

А. Д. АЛЕКСЕЕВ, В. М. РЕЗНИКОВ, И. В. СЕНЬКО*

Белорусский технологический институт

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ ПРИ КИСЛОТНОЙ ИНАКТИВАЦИИ ЛИГНИНА**

Исследована кинетика образования поперечных связей при кислотной инактивации лигнина. Для конденсации образцы лигнина Бьёркмана обрабатывались во времени буфером pH 1,3 при температурах 70, 80, 90, 120 и 140° С. В низкотемпературной области мерой скорости образования поперечных связей служило изменение растворимости конденсированных препаратов в диметилсульфоксиде. Для подтверждения образования поперечных связей были получены кривые гель-фльтрации, которые показали, что при кислотной обработке содержание высокомолекулярной фракции в препарате возрастает. В области температур выше 100° С мерой скорости процесса конденсации служил суммарный выход ванилина и ванилиновой кислоты при щелочном нитробензольном окислении препаратов. На основании данных эксперимента рассчитаны константы скорости, энергия и энтропия активации, анализ которых свидетельствует о том, что образование поперечных связей включает две ступени, отличающиеся механизмом превращения. Первая — редкая сшивки — происходит при низких температурах и осуществляется за счет периферийных кониферилловых спиртовых и альдегидных групп. Вторая — собственно конденсация — протекает при температурах выше 100° С, причем в ней участвуют глубинные группировки.

Табл. 3, илл. 4, библи. 12 назв.

В шестом сообщении настоящей серии [1] были приведены соображения в пользу того, что кислотная инактивация лигнина включает по крайней мере три типа превращений: реакции редкой сшивки и элиминирования и С—С-конденсацию, протекающую через стадию элиминирования и приводящую к образованию трехмерной сетки.

В настоящей работе найдены дополнительные экспериментальные доказательства редкой сшивки полимолекул при действии на лигнин кислотным буфером и исследована кинетика сшивки и конденсации.

Реакция сшивки полимолекул лигнина. Представление о параллельном течении реакций редкой сшивки и элиминирования при кислотной обработке лигнина возникло в связи с тем, что лигнин, с одной стороны, теряет способность растворяться в водном диоксане и диметилсульфоксиде, замедленно реагирует с кислым сульфитным варочным раствором, а с другой, при щелочном нитробензольном окислении инактивированного лигнина выход ванилина и ванилиновой кислоты остается практически неизменным [1]. Потеря растворимости может быть следствием сшивки полимолекул посредством редких поперечных связей, которые не обнаруживаются щелочным нитробензольным окислением. Однако альтернативой этому предположению может служить гипотеза о спекании (коалесценции) лигнина [2] и, следовательно, о коллоидной природе явления.

Для установления истинного механизма потери растворимости были изучены кривые гель-фльтрации исходного MWL и конденсированных

* Исследование молекулярного распределения и кинетики реакции в низкотемпературной области выполнено аспирантом А. Д. Алексеевым, в высокотемпературной области — аспиранткой И. В. Сенько.

** Сообщение VIII из серии работ по исследованию процесса кислотной конденсации лигнина.

препаратов. В результате обработки MWL ели кислотным буфером растворимость препарата резко снижалась, причем образовывались две фракции: нерастворимая в водном диоксанае и диметилсульфоксиде и растворимая.

Нерастворимая фракция сохраняла способность набухать и превращалась в гель. Это характерное свойство полимеров трехмерной структуры, у которых макромолекула сшита редкими мостиками.

Растворимая фракция была подвергнута гель-фильтрации на сефадексе G-75, с тем чтобы получить элюентные кривые распределения полимолекул по молекулярным весам.

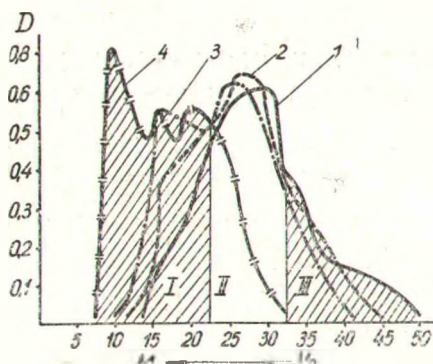


Рис. 1. Кривые гель-фильтрации MWL (1) и препаратов лигнина, конденсированных в течение 1 ч (2), 2 ч (3) и 9 ч (4).

