этом на различных стадиях окисления могут образовываться весьма реакционноспособные промежуточные соединения [14, 15].

В ряде работ [8, 10, 16] принимается, что протонодонорные свойства природных и выделенных лигнинов и их модельных соединений обусловле-

---

\* 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».

ны величиной  $pK_a$  фенольных гидроксидов, которая экспериментально определяется различными физико-химическими методами. Наиболее широко используется в химии лигнина спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. После открытия в 1927 г. Гельцбергом и Гиллером [25] характеристического УФ-поглощения растворов лигнина было получено большое число спектров его препаратов и модельных соединений. В работах [20-22, 26] установлена ароматическая природа выделенных препаратов лигнина и выявлена связь между поглощением в области 300 ... 400 нм и наличием в структуре карбонильных групп или сопряженных с бензольным кольцом двойных связей [21].

По некоторым данным [11, 27], несопряженные фенольные элементы лигнина (т.е. структуры, содержащие фенольные группы, которые не имеют в *n*-положении  $\alpha$ -карбонильную группу) поглощают в области УФ-спектра при 295 ... 305 нм, а их окисленные формы имеют батохромный 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. Используя это положение, авторы [13] определили, что диоксанлигнин более окислен, чем остаточный лигнин сульфатной целлюлозы. В работе [18] было 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.

В последующих работах по УФ-спектроскопии лигнина [1-3, 7, 24] исследователи используют методы, являющиеся модификациями классической УФ-спектроскопии: дифференциальную спектроскопию, производную спектроскопию (низкотемпературная спектроскопия, математическая обработка УФ-спектров с анализом индивидуальных полос). Метод дифференциальной спектроскопии позволяет подвергать исследуемый раствор какой-либо обработке (изменение pH раствора, проведение восстановления или окисления, замена растворителя и т.д.) и определять оптическую плотность обработанного раствора относительно исходного. Первичная математическая обработка УФ-спектров дает возможность количественно оценивать окислительно-восстановительные свойства лигнина путем сравнения отношения площадей (чем больше отношение, тем более окислен исследуемый образец). С помощью производной спектроскопии можно разделить перекрывающиеся сигналы на отдельные полосы и количественно их охарактеризовать.

При исследовании кислотно-основных свойств тиолигнина [4, 5] установлено, что кислотность фенольного гидроксидов резко изменяется в зависимости от того, в каком элементарном звене он находится: в «конденсированном» или «неконденсированном»; имеется или нет в пропановой цепи звена двойная связь; присутствует ли карбонильная группа. По мнению авторов [23], при оценке кислотно-основных свойств лигнина необходимо учитывать характер взаимодействия полимер-растворитель, поскольку на

механизм процесса растворения оказывают влияние электронно-донорно-акцепторные свойства компонентов системы, а также конформационные особенности полимера. Выявлено, что для диоксанлигнина сосны характерны при растворении агрегативные процессы и линейный характер зависимости между среднемассовой молекулярной массой и термодинамическим параметром – теплотой растворения  $\Delta H_{\text{раст}}^{\infty}$ . Показано, что в разбавленных растворах макромолекулы лигнина присутствуют в глобулярной форме, причем с повышением концентрации раствора количество реакционных центров в системе увеличивается и формируется больше глобулярных клубков с более низкой молекулярной массой.

В связи с вышесказанным следует отметить, что при определении 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 на примере лигнина механического размола сосны (ЛМРС) рассмотрено влияние макромолекулярных свойств ( $M_w$ ) на величину  $pK_a$  фенольных соединений гваяцильной структуры.

#### Экспериментальная часть

Лигнин Бьеркмана (ЛМРС) получен механическим размолом в толуоле на вибрационной мельнице в течение 24 ч с последующей экстракцией в системе диоксан-вода (96 : 4) в течение 1000 ч. Методом дробного осаждения в системе диоксан-бензол выделено 9 фракций. Полученный препарат ЛМРС охарактеризован по функциональному и элементному составу (%) по общепринятым методикам [9]:  $OSN_3$  – 13,23;  $COOH$  – 1,44;  $C=O$  – 4,59;  $OH_{\text{фен}}$  – 3,00;  $C$  – 62,5;  $H$  – 5,95.

