

УДК 630*813.11

***О.А. Самылова, А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын,
М.В. Богданов, Д.Г. Чухчин, Ю.Г. Морозова***

Самылова Ольга Александровна родилась в 1975 г., окончила в 1999 г. Архангельский государственный технический университет, младший научный сотрудник НИИХ и ХТД АГТУ, аспирантка кафедры теоретической и прикладной химии. Имеет 3 научные работы в области физико-химии растительных полимеров.



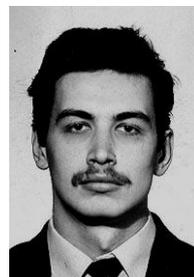
Айзенштадт Аркадий Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 100 печатных трудов в области теории растворов и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



Богданов Михаил Владимирович родился в 1964 г., окончил в 1986 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 50 печатных трудов в области теории растворов и физикохимии полимеров.



Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 20 печатных работ в области химической переработки древесины.



ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ХВОЙНЫХ МАЛОИЗМЕНЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ*

Потенциометрическим методом установлено, что на реакционную способность малоизмененных препаратов лигнинов (ДЛС и ЛМРС) в водно-щелочной среде оказывает большое влияние их макромолекулярное свойство (молекулярная масса); определен характер зависимости; получен «эффективный» потенциал структурной единицы препарата малоизмененного лигнина в водно-щелочной среде.

оксредметрия, эффективный потенциал, редокс-свойства, реакционная способность, фенольный гидроксил, лигнин механического размола сосновый (ЛМРС), диоксанлигнин сосны (ДЛС), фенилпропановая структурная единица.

Способность вещества вступать в химическое взаимодействие согласно классическим законам термодинамики [13] характеризуется химическим сродством, причем мера такого сродства – изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG . Данный параметр объясняет возможность протекания химических реакций и состояние химического равновесия в системе. Известно, что изменение энергии Гиббса в процессе химического взаимодействия является функцией состояния реагирующих веществ и позволяет оценить их реакционную способность, т.е. способность подвергаться химическим превращениям. Вышеизложенное в полной мере относится и к окислительно-восстановительным взаимодействиям, поскольку параметры ΔG и окислительный потенциал E взаимосвязаны [7]:

$$\Delta G = -zFE,$$

где z – число электронов, участвующих в редокс-взаимодействии;

F – число Фарадея [7].

Данный факт делает предпочтительным применение оксредметрии для оценки реакционной способности вещества в редокс-взаимодействиях.

Развитие теоретических основ этого метода применительно к химии древесины позволяет определить основной физико-химический параметр редокс-состояния полимера – «эффективный» потенциал, который, как показывают исследования [1], является функцией строения органического субстрата и критерием его реакционной способности в реакциях окисления-восстановления. Данный вывод был сделан на основе исследования реакционной способности модельных соединений структурного звена лигнина. Авторы [10], определившие этот параметр и для препаратов лигнина, отмечают, что на величину «эффективного» потенциала полимерного редоксита влияет породный состав древесины, способ выделения препарата, макромолекулярные свойства (молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение).

* Статья написана по результатам работ, выполняемых по проекту № 02-03-97502 «Влияние природы растворителя на макромолекулярные свойства и реакционную способность лигнинных полимеров», финансируемых Российским фондом фундаментальных исследований.

Цель данной работы – установить характер зависимости между макромолекулярными свойствами (молекулярной массой) и «эффективным» потенциалом для хвойного лигнина Бьеркмана – лигнина механического размола сосны (ЛМРС) и диоксанлигнина сосны (ДЛС).

Одной из отличительных особенностей препаратов лигнина от их мономолекулярных модельных соединений, используемых различными авторами при изучении механизма химических превращений, является неоднозначность поведения его макромолекул в растворе. Было замечено, что размер частиц лигнина в растворе меняется в зависимости от используемого растворителя, т.е. макромолекулы лигнина способны к конформации [8]. В работах [9, 14] отмечено, что макромолекулы растворимых лигнинов представляют собой глобулярные частицы типа компактного микрогеля с поперечными связями, в которые не проникает растворитель, но способные к ограниченному набуханию. Сетчатая структура лигнина усиливается внутримолекулярными и межмолекулярными водородными связями, образующимися между различными функциональными группами (фенольные и спиртовые гидроксилы, карбонильные и карбоксильные группы). Образование в молекуле лигнина водородных связей может привести к существованию некоторой микрзоны, проникновение растворителя (или реагента) в которую затруднено.