V_e — элюентный объем, мл; D — оптическая плотность.

На рис. 1 приведены кривые гель-фильтрации исходного MWL и препаратов, полученных конденсацией последнего буфером pH 1,3 при 70°С в течение 1 (препарат № 1), 2 (препарат № 2) и 9 ч (препарат № 3).

Снижение коэффициента распределения (K_{av}) вещества между жидкой и гелевой фазами, т. е. возрастание скорости перемещения полимолекул через массу геля, свидетельствует об увеличении размеров макромолекул. На рис. 1 хорошо видно, что скорость перемещения лигнина по колонке возрастает с увеличением жесткости условий конденсации и K_{av} изменяется, соответственно, с 0,67 для MWL до 0,10 у препарата, конденсированного в течение 9 ч.

Используя кривые рис. 1, можно проследить, как изменяется в препарате содержание высоко- и низкомолекулярной фракции. Для этого диаграмма гель-фильтрации делится прямыми, параллельными оси ординат, на три участка — I, II и III, характеризующими высоко-, средне- и низкомолекулярные фракции препарата. Относя площадь под кривой соответствующей фракции к площади, очерченной всей кривой, получают долю фракции в препарате.* В табл. 1 приведены результаты расчетов.

Таблица 1

Относительное содержание низко-, средне- и высокомолекулярной фракции в препаратах лигнина

Препараты	Фракция, %		
	I	II	III
MWL	23,5	52,5	24,0
№ 1	30,0	48,5	21,5
№ 2	41,5	47,0	11,5
№ 3	75,0	25,0	—

Данные рис. 1 и табл. 1 свидетельствуют о том, что кислотная обработка лигнина при низких температурах приводит к сшивке его полимолекул.

* Приведенные в табл. 1 абсолютные значения доли каждой фракции при пересчете элюентных кривых на кривые молекулярновесового распределения изменяются, так как между значениями абсцисс кривой гель-фильтрации и МВР имеет место логарифмическая зависимость [3].

Кинетика процесса сшивки изучалась по изменению растворимости препаратов в зависимости от изменения времени и температуры кислотной обработки.

На рис. 2 приведены кинетические кривые изменения растворимости препаратов в диметилсульфоксиде, а на рис. 3 — анаморфоза этих кривых, полученная при обсчете экспериментальных данных с помощью топохимического уравнения Колмогорова—Ерофеева. Применимость последнего для описания превращений лигнина была показана ранее [4].

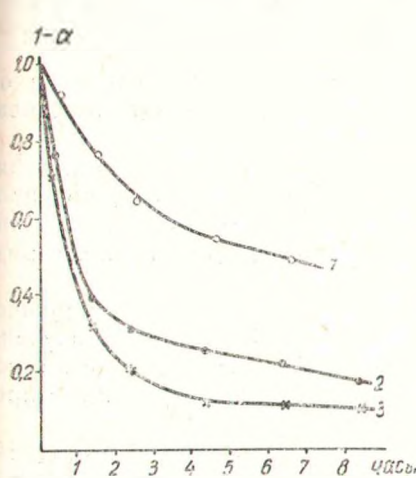


Рис. 2. Кинетические кривые реакции сшивки. Температура кислотной обработки лигнина: 70° С (1), 80° С (2), 90° С (3).
1-α — доля непрореагировавшего лигнина.

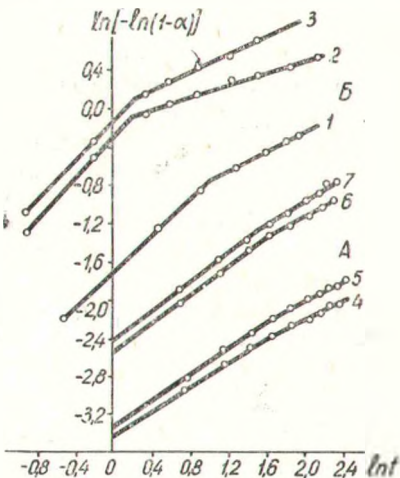


Рис. 3. Анаморфоза кинетических кривых реакций элиминирования (А) и сшивки (Б). Температура кислотной обработки лигнина: 70° С (1), 80° С (2), 90° С (3). Температура кислотной обработки древесины: 60° С (4), 70° С (5), 80° С (6), 90° С (7).
1-α — доля непрореагировавшего вещества.