содержание фенольных гидроксильных групп в каждой фракции для ЛМРС

$M_w$  образцов каждой фракции ЛМРС определены методом седиментационных скоростей (Институт химии Коми НЦ Уро РАН, г. Сыктывкар) (табл. 1) содержание фенольных гидроксильных групп рассчитано

Таблица 1

**Характеристика фракций лигнина Бьеркмана**

Порядковый номер фракции ЛМРС	$M_w \pm 100$ , а.е.м.	$OH \pm 0,01$ , %	СП**
1*	11800	2,47	2,02
2	11300	2,46	1,82
3*	8600	2,50	1,82
4*	7900	2,56	1,80
5*	3700	2,66	1,53
6	3800	2,82	1,67
7	2600	2,80	1,37
8	1800	2,99	1,50
9*	1200	3,17	1,27

\* фракции препарата, взятые для анализа кислотно-основных свойств.

\*\* СП – степень полимеризации.

$\Delta\varepsilon$ -методом, который основан на использовании в УФ-спектроскопии свойства спектральных полос фенольных соединений батохромно смещаться при ионизации фенольных гидроксильных групп [9, 22].

Величины  $pK_a$  фракций ЛМРС определяли потенциометрическим и спектрофотометрическим титрованием (за основу принята методика, разработанная авторами [6]).

Условия эксперимента: первоначальный объем раствора лигнина равен 100 мл; раствор лигнина готовили по методике  $\Delta\varepsilon$ -метода [9, 22]; исходная концентрация лигнина в водном растворе для всех фракций ЛМРС 0,025 мг/мл; приготовленный раствор лигнина выдерживали в течение 24 ч перед проведением экспериментов; раствор титранта (0,1 н NaOH) готовили из фиксаля.

Титрование осуществляли в атмосфере аргона 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 pH 14), электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод ЭВЛ-1-МЗ, заполненный насыщенным водным раствором хлорида калия. С помощью иономера «ЭКСПЕРТ-001-1» измеряли pH растворов, погрешность измерения pH составила  $\pm 0,01$ . Калибровали иономер по свежеприготовленным из фиксаля водным стандартным буферным растворам (фосфатный, тетраборатный). Правильность калибровки иономера контролировали ежедневно. Определяли точки эквивалентности графическим методом и получали значение инструментальной величины pH полунейтрализации ( $pH_{1/2}$ ), как значение pH 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, который сопровождается значительным ростом их интенсивности. Причиной этого эффекта является сопряжение электронов кислородного атома фенолят-аниона с ароматическим ядром, которое приводит к повышению на нем электронной плотности. Для такого сложного структурного полимера, которым является лигнин, необходимо учитывать тот факт, 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 *p*-положении  $\alpha$ -карбонильной группы), при 350 нм – соответствует ионизации сопряженных структур (содержащих фенольные группы, которые имеют в *n*-положении  $\alpha$ -карбонильную группу). Следовательно, кислотно-основные свойства сопряженных и несопряженных структур должны отличаться величиной  $pK_a$  (например, в воде для креозола  $pK_a = 10,28$ , для пропиованилона – 8,05). Данный факт дает возможность параллельно потенциометрическому титрованию проводили определение  $pK_a$  фракций ЛМРС спектрофотометрическим методом в УФ-области спектра. Экспериментально это осуществлялось следующим образом. Через 10 ... 20 мин после добавления оп

Таблица 2

Значения  $pK_a$  для фракций ЛМРС в водной среде

Порядковый номер фракции ЛМРС	$M_w \pm 100$ , а.е.м.	Потенциометрическое титрование		Спектрофотометрическое титрование при длине волны, нм			
		250		300		350	
		$pK_{a(1)}$	$pK_{a(2)}$	$pK_{a(1)}$	$pK_{a(2)}$	$pK_{a(1)}$	$pK_{a(2)}$
1	11800	10,10	10,96	10,24	11,21	11,12	10,08
3	8600	10,11	11,00	10,31	11,07	10,90	10,20
4	7900	10,46	11,16	10,58	11,48	11,40	10,49
5	3700	10,58	11,52	10,45	11,53	11,48	10,50
9	1200	10,82	11,93	10,76	11,80	11,85	10,86

Примечание. Индекс (1) относится к сопряженным структурам, (2) – к несопряженным.

