



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 547.992.3

***К.Г. Боголицын, Н.С. Горбова, Д.С. Косяков,
О.С. Власова, А.Е. Кошелева***

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 при АГТУ, академик МАНЭБ и РА-ИН, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 250 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.



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.



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.



МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА В СИСТЕМЕ ДМСО–ВОДА*

Спектрофотометрическим методом на модельных соединениях в диметилсульфоксиде и его смесях с водой определены константы кислотной ионизации структурных фрагментов лигнина.

апротонный растворитель, диметилсульфоксид, кислотность, константа кислотной ионизации, модельные соединения лигнина, параметр Гаммета, смешанный растворитель.

Поведение лигнина в различных реакциях зависит от кислотности его структурных фрагментов. В водных растворах диссоциация кислых групп лигнина широко изучена [2, 12, 14], однако в литературе практически отсутствуют сведения о значениях констант кислотной ионизации модельных соединений лигнина и его препаратов в неводных и смешанных средах, в частности в апротонных растворителях [4]. Поскольку диметилсульфоксид (ДМСО) и его смеси с водой обладают высокой растворяющей способностью по отношению к лигнину и широко используются в химии и химической технологии, нами поставлена задача охарактеризовать кислотность ряда гваяцильных соединений, родственных лигнину, в системе ДМСО – вода и выявить роль растворителя с позиций современных представлений о специфической и неспецифической сольватации.

Чистоту фенольных соединений контролировали спектроскопическим (в УФ и ИК областях спектра) и хроматографическим (хроматограф «Милихром-1», колонка КАХ-2, 64×2 мм с обращенно-фазным сорбентом Сепарон-С18, 5 мкм, элюент – 25 %-й водный раствор ацетонитрила) методами. Диметилсульфоксид очищали по известной методике [15].

Для определения pK_a модельных соединений структурного звена лигнина использовали спектрофотометрию в УФ области спектра. В стеклянную термостатированную при $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ячейку помещали 100 мл раствора модельного соединения концентрацией $10^{-5} \dots 10^{-3}$ моль/л (в зависимости от величины молярного показателя поглощения) в соответствующем смешанном растворителе. рН раствора непрерывно измеряли при помощи откалиброванного по водным стандартам иономера И-130, индикаторным электродом служил стеклянный ЭСЛ-63-07, сравнительным – хлорсеребряный ЭВЛ-1М3, наполненный насыщенным раствором хлорида калия. Полученную инструментальную величину рН пересчитывали на показатель активности ионов водорода a_{H^+} путем введения поправок на величину межфазного потенциала на границе водный раствор КСl – неводный растворитель.

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

тель и энергию переноса протона по Александрову [1]. При непрерывном перемешивании магнитной мешалкой и барботировании тока аргона через раствор после достижения равновесия и установления постоянной величины рН (как правило, через 20 ... 30 мин) записывали спектр поглощения раствора относительно растворителя в термостатированных кварцевых кюветах толщиной 5 мм в диапазоне волновых чисел 40 000 ... 25 000 см⁻¹ (спектрофотометр Specord-M40, Carl Zeiss, Jena). В систему при помощи пипетки-дозатора вводили 10 ... 30 мкл 1 М раствора гидроксида тетраэтиламмония, что изменяло рН на 0,05 ... 0,15 единиц. Эти действия повторяли многократно до получения 10–20 спектров при различных рН исследуемого раствора. Критерием отсутствия побочных реакций в процессе титрования являлось наличие в спектрах изобестических точек.

