

УДК 547.992.3

Я. Г. Милешкевич, А. Д. Алексеев, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ УЧАСТИЯ АЛЬДЕГИДОВ  
В РЕАКЦИЯХ КИСЛОТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ЛИГНИНА1. ОБРАЗОВАНИЕ ФУРФУРОЛА ИЗ КСИЛОЗЫ  
И ВОЗМОЖНОЕ ЕГО ВЛИЯНИЕ  
НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ЛИГНИНА

Известно, что под действием кислот и температуры лигнин претерпевает ряд многоплановых превращений, в результате которых снижается его реакционная способность и, как следствие, затрудняется последующее растворение в сульфитном варочном растворе [1]. Одними из важнейших превращений являются реакции конденсации, приводящие к увеличению молекулярной массы лигнина и образованию трехмерной сетчатой структуры. Несмотря на то что к настоящему времени проведено немало исследований процесса конденсации лигнина, единого мнения о природе веществ, участвующих в полимеризационно-поликонденсационных реакциях, и о механизме этого процесса до сих пор не сложилось.

Существует несколько гипотез, объясняющих кислотную конденсацию, которые можно свести к следующим трем схемам.

Автоконденсация лигнина. Сторонники этой гипотезы считают, что при действии кислот и температуры способность лигнина к конденсации обусловлена его функциональными группами. По мнению Тищенко [2], лигнин представляет собой алкилолфенол, который в кислой среде легко конденсируется за счет бензиловых спиртовых групп и 5-го положения ароматического кольца гваяциловых фрагментов. Гирер [3] придерживается точки зрения о карбоний-ионном механизме конденсации лигнина за счет *n*-окси- и *n*-алкоксибензиловых спиртовых групп лигнина. Резников [1] также предлагает карбоний-ионный механизм конденсации, однако с участием конифериловых спиртовых и альдегидных групп, которые имеются или образуются в лигнине при элиминировании бензиловых спиртовых групп.

Конденсация лигнина формальдегидом. В ряде работ [4—6] показано, что при нагревании лигнина и его модельных соединений с минеральными кислотами в гидролизате появляется формальдегид, образование которого связано с элиминированием  $\gamma$ -метилольной группы гваяцилглицериновых структурных фрагментов. Принимая во внимание склонность ароматических ядер лигнина к реакциям электрофильного замещения, можно предположить, что в кислой среде протонированный формальдегид, приобретая высокую электрофильность, способен реагировать с ароматическим ядром лигнина. Метилолированные структурные единицы при нагревании могут в свою очередь вступать в реакцию с 5-м или 6-м положением ароматических ядер, отщепляя воду и образуя новые углерод-углеродные связи. Это предположение как будто нашло подтверждение в работе Адлера [7], который установил, что предварительное нагревание щепы с избытком

формальдегида в присутствии 0,01 н.  $H_2SO_4$  или добавление больших количеств формальдегида к сульфитной варочной кислоте приводит к «черной» варке еловой древесины.

Конденсация лигнина продуктами дегидратации углеводов. Выдвинутая В. М. Никитиным [8] гипотеза предполагает, что под действием образующейся при сульфировании лигнина твердой лигносульфоновой кислоты углеводы превращаются в фурфурол или его производные. Последние в кислой среде при достаточно высокой температуре реагируют с лигнином, образуя новые полимерные соединения лигнина и фурфуrolа, нерастворимые в варочном щелоке. Автор получил косвенное подтверждение своей гипотезы, наблюдая образование нерастворимых полимерных веществ при нагревании водных растворов лигносульфонатов с моносахаридами или фурфуролом при  $pH \leq 1,5$  и температуре 175—200°С [9, 10]. Хотя прямые доказательства сшивки лигносульфоновых кислот фурфуролом не были получены, тем не менее автор гипотезы считает возможным экстраполировать полученные результаты в область более низких температур, т. е. к условиям сульфитной варки древесины [8].

Целью настоящей работы явилась экспериментальная проверка гипотезы кислотной конденсации лигнина с участием фурфуrolа, образование которого можно ожидать из углеводов древесины или пентозанов, присутствующих как примесь в изолированных препаратах лигнина.