ределенного объема титранта в систему устанавливалось равновесие (о чем свидетельствует постоянное значение величины pH). После этого дозатором отбирали и вводили в термостатированную кварцевую кювету (толщина 1 см) исследуемый раствор, на спектрофотометре Specord – M40 (Carl Zeiss, Jena) записывали спектр поглощения раствора относительно воды в диапазоне длин волн от 240 до 370 нм. Операцию повторяли после каждой добавки титранта. После этого, строили зависимости  $D = f(pH)$  при 250, 300 и 350 нм, определяли точки эквивалентности и получали искомые значения  $pK_a$  для сопряженных и несопряженных структур ЛМРС.

## Обсуждение результатов

В результате спектрофотометрического и потенциометрического определения  $pK_a$  приведены в табл. 2 и на рис. 1. Анализ полученных

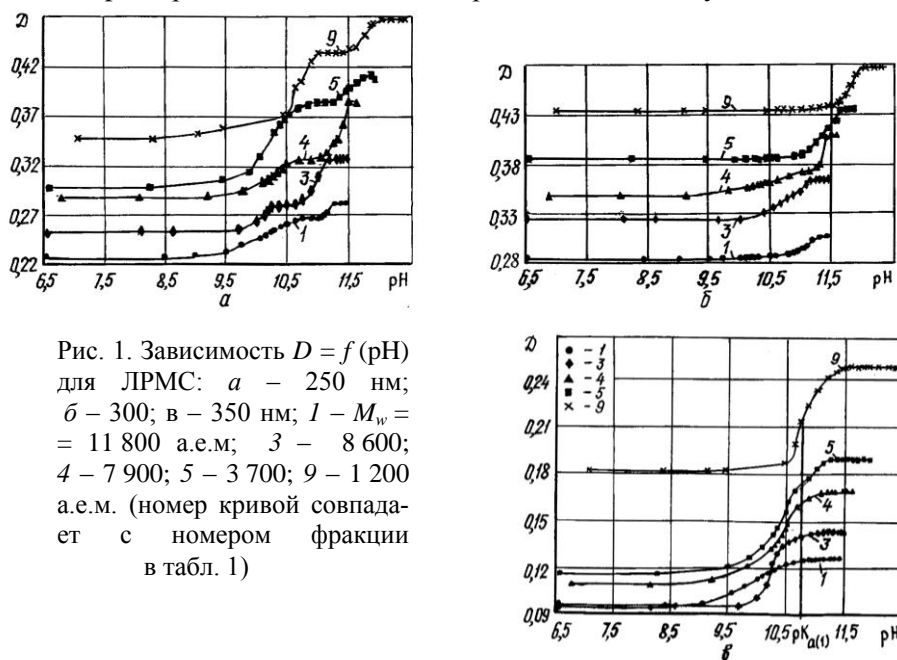
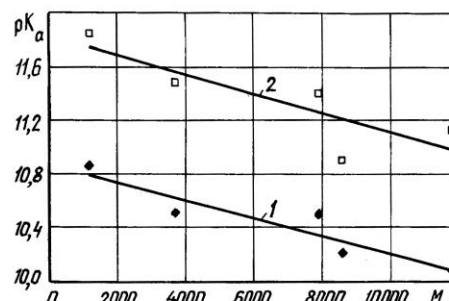


Рис. 1. Зависимость  $D = f(pH)$  для ЛМРС: а – 250 нм; б – 300; в – 350 нм; 1 –  $M_w = 11\,800$  а.е.м.; 3 – 8 600; 4 – 7 900; 5 – 3 700; 9 – 1 200 а.е.м. (номер кривой совпадает с номером фракции в табл. 1)

Рис. 2. Зависимость рК<sub>а</sub> от молекулярной массы ЛМРС в водной среде для сопряженных (1) и несопряженных (2) структур