Записывали спектры растворов модельного соединения той же концентрации на фоне 0,01 М соляной кислоты (поглощение только неионизированной формы) и 0,01 М гидроксида тетраэтиламмония (поглощение фенолят-аниона). Аналитическую длину волны выбирали по длинноволновому максимуму поглощения полностью ионизированного фенола и измеряли величину оптической плотности при этой длине волны для всех значений рН. Расчет рK_a фенольного гидроксила вели по формуле

$$\text{pK}_a = \text{p}a_{i^+} + \lg \frac{D_{\text{ArO}^-} - D}{D - D_{\text{ArOH}}}, \quad (1)$$

где D – оптическая плотность раствора при данной величине рН;

D_{ArO^-} – оптическая плотность раствора при $\text{p}a_{\text{H}^+}$, соответствующем полной ионизации фенольного гидроксила;

D_{ArOH} – оптическая плотность раствора при рН, соответствующем отсутствию ионизации фенольного гидроксила.

Статистическую обработку проводили по методикам [3].

В табл. 1 представлены известные к настоящему времени данные по положению максимума β-полосы, значения коэффициентов экстинкции, рK_a и σ-констант Гаммета тех модельных соединений лигнина в воде, которые использованы в нашей работе, а также значения рK_a модельных соединений лигнина в водных растворах, которые были определены нами экспериментально (температура 25 °С). Однако для некоторых фенолов гваяцилпропанового ряда значения σ-констант Гаммета в литературе отсутствуют.

Из данных табл. 2 следует, что при переходе от водных растворов к диметилсульфоксидным сила изучаемых кислот (температура 25 °С) значительно снижается (константы кислотной ионизации уменьшаются на 5 – 8 порядков для всех представленных соединений).

Как видно из табл. 2, в средах с большим содержанием ДМСО неионизированная форма кислоты оказывается относительно более стабилизированной энергетически за счет проявления сольватационных эффектов. Ана-

Таблица 1

Соединение	Заместитель	$\sigma_{\text{п}}$	Положение максимума β -полосы, нм	Коэффициент экстинкции ϵ , л/(моль·см)	Значения $pK_a(-OH_{\text{фен}})$	
					из литературных источников	определенные в эксперименте
Гваякол	-H	0,00	290 [3]	3 840	10,03 [6] 9,83 [8] 10,00 [11]	10,04±0,04
Креозол	-CH ₃	-0,10	297	4 325	-	10,40±0,03
Ванилин	-CHO	1,03	348[9]	24 420	7,33 [11] 7,40 [8] 7,43 [11]	7,40±0,03
Ванилиновый спирт	-CH ₂ OH	0,08	294[3]	4 080	9,76 [6] 10,05 [11] 9,78 [12]	9,80±0,03
Ванилиновая кислота	-COO ⁻	0,31	300[3]	11 600	9,55 [11]	9,40±0,03
Ацетованилон	-CO-CH ₃	-	342	26 700	7,73[6] 7,81[14]	7,90±0,05
Эвгенол	-CH ₂ -CH=CH ₂	-	297[9]	3 475	10,13 [6] 10,35 [11]	10,19±0,02
Изоэвгенол	-CH=CH-CH ₃	0,06	280[3]	11 400	9,73[6] 10,12[11] 9,89[14]	10,11±0,02
Пропиованилон	-CO-CH ₂ -CH ₃	0,78	341	12 560	8,05[6]	8,13±0,02
Феруловая кислота	-CH=CH-COO ⁻	-	350[3]	24 200	9,15[6] 9,47[11] 9,39[14]	9,15±0,03

Таблица 2

Соединение	Значения $pK_a(-OH_{\text{фен}})$ при концентрации ДМСО в воде, масс. %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Гваякол	10,34	10,58	10,88	11,23	11,68	12,25	13,02	14,09	15,69	18,37
Креозол	10,67	10,92	11,21	11,57	12,02	12,60	13,38	14,46	16,08	18,79
Ванилин	7,47	7,66	7,84	8,06	8,43	8,69	9,16	9,83	10,82	12,37
Ванилиновый спирт	10,14	10,37	10,65	10,99	11,42	11,97	12,70	13,72	15,20	17,80
Ванилиновая кислота	9,49	9,71	9,98	10,30	10,71	11,24	11,94	12,92	14,40	16,85
Ацетованилон	8,24	8,41	8,60	8,84	9,15	9,53	10,05	10,77	11,83	13,56
Эвгенол	10,44	10,69	10,98	11,34	11,79	12,37	13,15	14,23	15,86	18,45
Изоэвгенол	10,31	10,54	10,82	11,16	11,59	12,14	12,87	13,89	15,43	17,98
Пропиованилон	8,29	8,45	8,65	8,89	9,20	9,59	10,11	10,83	11,92	13,78
Феруловая кислота	9,29	9,49	9,74	10,04	10,41	10,89	11,53	12,42	13,77	15,86