Как кинетические кривые, так и их анаморфоза свидетельствуют о том, что по мере истощения наиболее реакционноспособных группировок скорость процесса скачкообразно изменяется. Это отчетливо обнаруживается по излому на кривых рис. 3.

В табл. 2 приводятся значения эффективных констант скорости и параметра n реакций редкой сшивки и элиминирования, отвечающих участкам кривых I и II. Эти данные показывают, что при температуре 70° С Кэф в четыре раза превосходит Кэф^{II}. При более высоких температурах

Таблица 2

Эффективная константа скорости (Кэф) и параметр n реакций редкой сшивки и элиминирования*

Реакция	Параметры реакции	Температура, °С					
		70		80		90	
		I	II	I	II	I	II
Редкая сшивка	Кэф · 10³ ч⁻¹	0,97	0,5	1,0	0,34	1,0	0,5
		164	40	720	240	845	467
Элиминирование	Кэф · 10³ ч⁻¹	7,0	2,0	32,0	11,0	36,0	24,0
		0,694	0,510	0,770	0,547	0,762	0,65

* Исследование кинетики реакции элиминирования [4].

турах их значения сближаются, причем одновременно происходит смещение точки перегиба кривых к оси ординат. Это, по-видимому, происходит вследствие большей скорости реагирования в области более высоких температур, что вызывает перекрывание процессов, отвечающих ветвям кривых I и II.

Изменение параметра n от 1,0 на участке кривой I до 0,5 на участке кривой II говорит о протекании процесса в начале реакции в кинетической области и постепенном его смещении во времени в диффузионную [4]. Происходит ли это в результате химических изменений лигнина или является следствием спекания и уменьшения его активной поверхности, в настоящее время сказать нельзя.

Реакции конденсации. Под реакцией конденсации, в отличие от сшивки полимолекулы, мы понимаем процесс, приводящий к образованию жесткой пространственной сетки.

Конденсировавшийся лигнин, в отличие от сшитого, набухает в ограниченной степени и не способен образовывать гель. Поскольку оба процесса приводят к образованию C—C-связей, сшивку следует рассматривать как начальную ступень конденсации, протекающую при более низких температурах.

Реакция конденсации идет со скоростью, доступной для аналитических измерений при температурах выше 110°C. Нами была изучена кинетика процесса при температурах 120—140°C, для чего было использовано щелочное нитробензольное окисление конденсированных препаратов лигнина.

Мерой глубины протекания реакции служил суммарный выход ванилина и ванилиновой кислоты, который характеризует изменение содержания неконденсированных C₆—C₃-элементов с увеличением времени конденсации.

На рис. 4 приведены кинетические кривые и их анаморфоза, характер которой свидетельствует о том, что реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка. Вид кривых на рис. 4, а заставляет полагать, что в реакции конденсации участвуют по крайней мере два вида группировок I и II, реагирующих с различной скоростью.

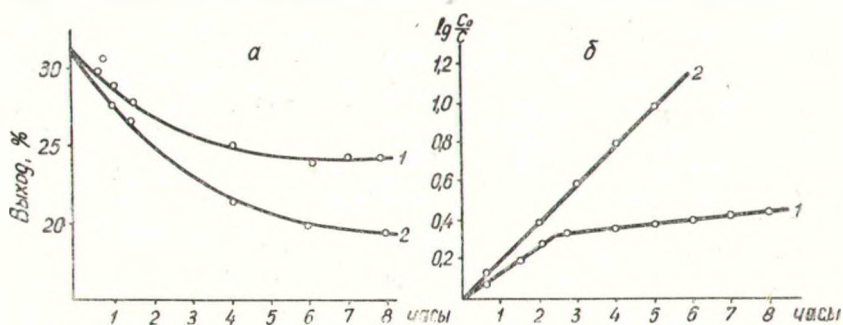


Рис. 4. Кинетические кривые реакции конденсации (а) и их анаморфоза (б). Температура конденсации лигнина: 120°С (1), 140°С (2).