данных показал, что с увеличением молекулярной массы происходит снижение величины рК<sub>а</sub>, т.е. повышенной кислотностью обладают высокомолекулярные фракции лигнина Бьеркмана (рис. 2). Установлено, что рК<sub>а</sub> линейно зависит от молекулярной массы лигнинной макромолекулы: 1 – рК<sub>а</sub> =  $7 \cdot 10^{-5} \cdot M_w + 10,87$  ( $r = 0,9$ ); 2 – рК<sub>а</sub> =  $7 \cdot 10^{-5} \cdot M_w + 11,83$  ( $r = 0,7$ ).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Во-первых, по мере увеличения молекулярной массы наиболее кислые группы (фенольные, имеющие в *n*-положении α-карбонильную группу) под действием титранта ионизируются в первую очередь. При дальнейшем добавлении титранта уже ионизированные группы вызывают отталкивание одноименно заряженных частиц (отрицательно заряженных ОН<sup>-</sup>-группы и лигнинной макромолекулы), что препятствует последующей ионизации остальных групп, которые содержатся внутри макромолекул лигнина.

Во-вторых, на степень ионизации оказывает влияние внутреннее сопряжение в макромолекулах лигнина. Звенья макромолекул лигнина, благодаря своим функциональным и структурным особенностям, формируют сопряженную систему, в которой возможно перераспределение электронной плотности (причем, чем выше молекулярная масса, тем больше система сопряжения 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 рК<sub>а</sub> таких структур возрастет, так как отрыв протона от такой структуры затруднен. Следовательно, после того, как будут оттитрованы наиболее кислые группы, остальные фенольные структуры могут быть ионизированы только при очень высоких рН, не достигаемых в условиях эксперимента. Кроме того, ранее [19] было установлено, что кислотность несопряженных фенольных элементов несколько слабее кислотности модельных соединений [19]. Существование слабокислых структурных фрагментов в малоизмененном препарате ЛМРС может быть обусловлено наличием замещения в пятом положении бензольного кольца, а также высокомолекулярностью лигнина (число структурных звеньев, размеры макромолекул, пространственные особенности строения).

В-третьих, 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 содержание групп, имеющих несопряженные структуры в *n*-положении, поэтому ионизация идет медленнее и величина  $pK_a$  растет.

#### Выводы

1. Кислотно-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.* Оценка ОН-кислотности модельных соединений структурного звена лигнина методом производной УФ-спектроскопии / К.Г. Боголицын, И. Линдберг // *Химия древесины*. – 1986. – № 4. – С. 56–60.
2. *Боголицын К.Г.* УФ-спектроскопия лигнина (обзор) / К.Г. Боголицын, Ю.Г. Хабаров // *Химия древесины*. – 1985. – № 6. – С. 3–29.
3. *Боголицын К.Г.* Химия сульфитных методов делигнификации древесины / К.Г. Боголицын, В.М. Резников. – М.: Экология, 1994. – 288 с.
4. *Гельфанд Е.Д.* О кислых группах тиолигнина / Е.Д. Гельфанд, Б.Д. Богомолов // *Лесн. журн.* – 1962. – № 4. – С. 146–148. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. *Гельфанд Е.Д.* О фенольных конденсированных единицах лигнина / Е.Д. Гельфанд, Б.Д. Богомолов // *Лесн. журн.* – 1967. – № 1. – С. 145–148. – (Изв. высш. учеб. заведений).
6. *Горбова Н.С.* Разработка потенциометрического метода для определения констант ионизации модельных соединений лигнина в ДМСО и его смесях с водой / Н.С. Горбова, К.Г. Боголицын, Д.С. Косяков // *Лесн. журн.* – 2000. – № 4. – С. 111–116. – (Изв. высш. учеб. заведений).
7. *Грушников О.П.* Достижения и проблемы химии лигнина / О.П. Грушников, В.В. Елкин. – М., 1973. – 296 с.
8. *Ермакова М.И.* Сравнение ОН-кислотности родственных лигнину фенолов в воде, спирте и водно-спиртовых смесях / М.И. Ермакова, М.Ф. Кирюшина, М.Я. Зарубин // *Химия древесины*. – 1984. – № 5. – С. 23–29.
9. *Закис Г.Ф.* Методы определения функциональных групп лигнина / Г.Ф. Закис, Л.Н. Можейко, Г.М. Тельщева. – Рига: Зинатне, 1975. – 176 с.
10. *Зарубин М.Я.* Реакция лигнина при сольволизе растворами кислот и оснований: Дис. ... д-ра хим. наук. / М.Я. Зарубин. – Л., 1976. – 429 с.
11. *Кунишин А.* Энзиматическая дегидрогенизация фенольных моделей лигнина / Кунишин А. // *Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз*. – М., 1969. – С. 107–123.
12. *Лигнины* / под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвига; пер. с англ. под ред. В.М. Никитина. – М., 1975. – 362 с.