Не отрицая возможного участия фурфуrolа в конденсационных превращениях лигнина, следует подчеркнуть, что в реально протекающем процессе это целиком определяется конкретными условиями реакции. В упомянутых работах [8—10] влияние добавок фурфуrolа или ксилозы было обнаружено при нагревании *водных растворов* лигносульфоновой кислоты, причем заметное увеличение молекулярной массы наблюдалось лишь при  $pH 1,0$  и температуре 175°С. Эти условия несравнимы с теми, в которых проведены исследования механизма реакции конденсации лигнина хвойной и лиственной древесины [1, 11—20]. В последних работах превращения лигнина изучались в *твердой фазе*, главным образом, в водном буфере  $pH 1,3$  при температуре от 70 до 140°С. В этой связи представляло интерес сопоставить в идентичных условиях кинетику образования фурфуrolа с кинетикой процесса автоконденсации лигнина хвойной и лиственной древесины.

Исследование процесса образования фурфуrolа проводилось с использованием раствора *D*-ксилозы в водном буфере  $pH 1,3$  концентрацией  $2,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. При этом предполагалось, что такое количество пентоз должно было бы образоваться при гидролизе более половины углеводов, присутствующих в препарате лигнина. В работе использован лигнин механического размола (ЛМР), выделенный из древесины тополя *Populus robusta* с содержанием углеводов 2,7% (в том числе 2,3% пентозанов), и препарат ЛМР, выделенный из древесины ели *Picea excelsa* (9% углеводов). Гидролизированный препарат лигнина тополя (ЛТГ), не содержащий примеси углеводов, получен нагреванием ЛМР тополя при 100°С с 2,5%-ным  $HCl$  в продолжение 3 ч.

Растворы *D*-ксилозы в буфере  $pH 1,3$  как в присутствии препаратов лигнина (навески 0,2 г), так и без них помещали в стеклянные ампулы, нагревали в термостате от 1 до 8 ч при постоянном перемешивании, затем охлаждали и сразу использовали для количественных определений. Содержание образовавшегося фурфуrolа оценивали методом ГЖХ непосредственно в водном растворе с использованием в качестве внутреннего стандарта *n*-гептилового спирта. В разработанной нами методике<sup>1</sup> количественного определения фурфуrolа пороговая чувствительность равна  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л (0,001%), относительная ошибка определения  $\pm 5\%$ . Нейтральные водные растворы, полученные после проведения опыта, анализировали на газовом хроматографе «Вырухром» модели А-1 с пламенно-ионизационным детектором. Схема использования детектора дифференциальная. Колодки стальные размером 3 мм×1 мм,

<sup>1</sup> В работе принимал участие аспирант М. В. Латош.

заполненные полисорбом-1 зернением 0,25—0,5 мм. Скорость подачи газа-носителя (азот) 30 мл/мин, водорода 20 мл/мин, воздуха 300 мл/мин. Температура хроматографирования 160°С. Калибровку проводили при концентрациях свежеперегнанного фурфурола в интервале 0,01—0,001% и концентрации стандарта 0,008%.

Изучению кинетики распада моносахаридов в водных растворах кислот посвящено много исследований [20—23]. Установлено, что реакция дегидратации пентоз и гексоз, приводящая к образованию соответственно фурфурола и оксиметилфурфурола, подчиняется уравнению первого порядка, а константы скорости для данной температуры существенно различаются в зависимости от каталитической активности кислоты и растворенных солей, органических примесей, концентрации моносахарида и других факторов.

Нами кинетика реакции образования фурфурола изучена при температуре 140°С, т. е. в условиях, когда процесс образования фурфурола становится достаточно заметным, а реакции конденсации лигнина приводят к образованию жесткой трехмерной структуры. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными по кинетике образования фурфурола [21, 22]. Динамика образования фурфурола из ксилозы и пентозанов, присутствующих в препарате ЛМР тополя, представлена в табл. 1.

Таблица 1

ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ФУРФУРОЛА ИЗ КСИЛОЗЫ И ПЕНТОЗАНОВ  
В БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ pH 1,3 ПРИ 140°С

№ опыта	Компоненты реакции*	Концентрация фурфурола ( $\cdot 10^4$ моль/л) при продолжительности нагревания					
		90 мин	120 мин	180 мин	240 мин	360 мин	480 мин
1	Раствор ксилозы	0,6	1,0	1,6	2,3	3,3	2,9
2	Раствор ксилозы (в присутствии ЛТГ)	0,8	1,2	1,9	2,6	3,8	4,6
3	ЛМР тополя (2,3% пентозанов)	—	0,6	1,0	1,5	3,1	5,0
4	ЛМР тополя (2,3% пентозанов), раствор ксилозы	1,2	2,1	3,0	4,2	6,3	8,8

\* Исходная концентрация ксилозы 0,00229 моль/л. Буфер 0,05 н. HCl/0,05 н. KCl.