Как было отмечено нами ранее [1, 10], активным центром в реакциях окисления-восстановления лигнинных веществ является ионизированный под действием растворителя фенольный гидроксил. Поэтому важным условием при подготовке образца лигнина к редокс-взаимодействиям служит выдерживание препарата в соответствующем растворителе для разрыва внутримолекулярных водородных связей под действием, например, щелочи с одновременной ионизацией высвобождающихся групп и последующим электростатическим набуханием полимера. Методом УФ спектроскопии нами определено, что оптимальное время выдерживания образцов в системе лигнин – щелочь составляет 24 ч (оптическая плотность максимумов полос поглощения препаратов ЛМРС и ДЛС в водно-щелочной среде через данный временной интервал стабилизируется). Также значительно влияет на реакционную способность лигнина величина рК препарата. Данный параметр должен обеспечить возможность более полной ионизации высвободившихся фенольных гидроксильных групп, т. е. необходимо соблюдать условия – рН реакционной среды много больше рК. При исследовании различных препаратов лигнина [15, 16], отмечено, что величина рК для них приблизительно равна 10, причем при варьировании среднемолекулярной массы \bar{M}_w от 22 000 до 116 000 а.е.м. она может измениться на две единицы за счет электростатического эффекта. С учетом этого факта наименьшая концентрация щелочи, используемой в качестве растворителя, должна быть не менее 0,01 моль/л (рН 11,9).

Экспериментальная часть

ЛМРС получен механическим размолотом в толуоле на вибрационной мельнице в течение 24 ч с последующей экстракцией в системе диоксан – вода (96 : 4) в течение 1000 ч. Исходный препарат подвергнут фракционированию на 9 фракций методом дробного осаждения в системе диоксан–бензол.

ДЛС выделен из древесных опилок при нагревании до температуры 90 ... 100 °С в токе азота (продолжительность 4 ч) в системе вода – диоксан (1 : 9) и присутствии 0,21 ... 0,23 н HCl. Диоксанлигнин-сырец очищен переосаждением из диоксана в диэтиловый эфир. Методом дробного осаждения исходного препарата в системе диоксан – бензол получено 8 фракций.

ЛМРС и ДЛС охарактеризованы по элементному и функциональному составу по общепринятым методикам [6] (табл. 1). Рассчитано содержание фенольных гидроксильных групп в каждой фракции для ДЛС и ЛМРС Δε-методом (табл. 2), который основан на использовании в УФ-спектроскопии свойства спектральных полос фенольных соединений bathochromно смещаться при ионизации фенольных гидроксильных групп [6].

Таблица 1

Функциональный и элементный состав (%) препаратов лигнина

Препарат	ОСН ₃ ⁻	СООН-	НСО	ОН _{фен.}	С	Н
ЛМРС	13,2	1,4	4,6	3,0	62,5	6,0
ДЛС	14,2	0,6	5,4	3,7	60,1	7,6

Таблица 2

Характеристика фракций препаратов ЛМРС и ДЛС и их эффективные потенциалы

Препарат	Порядковый номер фракции	\bar{M}_w	ОН _{фен.(общ.)} , %	ΔE_p	E_0^*
				мВ	
ЛМРС	1	11 800	2,47	23	853
	2	11 300	2,46	22	852
	3	8 600	2,50	26	843
	4	7 900	2,56	28	840
	5	3 700	2,66	29	836
	6	3 800	2,82	29	835
	7	2 600	2,80	30	826
	8	1 800	2,99	34	814
ДЛС	9	1 200	3,17	42	805
	1	13 200	2,35	10	878
	2	11 600	2,64	11	881
	3	10 900	2,69	12	879
	4	9 200	2,93	15	871
	5	6 700	3,11	20	863
	6	5 700	3,23	25	840
	7	4 900	3,42	29	842
	8	3 700	3,72	35	832

Примечание. Погрешности определения \bar{M}_w , ОН_{фен.(общ.)}, ΔE_p , E_0^* соответственно равны 100; 0,1 %; 1 мВ; 5 мВ.