C_0 — исходное содержание функциональных групп лигнина, участвующих в реакции конденсации; C — количество функциональных групп, прореагировавших за время t .

Примем, что константа скорости первых группировок — K^I , а вторых — K^{II} . Тогда для участка кривой А можно записать выражение суммарной константы K_A :

$$K_A = K^I + K^{II}.$$

По тангенсу угла наклона кривой нетрудно рассчитать значения констант $K_A = 0,95 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ и $K^{II} = 0,167 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$, а затем по данному уравнению найти $K^I = 0,783 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Таким образом, ско-

рость реагирования группировок I примерно в 5 раз выше, чем группировок II.

При температуре 140°С анаморфоза не обладает изломом, так как быстрореагирующие группировки I исчерпываются уже в самом начале реакции, и поэтому мы вправе принять, что при 140°С процесс описывается превращениями только группировок II с константой скорости $K_{II} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Сопоставляя константы скорости K_{II} для температур 120 и 140°С, можно рассчитать кинетические параметры реакций конденсации, протекающих с участием группировок II. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Кинетические параметры реакции конденсации

Температура, °С	Кинетические параметры реакции			
	константа скорости K_{II} , сек^{-1}	температурный коэффициент γ	энергия активации E , кал/моль	энтропия активации $\Delta S^\ddagger$, $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$
120	$0,167 \cdot 10^{-4}$	2,8	33 000	
140	$1,3 \cdot 10^{-4}$			+3,37

Механизм превращений. Для понимания существа конденсационных изменений лигнина большой интерес представляет сопоставление констант скоростей всех трех рассматриваемых реакций. Возможность такого сопоставления осложнена тем, что эти процессы описываются различными кинетическими уравнениями. Однако, учитывая, что в данном случае константы скорости должны служить лишь мерой скорости процесса, можно принять некоторые допущения, позволяющие привести их к единой температуре и размерности.

По кинетическим данным, приведенным в предыдущем сообщении [4], был произведен расчет константы скорости реакции элиминирования для температуры 100°С. Этот расчет показал, что по мере углубления реакции константа скорости изменяется от $9,65 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ до $12,04 \times 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$. Поэтому для сопоставления может быть принята средняя константа скорости $K_{ср} = 10,5^{-2} \text{ ч}^{-1}$.

Из табл. 2 видно, что в реакции сшивки в первой стадии параметр $n=1,0$ и, следовательно, в этой области значение $K_{эф}$ тождественно константе первого порядка. При умножении $K_{эф}^{90}$ на температурный коэффициент реакции было получено значение $K_{эф}^{100} = 100 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$.*

Наконец, для реакции конденсации данные табл. 3 нетрудно привести к температуре 100°С и размерности ч^{-1} . Расчет дает значение часовой константы $K = 0,77 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$.

Сопоставление найденных значений констант скорости убедительно показывает, что при идентичных условиях (температура 100°С, pH 1,3) константы скорости реакций редкой сшивки, элиминирования и С—С-конденсации в ряду уменьшаются, отличаясь по величине друг от друга примерно на один порядок.

Следует отметить, что константа скорости элиминирования найдена при исследовании торможения сульфитной варки протолигнина, в то время как константы скорости редкой сшивки и конденсации рассчитаны по кинетическим данным, полученным в экспериментах с изолированными препаратами. Поэтому надо полагать, что у протолигнина послед-

* $K_{эф}^{90}$ и $K_{эф}^{100}$ — эффективные константы скорости редкой сшивки при температурах 90 и 100°С.

ние две реакции будут протекать значительно медленнее, и в этом случае скорость элиминирования будет близка к скорости редкой сшивки, если не превзойдет ее. Отсюда можно принять, что реакция элиминирования и редкая сшивка у протолигнина протекают со скоростью, по крайней мере, на 2 порядка большей, чем С—С-конденсация.

Таким образом, при кислотной инактивации лигнина кинетически нужно четко разграничивать две стадии: быстротекущую (назовем ее стадией редкой сшивки) и медленную (назовем ее стадией образования трехмерной сетки).