лиз зависимостей $pK_a(-OH_{\text{фен}})$ от различных параметров растворителя показывает, что влияние ДМСО не может быть сведено только к неспецифиче-

ской сольватации. Действительно, образование достаточно прочных ассоциатов за счет донорно-акцепторных взаимодействий в системах ДМСО – фенол подтверждено методами ИК спектроскопии [10, 13]. В то же время зависимости показателей констант ионизации линейно (коэффициент корреляции $r = 0,994 \dots 0,999$) зависят от мольной доли ДМСО в смешанном растворителе. Согласно представлениям Пальма [7], такой эффект соответствует проявлению выраженных специфических взаимодействий растворенного вещества с обоими компонентами бинарного растворителя. Данное положение хорошо согласуется с донорно-акцепторными характеристиками составляющих исследуемого нами растворителя. Вода и ДМСО, обладая сравнимыми электронодонорными свойствами, должны образовывать устойчивые комплексы с молекулой фенола, в то время как фенолят- и карбоксилат-анионы в диметилсульфоксиде сольватируются очень слабо по сравнению с водой, поскольку не могут выступать в роли акцепторов неподеленной пары электронов ДМСО. Это и приводит к резкому снижению кислотности при переходе от водных к смешанным водно-диметилсульфоксидным средам.

В соответствии с уравнением

$$\Delta pK_a = pK_a(S) - pK_a(H_2O) = \lg \gamma_{0(H^+)} + \lg \frac{\gamma_{0(A^-)}}{\gamma_{0(НА)}}$$

по разности величин констант кислотной ионизации в данном растворителе (вода–ДМСО) $pK_a(S)$ и в воде $pK_a(H_2O)$, а также с учетом единых нулевых коэффициентов активности протона ($\gamma_{0(H^+)}$) в различных средах нами рассчитаны значения $\lg(\gamma_{0(A^-)} / \gamma_{0(НА)})$, характеризующие относительный вклад анионов и нейтральных молекул кислоты в энергию переноса из воды в смешанный растворитель. Результаты расчета представлены в табл. 3.

Таблица 3

Соединение	Значения $\lg(\gamma_{0(A^-)} / \gamma_{0(НА)})$ при концентрации ДМСО в воде, масс. %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Гваякол	0,36	0,66	1,17	1,97	3,13	4,51	6,42	8,50	10,92	14,04
Креозол	0,33	0,64	1,14	1,95	3,11	4,60	6,42	8,51	10,95	14,10
Ванилин	0,13	0,38	0,77	1,44	2,52	3,69	5,20	6,88	8,69	10,68
Ванилиновый спирт	0,40	0,69	1,08	1,97	3,10	4,57	6,34	8,37	10,67	13,71
Ванилиновая кислота	0,15	0,43	0,91	1,68	2,80	4,24	5,98	7,97	10,27	13,16
Ацетованилон	0,40	0,63	1,03	1,72	2,74	4,03	5,59	7,32	9,20	11,37
Эвгенол	0,31	0,62	1,12	1,93	3,09	4,58	6,40	8,49	10,94	13,97
Изоэвгенол	0,26	0,55	1,04	1,83	2,97	4,43	6,20	8,23	10,59	13,58
Пропиованилон	0,22	0,44	0,85	1,54	2,56	3,86	5,42	7,15	9,06	11,36
Феруловая кислота	0,20	0,46	0,92	1,67	2,75	4,14	5,82	7,72	9,89	12,42