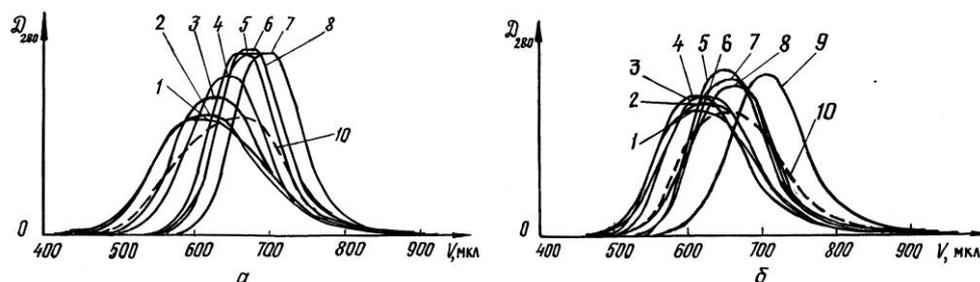


Рис. 1. Хроматограммы препаратов ДЛС (а) и ЛМРС (б): 1 – 9 – фракции препаратов, 10 – исходный образец

Для выделенных образцов малоизмененных хвойных препаратов и их фракций методами ультрацентрифугирования и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [12] определены молекулярно-массовые характеристики ($\overline{M}_w, \overline{M}_n, \overline{M}_z, \overline{C}_i$). Среднемассовые молекулярные массы* ЛМРС и ДЛС получены методом седиментационных скоростей и использованы для расчета коэффициента распределения K_d между подвижной и неподвижной фазами при хроматографическом анализе, а также ММ и ММР каждой фракции ЛМРС и ДЛС. Хроматограммы исследуемых образцов и фракций хвойных препаратов ЛМРС и ДЛС приведены на рис. 1. Вид полученных хроматограмм свидетельствует об относительной монодисперсности фракций. Значения \overline{M}_w представлены в табл. 2. Для ВЭЖХ препаратов лигнина использован хроматограф «Милихром-4». Эффективность хроматографической колонки, упакованной гелем, составила 2700 теоретических тарелок, продолжительность одного анализа 20 мин, ошибка определения параметров удерживания менее 0,5 %. Для подавления адсорбционных и полиэлектролитных эффектов элюент имел следующий состав: ДМФА + 5 % ледяной уксусной кислоты + 1 % LiCl. Анализ для всех образцов лигнина проведен при длине волны 280 нм, объем пробы составил 2 мкл, скорость подачи элюента 50 мкл/мин, концентрация лигнина в пробе 0,1 %.

Величины равновесных потенциалов определены потенциометрическим методом. При этом соблюдены следующие условия: медиатор (окислительно-восстановительная система (ОВС) – ферроцианид/феррицианид калия; $[Ox]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{Ox} : C_{Red} = 100 : 1$; $[LMPC]_0 = [DLС]_0 = 2,0$ г/л; растворитель – 0,01M NaOH (pH 11,9); начальный объем ОВС-медиатора – 100 мл; объем вводимых в раствор ОВС препаратов ЛМРС и ДЛС – 1мл; температура $t = (25 \pm 0,1)$ °C; предварительное выдерживание исходных образцов лигнина в 0,01M NaOH в течение 24 ч.

Реагенты после смешивания помещали в стеклянную термостатированную ячейку, при постоянном перемешивании раствора фиксировали на-

* Определены в Институте химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар.

чальное значение потенциала медиатора $E_{\tau=0}$. После этого добавляли 1 мл исследуемого раствора лигнина, через определенные промежутки времени записывали значение потенциала смеси до достижения им практически постоянного значения (через 50 ... 60 мин). Далее определяли параметр $\Delta E = E_{\tau=0} - E_{\tau}$. На основании полученных данных была построена зависимость вида $E = f(1/\tau)$, путем ее экстраполяции на $1/\tau \rightarrow 0$ определены величины равновесных потенциалов.