Первая стадия с достаточно большой скоростью протекает уже при температурах ниже 100°С, вторая практически реализуется в более жестких условиях, при температурах выше 110°С.

Реакции редкой сшивки и элиминирования проходят параллельно, причем с кинетической точки зрения обладают рядом общих черт. Обе они описываются одним и тем же топохимическим уравнением, обе начинаются в кинетической области, а затем по мере углубления процесса смещаются в область диффузионных явлений. Кроме того, в обоих случаях в температурном интервале 70—80°С наблюдается скачкообразное изменение скорости процесса (см. рис. 3, семейство кривых А и В), причем, как ранее было показано Т. В. Сухой [5], этому скачку сопутствует скачкообразное изменение функционального состава лигнина.

Такое сходство химически совершенно различных процессов свидетельствует о том, что параллельно химическим изменениям полимолекулы происходят изменения надмолекулярной структуры лигнина, затрудняющие проникновение реагента к реагирующим группировкам.

Кроме того, становится очевидным, что, несмотря на то, что при сшивке образуется только редкая сетка, она, наряду с элиминированием, существенно влияет на течение сульфитного варочного процесса.

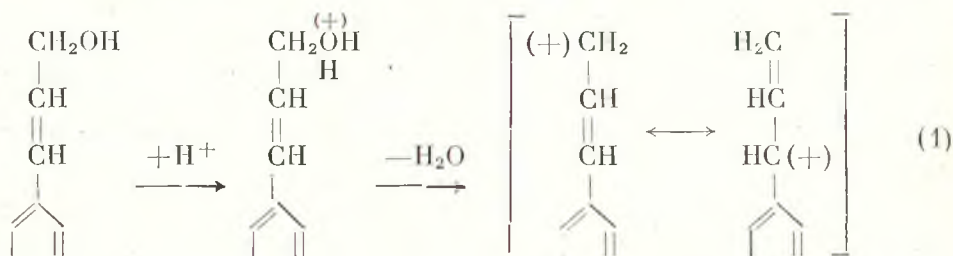
Сопоставление кинетических данных с изменением содержания функциональных групп [1, 6] позволяет предположить, что реакция сшивки происходит за счет кониферильных спиртовых и альдегидных групп.

Об участии этих группировок в реакциях сшивки свидетельствует тот факт, что при кислотной обработке лигнина именно эти группы исчезают в препарате с наибольшей скоростью [4, 7].

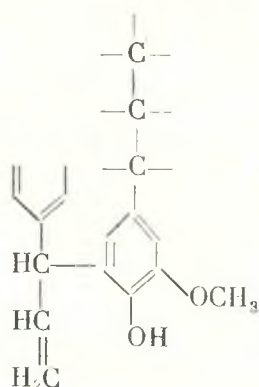
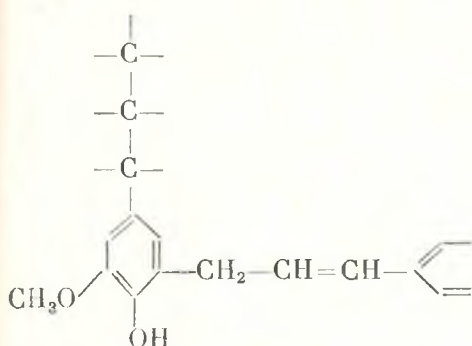
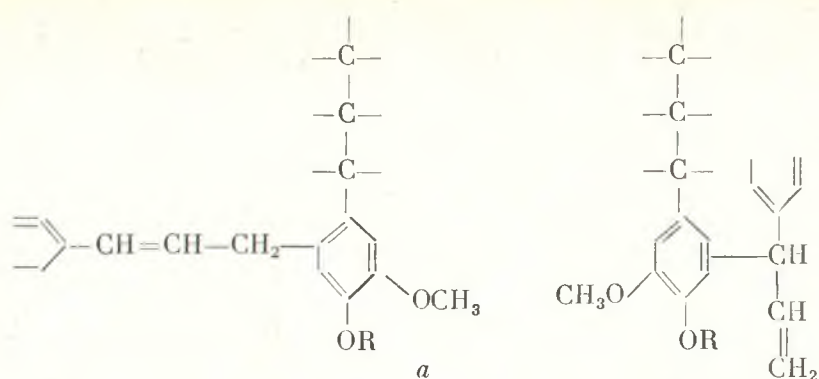
Кроме того, Фрейденбергом с сотр. [8] установлено, что кониферильный спирт в кислой среде легко конденсируется с образованием олигомерных продуктов.