Как следует из первых двух опытов, образование фурфурола из ксилозы в присутствии лигнина (препарата ЛТГ, не содержащего углеводов) происходит несколько быстрее, чем без него, что можно объяснить большим вкладом вторичных превращений фурфурола в чистом растворе ксилозы. Этот результат согласуется с данными, согласно которым присутствие ванилина способствует дегидратации ксилозы и тормозит вторичные превращения образующегося фурфурола [23]. Учитывая это обстоятельство, для расчета константы скорости образования фурфурола были использованы результаты опыта 2.

Полученная константа скорости распада ксилозы в буферном растворе pH 1,3 при температуре 140°С равна 0,00072 мин<sup>-1</sup>. Значение этой константы, приведенное к 1 н. HCl, равно 0,0144 мин<sup>-1</sup>. Константа скорости распада ксилозы в 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 140°С, по данным [21], равна 0,019 мин<sup>-1</sup>, рассчитанная нами по данным [22] для тех же условий — 0,017 мин<sup>-1</sup>. Для сравнения необходимо эти значения констант удвоить, так как каталитическая активность серной кислоты в 2 раза ниже, чем соляной [21]. Основное различие минутных констант можно объяснить прежде всего тем, что в наших опытах

определялась реакция распада ксилозы с образованием только фурфурола, в то время как в указанных работах суммарно учитывались все побочные реакции разложения.

На основании анализа результатов опытов (см. табл. 1) можно предположить, что фурфурол, образующийся из пентозанов, содержащихся в препарате ЛМР, не участвует в реакциях конденсации лигнина. Это следует из того, что количество фурфурола, полученное в опыте 4 (ксилоза+ЛМР, содержащий 2,3% пентозанов), равно суммарному количеству, найденному в отдельных опытах с ксилозой и ЛМР, или превышает его.

Для подтверждения указанного предположения была изучена кинетика реакций конденсации лигнина в интервале температур от 80 до 120° С, при которых образование фурфурола из ксилозы в буфере рН 1,3 методом ГЖХ обнаружить не удалось. Степень конденсационных превращений лигнина тополя и если оценивали по накоплению в препарате фракции с молекулярной массой более 20 000. Последнюю определяли как сумму количества высокомолекулярной нерастворимой в органическом растворителе фракции лигнина и соответствующей доли растворимой фракции, найденной на основании кривых молекулярно-массового распределения по описанной ранее методике [18, 19]. Для математического описания процесса использовано топахимическое уравнение Колмогорова—Ерофеева, применимость которого для реакций лигнина в гетерогенной среде была показана в работах [14, 15]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad \text{или} \quad \lg k + n \lg t = \lg \ln \left( \frac{1}{1-\alpha} \right),$$

где  $\alpha$  — доля прореагировавшего вещества ( $M_w > 20\,000$ );  
 $n$  и  $k$  — параметры реакции;  
 $t$  — время.

Результаты математической обработки полученных кинетических кривых с помощью уравнения Колмогорова—Ерофеева приведены на рис. 1. Кинетические параметры процесса конденсации лигнина тополя

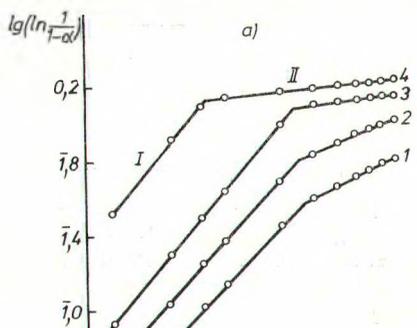
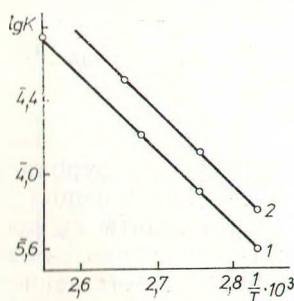
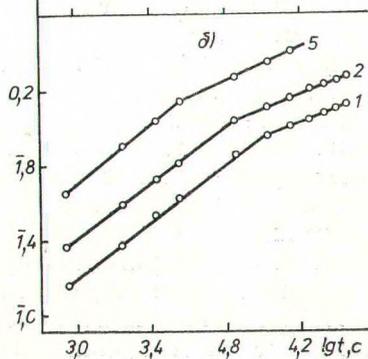


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых реакции конденсации лигнина тополя (а) и ели (б): 1 — 80° С; 2 — 90° С; 3 — 100° С; 4 — 120° С; 5 — 103° С.