Расчет равновесных концентраций окисленной и восстановленной (Ox_{τ} - и Red_{τ} -) форм осуществлен по величине ΔE . В расчетах учтено разбавление пробы лигнина. Равновесные концентрации Ox - и Red -форм препарата ЛМРС рассчитаны по содержанию в нем фенольных гидроксильных групп с учетом порядков реакций, установленных при исследовании кинетики окисления модельных соединений структурного звена лигнина ($n_{Ox} = 2$, $n_{орг.в-ва} = 1$) [5]. Концентрации Ox - и Red -форм лигнинной макромолекулы рассчитаны из следующих соотношений:

$$[Ox]_0 - X = [Ox]_p; [ArO^+] = X/2; [ArOH] = [ArOH]_0 - [ArO^+]$$

где $[Ox]_0$ – исходная концентрация окисленной формы ОВС-медиатора, моль/л;

$[Ox]_p$ – концентрация окисленной формы ОВС в момент равновесия, моль/л;

X – изменение концентрации Ox -формы ОВС с момента ввода органического субстрата до момента равновесия, моль/л;

$[ArOH]_0$ – исходная концентрация фенольных OH -групп в реакционной среде, моль/л.

«Эффективный» потенциал E_0^* для препаратов лигнина получен по уравнению, которое использовали для расчета E_0^* модельных соединений [1]:

$$E'_0 = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[Ox]_p^2 \gamma_{Ox}^2 [ArOH]}{[Red]_p^2 \gamma_{Red}^2 [ArO^+][H^+]}$$

где E_0 – стандартный окислительный потенциал ОВС, В;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);

T – абсолютная температура, К;

F – число Фарадея;

n – число электронов, участвующих в реакции;

$[Ox]_p$, $[Red]_p$ – концентрация Ox - и Red -форм ОВС в момент равновесия, моль/л;

γ_{Ox} , γ_{Red} – коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм ОВС;

$[ArOH]$, $[ArO^+]$ – концентрация органического субстрата (препарата ЛМРС) в Red - и Ox -форме, моль/л;

$[H^+]$ – концентрация ионов водорода, моль/л.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Обсуждение результатов

При исследовании хвойных препаратов ЛМРС и ДЛС в водно-щелочной среде авторами [10] отмечено увеличение эффективного потенциала (уменьшение реакционной способности) с возрастанием \bar{M}_w . По результатам проведенных нами экспериментов установлено, что зависимость $E_0^* = f(\bar{M}_w)$ для относительно низкомолекулярных фракций двух препаратов имеет общий характер (рис. 2, а). Однако влияние макромолекулярных свойств (молекулярной массы) полимера на реакционную способность для высокомолекулярных фракций ЛМРС и ДЛС различно. Абсолютная величина эффективного потенциала в обоих случаях стремится к постоянному значению, однако она заметно ниже у ЛМРС, чем у ДЛС (разница около 20 мВ), что свидетельствует о большей реакционной активности в редокс-взаимодействиях первого препарата. Следовательно, макромолекула ЛМРС в водно-щелочной среде имеет более открытую с точки зрения реакционных центров структуру, чем макромолекула ДЛС.

Дополнительным подтверждением предположения о влиянии макроструктуры на реакционную способность препарата могут являться