Что касается механизма сшивки и С—С-конденсации, то первый порядок реакции по лигнину позволяет предположить карбоний-ионный механизм превращений, о существовании которого говорят и имеющиеся в литературе данные о реакционной способности лигниновых моделей [9].

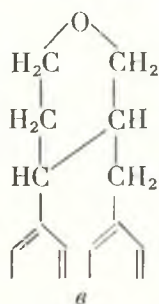
Схема процесса представлена ниже.



Образовавшийся резонансный катион атакует либо ароматические ядра (5-е и 6-е положения), либо боковую цепь смежных структурных единиц, образуя новые углерод-углеродные и алкил-алкильные эфирные связи.

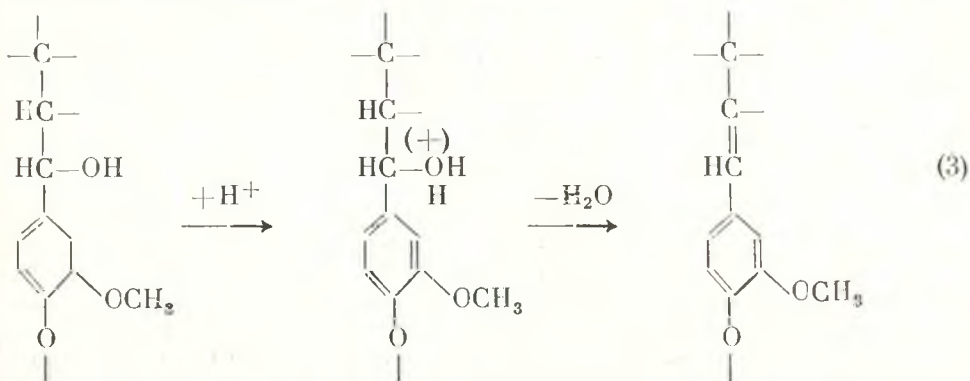


(2)



КониFERИЛОВЫЕ альдегидные группы реагируют по схеме, предложенной ранее [6].

В предыдущем сообщении [1] нами было высказано предположение, что при температурах выше 110°C реакция С—С-конденсации протекает через стадию элиминирования с образованием промежуточного непредельного соединения:



Эти вторичные структурные фрагменты по строению аналогичны конифериловым спиртовым группировкам и в дальнейшем реагируют по схеме (2), однако, в отличие от последних, они находятся не на периферии полимолекулы, а в середине полимерной цепи. В силу этого их конформационная подвижность ограничена и они экранированы смежными структурными единицами макромолекулы. В результате создаются пространственные препятствия, тормозящие процесс образования трехмерной сетки.

Действительно, скорость этого процесса на два порядка меньше скорости редкой сшивки, а о стерических препятствиях, возникающих при образовании поперечных связей во всем объеме вещества, говорит близкое к нулю значение энтропии активации процесса (см. табл. 3).

Наряду с рассмотренными выше структурами в формировании трехмерной сетки принимают участие и бензоидные структуры, процесс образования которых протекает с высокой интенсивностью при температурах свыше 150°С. Возможный механизм превращения был рассмотрен М. И. Чудаковым [10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Конденсация. Кислотная обработка лигнина Бьёркмана осуществлялась буфером pH 1,3 в течение 1—9 ч при температурах 70, 80, 90, 120 и 140°С. Навески лигнина (30÷80 мг) в стеклянных ампулах заливали буфером (гидро модуль ~1 : 50) и помещали в термостат.

При температурах 70 и 80°С реакция проводилась при постоянном перемешивании, при более высоких температурах перемешивание не имело смысла, так как лигнин спекался.