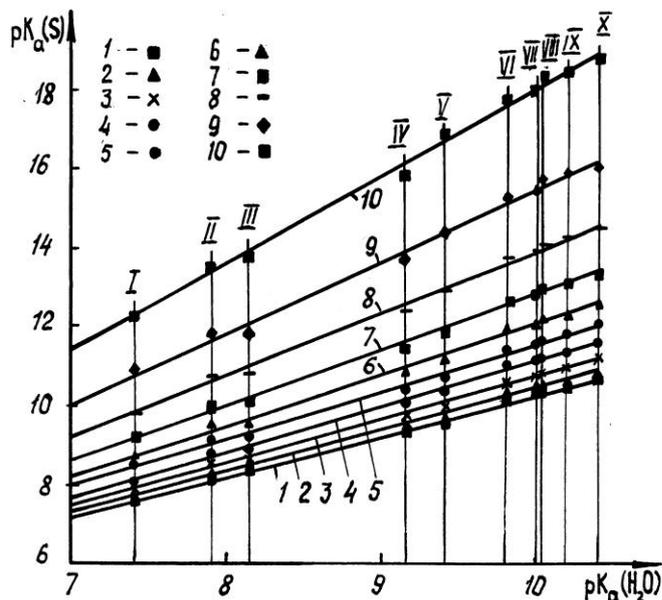


Рис. 1. Зависимость $pK_a(S)$ от $pK_a(H_2O)$ для модельных соединений лигнина в смесях ДМСО – вода при различной концентрации ДМСО (кривые с 1 по 10 соответствуют изменению концентрации от 10 до 100 %): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 80; 9 – 90; 10 – 100 %; I – ванилин; II – ацетованилон; III – пропиованилон; IV – феруловая кислота; V – ванилиновая кислота; VI – ванилиновый спирт; VII – изоэвгенол; VIII – гваякол; IX – эвгенол; X – креозол

Значения $\lg(\gamma_{O(A^-)}/\gamma_{O(HA)})$ для всех исследуемых фенолов при переходе от воды к безводному ДМСО положительны. Отсюда следует, что в смесях воды с ДМСО, особенно в безводном ДМСО, молекулы этой группы фенолов сольватированы сильнее, чем анионы, что подтверждает наши предположения о механизме влияния апротонного растворителя на константы кислотной диссоциации изучаемых фенолов.

Известно, что зависимость, представленная в координатах $pK_a(S) - pK_a(H_2O)$, позволяет судить о дифференцирующем действии растворителей: чем больше угол наклона прямой, тем более дифференцирующим действием на силу кислот обладает растворитель в отношении данной группы соединений [5].

Как видно из рис. 1, полученные нами зависимости $pK_a(S) - pK_a(H_2O)$ линейны. Прямые имеют различный угол наклона. Следовательно, относительная кислотность фенолов исследуемого ряда изменяется при переходе от воды к безводному ДМСО.

Таблица 4

Содержание ДМСО, масс. %	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	Содержание ДМСО, масс. %	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
10	1,04	0,18	0,993	60	1,31	0,98	0,996
20	1,07	0,23	0,994	70	1,42	1,34	0,996
30	1,11	0,36	0,995	80	1,57	1,82	0,996
40	1,16	0,52	0,995	90	1,80	2,57	0,996
50	1,21	0,54	0,995	100	2,20	3,96	0,995

На основании установленных зависимостей между константами ионизации исследуемых фенолов в ДМСО и смесях воды с ДМСО и их pK_a в воде нами были получены корреляционные уравнения типа $pK_a(S) = a \cdot pK_a(H_2O) - b$, по которым можно рассчитать pK_a данного фенола в соответствующем растворителе, если известно значение его pK_a в воде, или оценить $pK_a(H_2O)$ тех фенолов, которые нерастворимы в воде. Соответствующие численные значения *a*, *b* и *r* приведены в табл. 4. Кроме того, с помощью эмпирических констант *a* и *b* можно количественно характеризовать дифференцирующее действие ДМСО и смесей воды с ДМСО на силу кислот исследуемого ряда фенолов.