Рис. 2. Зависимость в арренусовских координатах констант скорости конденсации лигнина тополя (1) и ели (2) для первого участка анаморфоз.



и ели представлены в табл. 2. Зависимость логарифма эффективной константы скорости от величины, обратной температуре, показана на рис. 2.

Анаморфозы кинетических кривых конденсации лигнина (см. рис. 1) имеют изломы, что говорит о сложности химических превращений, включающих ряд последовательных реакций. Начальный (I) участок анаморфоз характеризуется параметром  $n$  близким к единице, что является признаком протекания процесса сшивки лигнина тополя и ели в кинетической области. Значение  $n \leq 0,5$  указывает на диффузионное торможение реакций конденсации на участке II. В уравнении Колмогорова—Ерофеева при  $n \approx 1$  константа скорости идентична таковой в уравнении кинетики реакций первого порядка, что позволяет сравнивать константы образования фурфурола и конденсации лигнина. Поэтому для сопоставления выбраны константы скорости реакций конденсации лигнина для первого участка анаморфоз.

Таблица 2  
КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ  
ЛИГНИНА ТОПОЛЯ И ЕЛИ (БУФЕР pH 1,3)

Температура, °C	Параметр $n$ для участка анаморфозы		$K \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ для участка анаморфозы	
	I	II	I	II
ЛМР тополя				
80	1,04	0,50	2,5	0,4
90	1,10	0,48	4,8	1,1
100	1,17	0,12	9,6	2,7
120	1,17	0,11	31,4*	21,8
ЛМР ели				
80	0,77	0,39	4,0	1,7
90	0,77	0,35	7,7	4,0
103	0,78	0,46	19,1	15,2

\* Значение константы занижено из-за существенного вклада реакций гидролитической деструкции лигнина.

Соотношение константы скорости образования фурфурола из ксилозы и эффективных констант реакций конденсации лигнина лиственной и хвойной древесины показано в табл. 3. Константы скорости конденсационных превращений лигнина тополя и ели при температуре 140°С получены расчетным путем и равны соответственно 0,15 и 0,32 мин<sup>-1</sup>.

Сопоставление кинетических параметров (см. табл. 3) показывает, что реакции конденсации лигнинов в сильноокислой среде протекают со скоростью на 2—2,5 порядка большей, чем реакция образования фурфурола, и имеют более низкую энергию активации. Интересно отметить, что реакции конденсации и лигнина хвойных, и лигнина лиственных древесных пород характеризуются одинаковой энергией активации. Последнее свидетельствует о том, что гваяциловые фрагменты реагируют в реакциях сшивки легче, чем сирингиловые [19]. Это, по-видимому, объясняется их большей функциональностью (свободны положения 2, 5 и 6 в ядре) и меньшими по сравнению с сирингиловыми ядрами стерическими затруднениями при атаке электрофилом.

Приведенные результаты показывают, что реакции дегидратации углеводов, приводящие к возникновению альдегидов фуранового ряда, не могут заметно влиять на процесс формирования сшитой трехмерной

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФУРФУРОЛА И РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ  
ЛИГНИНА В БУФЕРЕ pH 1,3 ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 140° С

Процесс	Минутная константа скорости	Температурный коэффициент реакции	Энергия активации, Дж/моль	Отношение констант скорости
Образование фурфурола из ксилозы	0,00072	2,3*	117 300*	1
Конденсация лигнина тополя	0,15	2,0	74 100	210
Конденсация лигнина ели	0,32	2,1	74 100	440

\* Значения взяты из работы [21].

сетки лигнина. Возможным участием оксиметилфурфурола в реакциях конденсации лигнина можно пренебречь, поскольку константы скорости распада глюкозы с его образованием в 3—4 раза меньше, чем константа распада ксилозы, а разложение самого оксиметилфурфурола более чем в 5 раз превышает скорость распада глюкозы [21].