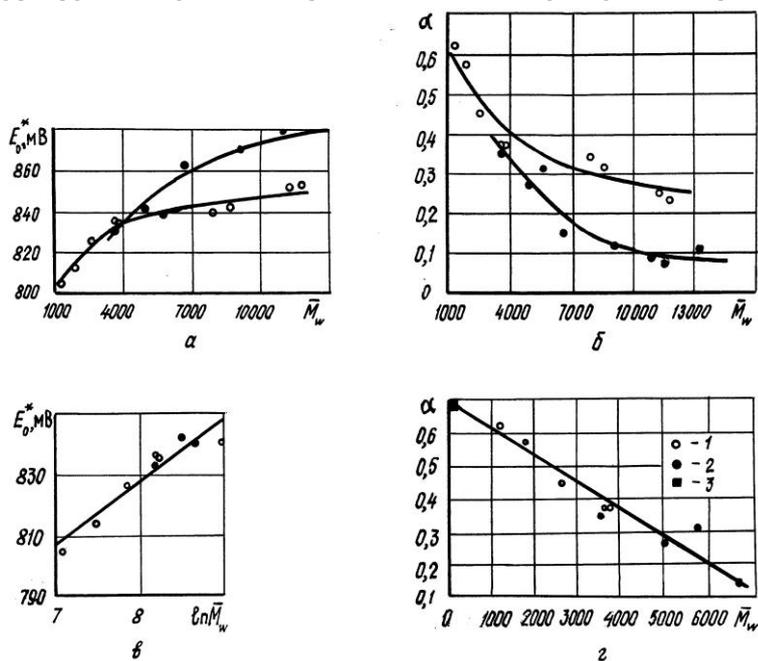


Рис. 2. Влияние макромолекулярных свойств лигнина на эффективный потенциал: а – $E_0^* = f(\bar{M}_w)$; б, г – $\alpha = f(\bar{M}_w)$; в – $E_0^* = f(\ln \bar{M}_w)$; 1 – ЛМРС, 2 – ДЛС, 3 – α -гваяцил-пропанон

результаты, представленные на рис. 2, б. Действительно, как отмечено выше, окислительно-восстановительное взаимодействие модельных соединений структурного звена лигнина с ОВС протекает с обязательным участием фенольного гидроксила. Однако доля α $\left(\frac{\text{ОН}_{\text{фен. прореаг.}}}{\text{ОН}_{\text{фен.}}} \right)$ фенольных гид-

роксильных групп, расходуемых на редокс-взаимодействие, в значительной степени зависит от макромолекулярных свойств (молекулярной массы) полимера и уменьшается с увеличением последней.

Это можно объяснить тем, что значительный отрицательный заряд на поверхности макроиона, возникающий в результате ионизации растворителем внешних фенольных гидроксильных групп, экранирует расположенные в более глубоких слоях макромолекулы реакционные центры и отталкивает одноименно заряженные ионы окислителя. Однако энергетический электростатический барьер макромолекулы понижается за счет присутствия противоионов низкомолекулярного электролита (ОВС) в растворе [15]. Возникает так называемый мостиковый эффект [3], за счет которого и происходит редокс-взаимодействие низкомолекулярных фракций. Однако с увеличением параметра \bar{M}_w экранирующее действие внешних фенольных гидроксильных групп значительно возрастает. Присутствующие противоионы не способны полностью компенсировать поверхностный заряд, что приводит к уменьшению реакционной активности препарата.

Расчет $\text{ОН}_{\text{прореаг.}}$ осуществляли с учетом кинетических параметров реакции, установленных при изучении механизма этого процесса [1]. Например, для первой фракции ЛМРС содержание $[\text{ОН}_{\text{фен.}}] = (2,47 \pm 0,10) \%$; $[\text{ОН}_{\text{фен. исх.}}]_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{ОН}_{\text{фен. прореаг.}}] = ([\text{Оx}]_0 - [\text{Оx}]_p) / 2 = 7 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Поэтому $\alpha = 0,233$.

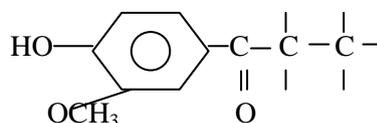
На рис. 2, в представлена функциональная зависимость вида $E_0^* = f(\ln \bar{M}_w)$ для фракций исследуемых препаратов с $\bar{M}_w < 8000$ а.е.м., которая имеет линейный характер с высоким значением коэффициента корреляции (0,97). Математически данная зависимость выражается уравнением

$$E_0^* = 21,0 \ln \bar{M}_w + 662 .$$

Согласно литературным данным [4], молекулярная масса одной фенилпропановой структурной единицы малоизмененного хвойного лигнина ($\text{C}_9\text{H}_{8,83}\text{O}_{2,37}(\text{ОСН}_3)_{0,96}$) равна 184,51 а.е.м.. Экстраполяция этой зависимости на данную \bar{M}_w позволяет определить «эффективный» потенциал структурной единицы малоизмененного лигнина в водно-щелочной среде, который равен 772 мВ. Сравнение полученной величины E_0^* со значениями «эффективных» потенциалов и молекулярных масс модельных соединений структурного звена лигнина [2] показало, что наиболее близкие значения данных параметров имеет α -гваяцилпропанон $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2(\text{ОСН}_3)$: $E_0^* = (783 \pm 5)$ мВ, $M = 180$ а.е.м. Этот вывод также согласуется с результатами сопоставления

доли расходуемых фенольных гидроксильных групп в реакции окисления в данном эксперименте для относительно низкомолекулярных фракций исследуемых образцов и рассчитанного аналогичного параметра для α -гваяцилпропанона по данным [1] (рис. 2, з).