Построение зависимостей найденных экспериментальных значений pK_a от σ -констант Гаммета (рис. 2) показало, что в каждом растворителе для

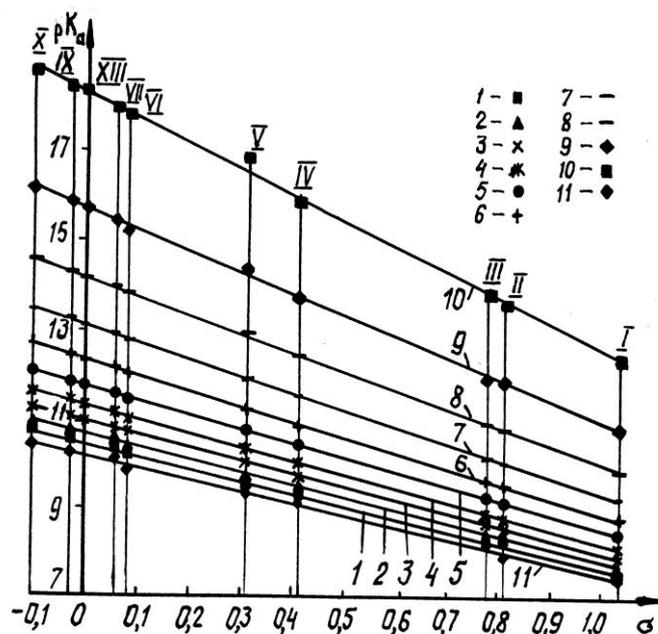
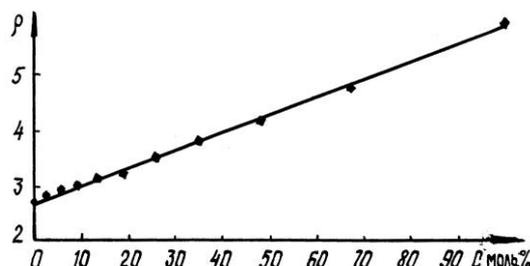


Рис. 2. Зависимость pK_a от σ -констант Гаммета для модельных соединений лигнина в смесях ДМСО – вода: 11 – H_2O (остальные обозначения см. на рис. 1)

Рис. 3. Зависимость константы реакции депротонирования ρ для фенолов гваяцилпропанового ряда от концентрации (С) ДМСО в смешанном растворителе



всех фенольных соединений точки (в пределах ошибки опыта) укладываются на прямую, что хорошо описывается уравнением Гаммета–Тафта: $\text{p}K_a = a_0 - \rho \sum \sigma$. На основании зависимостей констант ионизации исследуемых фенольных соединений от σ -констант Гаммета для воды, ДМСО и смесей ДМСО с водой были определены константы реакции депротонирования ρ , соответствующие тангенсу угла наклона полученных прямых.

Известно, что каждая реакция характеризуется конкретным значением ρ [5], которое зависит от условий эксперимента (в частности от растворителя). Так как ρ для реакции депротонирования производных гваякола из данного ряда соединений увеличивается при переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным растворам и безводному ДМСО, то оно отражает вклад влияния среды (рис. 3).

По уравнению Гаммета–Тафта с учетом полученных значений ρ были вычислены отсутствующие в литературе σ -константы для следующих заместителей:

n -СН = СН – СОО [−] (феруловая кислота)	0,41
n -СО – СН ₃ (ацетованилон)	0,81
n -СН ₂ – СН = СН ₂ (эвгенол)	− 0,03

Введение n -заместителей в ароматическое кольцо оказывает обычное влияние на кислотную ионизацию фенольного гидроксила во всех смесях ДМСО с водой: электронодонорные заместители повышают электронную плотность на атоме кислорода гидроксильной группы, а электроноакцепторные понижают ее, что приводит к ослаблению или усилению кислотных свойств соединений.