Через определенное время ампулы вынимались, вскрывались, содержимое центрифугировалось и промывалось до нейтральной реакции. Образцы сушили до постоянного веса при комнатной температуре в вакуум-эксихаторе над P₂O₅.

Гель-фильтрация. Колонка для гель-фильтрации 10 мм и H=450 мм готовилась согласно стандартной методике [11]. Все опыты проводились на сефадексе G-75, который набухал в ДМСО в 2,5÷3 раза в большей степени, чем в воде ($20 \div 18 \frac{\text{мл ДМСО}}{\text{г сухого геля}}$ вместо 7÷8 для воды). Рас-

творителем для образцов и элюентом также служил ДМСО, предварительно очищенный от воды ректификацией под вакуумом ($p = 10 \div 20 \text{ мм рт. ст.}$ при $t = 75 \div 80^\circ\text{C}$). Объем образца составлял 0,2÷1 мл в зависимости от концентрации, что равнялось 1,5÷2 мг вещества. Скорость элюирования во всех экспериментах поддерживалась постоянной и равной 7,65 мл/см²·ч. Концентрация отобранных фракций определялась спектрофотометрически при $\lambda = 280 \text{ мкм}$. Полное количество элюируемого вещества определялось графически планиметром. Коэффициент распределения (K_{av}) рассчитывался по известной формуле [11]:

$$K_{av} = \frac{V_e - V_0}{V_t - V_0},$$

где V_e — элюентный объем, мл;

V_0 — объем растворителя между гранулами геля, мл;

V_t — полный объем геля в колонке, мл.

V_0 определяли пропусканием через колонку Dextran Blue с молекулярным весом ~2 000 000.

Определение растворимости. Навеска образца (~10 мг) растворя-

лась в 5 мл диметилсульфоксида при периодическом перемешивании в течение 2,5 ч.

После этого пробирки с суспензией препарата в ДМСО центрифугировались, а концентрация растворимой фракции лигнина определялась спектрофотометрически на СФ-4А при $\lambda=280$ мкм. Экстинкция, определенная по растворам MWL в ДМСО известной концентрации, принималась для расчетов равной 3150.

Определение ванилина и ванилиновой кислоты. Образцы лигнина ($20 \div 25$ мг), обработанные кислым буфером при 120 и 140°С, окисляли щелочным нитробензолом в течение 2 ч при 180°С. Ванилин и ванилиновая кислота определялись в продуктах окисления методом бумажной хроматографии [12].

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что при обработке лигнина кислотным буфером образование С—С-связей включает две стадии: редкую сшивку полимолекул и образование трехмерной пространственной сетки.

2. На основании исследования кинетики обеих реакций высказано предположение, что в сшивке участвуют группы, находящиеся на периферии полимолекулы, а конденсация осуществляется за счет глубинных группировок.

3. Рассмотрена схема процесса, которая предполагает участие в реакции конифероловых спиртовых и альдегидных групп, реагирующих по карбоний-нонному механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резников В. М., Сенько И. В., Сухая Т. В. — В кн.: Химия древесины, 2. Рига, 1968, 67.
2. Kleinert T. N. — *Holzforschung*, **18**, 1964, 139.
3. Andrews P. — *Biochem. J.*, **96**, 1965, 1595.
4. Резников В. М., Сухая Т. В. — В кн.: Химия древесины, 3, Рига, 1969, 81.
5. Резников В. М., Сухая Т. В. — В кн.: Химия древесины, 1. Рига, 1968, 223.
6. Резников В. М., Понуров Г. Д. — *ЖПХ*, **39**, 1966, 381.
7. Чудаков М. И., Окунь Н. Т., Самсонова А. П., Раскин М. Н., Пиличук Ю. С. — Труды ВНИИГС, т. XIV, 1966, 238.
8. Freudenberg K., Maerker H., Nimz H. — *Chem. Ber.*, **97**, 1964, 903.
9. Nimz H. — *Holzforschung*, **20**, 1966, 105.
10. Чудаков М. И. — *ДАН*, **137**, 1961, 1389.
11. Sephadex-gel filtration in theory and practice. — *Farmacia*, **31**, 1966, 48.
12. Резников В. М., Сенько И. В. — *ЖПХ*, **40**, 1967, 1879.