Дополнительным подтверждением строения структурной единицы исследуемых препаратов лигнина после суточного выдерживания в водно-щелочной среде могут служить записанные нами электронные спектры поглощения, имеющие полосы при длине волны 255, 275, 340 нм. Согласно данным [11], наличие максимумов поглощения в области от 250 до 350 нм в щелочном растворе лигнина характерно для гваяцилпропановых структур следующего строения:



Выводы

1. Установлено, что на редокс-свойства препаратов ЛМРС и ДЛС в водно-щелочной среде большое влияние оказывает их макромолекулярные свойства (молекулярная масса). Определен характер данной зависимости.
2. Экранирующее влияние макроструктуры на активность реакционных центров в большей степени проявляется для ДЛС.
3. Численное значение эффективного потенциала структурной единицы препарата малоизмененного лигнина составляет 772 мВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзенштадт А.М., Богданов М.В., Боголицын К.Г. Реакционная способность модельных соединений структурного звена лигнина // Лесн. журн. – 1998. – № 2. – С. 83–89. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Айзенштадт А.М. Оксредметрия в химии и химической технологии древесины: Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. – С.-Петербург, 1998. – 40 с.
3. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию. – Л.: Химия, 1986. – 286 с.
4. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина. – М.: Лесн. пром-сть, 1964. – 415 с.
5. Бровка О.С., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. Механизм процесса окисления модельных соединений структурного звена лигнина серноокислым церием // Лесн. журн. – 1993. – № 2-3. – С. 161–165. – (Изв. высш. учеб. заведений).
6. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. – Рига: Зинатне, 1975. – 176 с.
7. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.
8. Исследование кинетики процесса поглощения щелочи диоксанлигнином / Г.В. Чуйко, Э.И. Чупка, А.В. Оболенская, В.М. Никитин // Химия древесины. – 1971. – № 10. – С. 133–136.

9. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. Структура макромолекул лигнина // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – Т. 38, № 9. – С. 1631–1642.

10. Оценка реакционной способности препаратов лигнина / А.М. Айзенштадт, М.В. Богданов, К.Г. Боголицын, и др. // Лесн. журн. – 2000. – №5-6. – С. 145–151. – (Изв. высш. учеб. заведений).

11. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины / Пер. с англ. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 632 с.

12. Соколов О.М., Чухчин Д.Г., Майер Л.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография лигнинов // Лесн. журн. – 1998. – № 2-3. – С. 132–136. – (Изв. высш. учеб. заведений).

13. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия / Под ред. А.Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1999. – 527 с.

14. Чупка Э.И., Оболенская А.В., Никитин В.М. Влияние внутренней структуры лигнина на некоторые его свойства // Химия древесины. – 1970. – № 5. – С. 53–58.

15. Чупка Э.И., Оболенская А.В., Никитин В.М. Исследование влияния электростатического фактора на кислотность функциональных групп в лигнине // Химия древесины. – 1971. – № 10. – С. 123–127.

16. Штрейс Г.Б., Никитин В.М. Спектрофотометрический метод определения значения рК щелочного и щелочного сульфатного лигнинов и их модельных соединений // Химия древесины. – 1967. – № 8. – С. 1814–1819.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 18.04.02

*O.A. Samylova, A.M. Aisenschadt, K.G. Bogolitsyn, M.V. Bogdanov,
D.G. Chukhchin, Yu.G. Morozova*

Effective Potential of Coniferous Native Lignin Preparations in Aqueous-alkaline Medium

It was established by potentiometric method that reactivity of lignin native preparations in aqueous-alkaline medium is influenced by their macromolecular nature (molecular mass). The nature of this dependence has been determined, the «effective» potential of structural unit of lignin native preparation in aqueous-alkaline medium has been obtained.