Выводы

1. Значения $\text{p}K_a$ ряда родственных лигнину фенолов увеличиваются с ростом содержания ДМСО.
2. Влияние состава бинарного растворителя ДМСО – вода на протолитические свойства фенолов гваяцильного ряда обусловлено эффектами специфической сольватации нейтральных молекул и анионов обоими компонентами смешанного растворителя.
3. Получены корреляционные зависимости для расчета констант ионизации модельных соединений структурного звена лигнина в системе ДМСО – вода по данным о величинах $\text{p}K_a$ в воде.

4. По уравнению Гаммета–Тафта с учетом полученных значений ρ вычислены отсутствующие в литературе σ -константы для феруловой кислоты, ацетованилона и эвгенола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. – Харьков: Вища шк., 1981. – 152 с.
2. Боголицын К.Г., Линдберг И. Оценка ОН-кислотности модельных соединений структурного звена лигнина методом производной УФ-спектроскопии // Химия древесины. – 1986. – № 6. – С. 61–64.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
4. Ермакова М.И., Кирюшина М.Ф., Зарубин М.Я. ОН-кислотность родственных лигнину фенолов в ДМСО, диоксане и их смесях с водой // Химия древесины. – 1985. – № 4. – С. 56–60.
5. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. – М.: Химия, 1967. – 192 с.
6. Мелькис А.А., Закис Г.Ф., Мекиша М.Н. Кислотно-основное титрование окси- и кетокислот и фенолов, родственных лигнину и его окисленным производным // Химия древесины. – 1983. – № 1. – С. 106–112.
7. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Л.: Химия, 1977. – 360 с.
8. Справочник химика. Т. 3. – М.; Л.: Госхимиздат, 1964. – 1005 с.
9. Физико-химическое исследование делигнификации древесины сульфитным способом. 1. Анализ и интерпретация УФ-спектров модельных соединений лигнина / К.Г. Боголицын, Н.М. Боховкин, Г.Ф. Прокшин и др. // Химия древесины. – 1978. – № 4. – С. 24–29.
10. Чесноков В.Ф., Хазова И.В. Изучение межмолекулярной ассоциации диметилсульфоксида с фенолом и крезолами в жидкой фазе // Науч. отчет / Пробл. лаб. АЛТИ. – Архангельск, 1968. – № 5. – С. 62.
11. Штрейс Г.Б., Никитин В.М. Спектрофотометрический метод определения рК щелочного и щелочного сульфатного лигнинов и их модельных соединений // Журнал прикладной химии. – 1967. – Т. 40, № 8. – С. 1814–1819.
12. Juslen C., Lindberg I.I. Über die Dissoziationskonstanten einiger di- und tri-substituerter Phenol der Guajkolreihe // Finska Kemistsamf. Medd. – 1959. – Bd. 68, N 2. – P. 53–59.
13. Lindberg J. J., Malani C. // Suomen. Kem. – 1965. – Vol. 38. – P. 21.
14. Nordstrom C.G., Lindberg I.I. Thermodynamic ionization constants of phenolic carboxylic acids related to cinnamic acid and lignin // Suomen. Kem. – 1965. – Vol. 38, N 12. – P. 3291–3295.
15. Reddy T.B. The purification of dimethylsulphoxide for electrochemical experimentation // Pure and applied Chemistry. – 1971. – Vol. 25. – P. 459–464.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 02.11.01

*K.G. Bogolitsyn, N.S. Gorbova, D.S. Kosyakov, O.S. Vlasova,
A.E. Kosheleva*

Characteristic of Acid-base Properties of Lignin Model Compounds in Dimethyl Sulphoxide-water System

Acid ionization constants of lignin structural fragments are determined by spectrophotometry method based on model compounds in dimethyl sulphoxide and its mixes with water.