13. *Московцев Н.Г.* О природе взаимодействия растворенного лигнина с целлюлозой и остаточным лигнином в условиях щелочной варки / Н.Г. Московцев, Э.И. Чупка, В.М. Никитин // *Химия древесины*. – 1976. – № 2. – С. 44–49.
14. *Никитин В.М.* Лигнин / В.М. Никитин. – Л., 1961. – С. 114.
15. *Никитин Н.И.* Химия древесины и целлюлозы / Н.И. Никитин. – М.; Л., 1962. – С.
16. *Сэтчелл Д. П.* Количественные аспекты льюисовской кислотности Д.П.Н. Сэтчелл, Р.С. Сэтчелл // *Успехи химии*, 1973. – Т. 42, вып.6. – С. 1009–1036.
17. *Чудаков М.И.* Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины (обзор) / М.И. Чудаков // *Химия древесины*. – 1981. – № 6. – С. 3–18.
18. *Чупка Э.И.* Изменение физико-химических характеристик гваяцильных производных при щелочных обработках / Э.И. Чупка [и др.] // *Химия древесины*. – 1975. – № 1. – С. 31–36.
19. *Штрейс Г.Б.* Исследование изменения кислых свойств лигнина при щелочных варках / Г.Б. Штрейс // *Автореф. ... канд. хим. наук*. – Л., 1968. – 17 с.
20. *Aulin-Erdtman G.* Spectrographic contribution to lignin chemistry. 5. Phenolic groups in spruce lignin / G. Aulin-Erdtman // *Svensk papperstidn.* – 1954. – Vol. 57. – S. 745–760.
21. *Aulin-Erdtman G., Heggbon L.* Spectrographic contribution to lignin. 8.  $\Delta\epsilon_{\tau}$ -studies on Brauns «native lignins» from coniferous wood / G. Aulin-Erdtman, L. Heggbon // *Svensk papperstidn.* – 1958. – å. 61, N 7. – S. 187–210.
22. *Aulin-Erdtman G.* Ultraviolet spectroscopy of lignin and lignin derivatives / G. Aulin-Erdtman // *TAPPI*. – 1949. – Vol. 32. – P. 160–166.
23. *Bogolitsyn K.* Behavior of native lignins in organic solvents / K. Bogolitsyn, N. Volkova, N. Rjabeva // *Abstr. The 8-th Inter. Symp. on Wood and Pulping Chemistry*, Helsinki, 1995. – Vol. 2. – P. 101–105.
24. *Brauns F.E.* The chemistry of lignin / F.E. Brauns. – N. Y., 1952. – 536 с.
25. *Herzog R.O.* Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Lignins. 1. / R.O. Herzog, A. Hillmer // *Chem. Ber.* – 1927. – Jg. 60, N 2. – S. 365–366.
26. *Jones E.J.* The ultraviolet absorption spectra of complex hydroxyaromatic compounds and derivatives, with particular reference to lignin / E.J. Jones // *TAPPI*. – 1949. – Vol. 32. – P. 311–315.
27. *Pew J.C.* New structures from the dehydrogenation of model compounds related to lignin / J.C. Pew, W.J. Connors // *Nature*. – 1967. – Vol. 215. – N 5101. – P. 623–625.

Архангельский государственный  
технический университет

Поступила 17.09. 2003 г.

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

### **Acid-base Properties of Bjerkman Lignin**

It has been found out based on the methods of potentiometric and spectrophotometric titration that acid-base properties of Bjerkman lignin are linearly dependent on its average-mass characteristics. Values of  $pK_a$  for Bjerkman lignin for conjugate (containing phenol groups with  $\lambda$ -carbonyl group in n-position) and disconnected structures (phenol groups having no  $\lambda$ -carbonyl group in n-position) in aquatic environment.