*Заключение.* Полученные экспериментальные данные доказывают, что фурановые альдегиды, образующиеся при дегидратации углеводов в исследуемых условиях, не могут влиять на процесс формирования сшитой трехмерной сетки лигнина и, следовательно, исказить исследуемый процесс кислотной конденсации. Таким образом, гипотеза о конденсации лигнина с участием продуктов распада углеводов не получила подтверждения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резников В. М. Полимолекула лигнина и ее превращения в нуклеофильных реакциях. — Химия древесины, 1965, вып. 4, с. 5—35 (Рига).
2. Тищенко Д. В. Кислотная конденсация лигнина. — Журн. прикл. химии, 1959, т. 32, вып. 1, с. 157—166.
3. Gierer J. The reactions of lignin during pulping. — Svensk papperstidn., 1970, а. 73, N 18, s. 571—596.
4. Freudenberg K., Plankenborn E. Die Herkunft des Formaldehyds aus dem Lignin. — Chem. Ber., 1947, Bd 80, H. 1, S. 149—159.
5. Adler E., Gilner S. Some reactions of veratrylglycerol related to lignin chemistry. — Svensk papperstidn., 1952, а. 55, N 1, s. 238—256.
6. Lundquist K. Acid degradation of lignin. II. Separation and identification of low molecular weight phenols. — Acta chem. scand., 1970, vol. 24, N 3, p. 889—907.
7. Adler E. Sulfite pulping properties of spruce wood from unpeeled floated logs. 2. Sulfite cooking experiments. — Svensk papperstidn., 1951, а. 54, N 2, s. 447—453.
8. Никитин В. М. Об «инактивации» лигнина при сульфитной варке древесины. — Химия древесины, 1971, вып. 7, с. 37—42 (Рига).
9. Никитин В. М., Долматов В. А., Крошилова Т. М. О роли гемицеллюлоз в процессах сульфитной делигнификации древесины. — Химия древесины, 1971, вып. 8, с. 79—84 (Рига).
10. Рубинова Ф. Я., Никитин В. М. Об образовании полимерных веществ при нагревании кислых водных растворов лигносульфоновых кислот. — Химия древесины, 1972, вып. 11, с. 97—101 (Рига).
11. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
12. Резников В. М., Сенько И. В. Исследование структурных изменений лигнина методом щелочного нитробензолного окисления. — Химия древесины, 1968, вып. 1, с. 51—55 (Рига).
13. Резников В. М., Сенько И. В., Сухая Т. В. Механизм кислотной конденсации лигнина. — Химия древесины, 1968, вып. 2, с. 67—73 (Рига).
14. Резников В. М., Сухая Т. В. Кинетика реакции элиминирования процесса кислотной инактивации лигнина. — Химия древесины, 1969, вып. 3, с. 81—90 (Рига).

15. *Алексеев А. Д., Резников В. М., Сенько И. В.* Кинетика и механизм образования поперечных связей при кислотной инактивации лигнина. — *Химия древесины*, 1969, вып. 3, с. 91—99 (Рига).
- †16. *Алексеев А. Д., Резников В. М., Шваменталь Л. Г.* К вопросу о превращениях лигнина в условиях сульфитной делигнификации древесины. — *Химия древесины*, 1971, вып. 9, с. 77—83 (Рига).
- †17. *Милешкевич Я. Г., Резников В. М.* Некоторые превращения лигнина тополя при действии на него минеральной кислотой. — В кн.: *Химия и использование лигнина*. Рига, 1974, с. 197—203.
- †18. *Милешкевич Я. Г., Резников В. М.* Исследование конденсационных превращений лигнина тополя в процессе кислотной инактивации. — *Химия древесины*, 1974, № 1, с. 46—52.
- †19. *Милешкевич Я. Г., Алексеев А. Д.* Исследование кинетики сшивки лигнина хвойной и лиственной древесины в условиях кислой сульфитной варки. — Тезисы докладов 6-й Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига, 1976, с. 46—47.
20. *Шарков В. И.* Гидролизное производство. Ч. 1. Теория осахаривания разбавленными кислотами. М., 1945. 287 с.
21. *Корольков И. И.* Кинетика распада моносахаридов и их выхода при гидролизе полисахаридов. — В кн.: *Перколяционный гидролиз растительного сырья*. М., 1978, с. 58—84.
22. *Ершов Б. Н., Кульневич В. Г.* Изучение реакции кислотного превращения глюкозы и ксилозы. — *Журн. прикл. химии*, 1971, т. 44, вып. 9, с. 2085—2090.
23. *Брабец Ю., Хрол Ю. С., Громов В. С.* Разложение ксилозы и образование гуминоподобных веществ в процессе водной варки. — *Химия древесины*, 1974, № 2, с. 48—54.

Поступило 9 IV 1979