

пром-сть, 1989. – 360 с. [2]. Расширение использования технических лигно-сульфонатов в народном хозяйстве: Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. семинара 22-23 апр. 1987 г. – М., 1987. – 34 с. [3]. Тиранов П. П. Технические лигнины, их получение и использование // Целлюлоза, бумага и картон: Обзор. информ.-М.: ВНИПИЭИлеспром, 1992. – Вып. 5. – 60 с. [4]. Lignin – its uses as a chemical intermediati or feedstoch // Spec. Chem. – 1988. – Vol. 8, N 4. – P. 314 – 318. [5]. Lin S.V. Lignin utilization potential and challence // Progress in biomass conversion. – N.Y., 1983. – Vol. 4. – P. 31 – 78.

УДК 634\*864

*А. М. АЙЗЕНШТАДТ, М. В. БОГДАНОВ, К. Г. БОГОЛИЦЫН*

Айзенштадт Аркадий Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 70 печатных трудов в области теории растворов.



Богданов Михаил Владиславович родился в 1964 г., окончил в 1986 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 30 печатных трудов в области теории растворов.



## **РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРНОГО ЗВЕНА ЛИГНИНА**

Окредметрическим методом оценена реакционная способность мономерных модельных соединений структурного звена лигнина в реакциях редокс-взаимодействия с использованием окислительно-восстановительной системы на основе цианокомплексов железа (II, III) в качестве медиатора.

Oxidizing-redox-metrical method is applied for estimating the reactivity of monomeric model combinations of lignin structural component in redox-interaction reactions by using oxidizing-reducing system based on ferricyanide complexes (II, III) as mediator.

Лигнин представляет собой природный полимер, отдельные фрагменты которого значительно отличаются по своим донорно-акцепторным свойствам. Кроме того, он обладает хорошо выраженной способностью к окислению с образованием хинонных форм и возникновением окислительно-восстановительной системы (ОВС) по типу фенол-хинон [10, 15, 16]. Функциональные группы лигнина способны к обратимому окислительно-восстановительному взаимодействию. Таким образом, основная физико-химическая характеристика препаратов лигнина – это их окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), который характеризует редокс-состояние и реакционную способность.

С позиций статистической независимости поведения функциональных групп в химических реакциях и определения суммарного редокс-состояния полимера изучение реакции окисления и оценку реакционной способности макромолекулы в целом можно проводить, используя органические структуры, которые моделируют фрагменты макромолекулы. Такой подход к оценке реакционной способности лигнинных соединений был использован многими исследователями, однако наиболее систематизированная и широкая по набору моделей оценка дана в работах [2–6]. Авторы этих исследований методом фотоэлектронной спектроскопии определили вертикальные потенциалы ионизации (ПИ.) модельных соединений структурного звена лигнина с последовательно изменяющейся функционализацией и усложняющейся структурой. Согласно теореме Купманса [8], орбитальный потенциал ионизации приближенно равен энергии электрона на соответствующей атомной орбитали и служит мерой прочности связи его с атомом. Поэтому изменение потенциала ионизации находится в соответствии с изменением многих свойств соединений, в том числе и активности в реакциях редокс-взаимодействия. Соединения с низкими потенциалами ионизации являются хорошими донорами электронов (восстановителями), с высокими – акцепторами (окислителями) [7]. Однако потенциал ионизации, как справедливо замечают авторы [2–6], хотя и служит мерой реакционной способности вещества, все же лишь косвенно характеризует его окислительно-восстановительную активность в растворах. Критерием, связанным непосредственно с реакционной способностью к редокс-взаимодействию в растворах различных соединений является их ОВП.

Для модельных соединений структурного звена лигнина (гваякол, ванилиновый спирт, феруловая кислота, ванилин, ацетогваякол и др. (табл. 1)) установлено [1, 12], что при рН, близких к рК<sub>и</sub> на активном участке взаимодействия их с ОВС на основе цианокомплексов железа (II, III), и экспериментальных условиях, соответствующих оптимальному использованию данных ОВС в качестве медиатора [11, 14], протекают именно редокс-взаимодействия с образованием устойчивого комплекса. Этот процесс можно описать следующей брутто-реакцией:



Промежуточный комплекс

В первом приближении суммарную реакцию можно рассматривать как взаимодействие двух обратимых ОВС, где модельные соединения окисляются по типу гидрохинон $\leftrightarrow$ хинон. Следовательно, в качестве критерия реакционной способности может быть использован «эффективный» окислительный потенциал  $E^{01}$  органической ОВС.

В результате протекания редокс-взаимодействий медиатора с органическим субстратом потенциал конкурирующих редокс-систем может быть представлен в следующем виде:  
для ОВС медиатора (феррицианид-ферроцианид калия)

$$E_2 = E_1^0 + R T F^{-1} \ln([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\tau} \gamma_{\text{ox}} / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\tau} \gamma_{\text{red}}); \quad (1)$$

для ОВС органического соединения

$$E_2^1 = E_2^{01} + R T 0,5 F^{-1} \ln([\text{PhO}^-]_{\tau} [\text{H}^+] / [\text{PhOH}]_{\tau}); \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура;

$E_1^0$  – стандартный потенциал медиатора;

$F$  – число Фарадея;

$\gamma$  – коэффициент активности;

$\tau$  – продолжительность процесса.

Достижение равновесия при редокс-взаимодействии характеризуется равновесным потенциалом. Тогда эффективный окислительный потенциал  $E_2^{01}$  для органической ОВС может быть определен по уравнению

$$E_2^{01} = E_1^0 + \frac{2,303RT}{2F} \left[ \text{pH} + \lg \frac{([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\tau} \gamma_{\text{ox}})^2 [\text{PhOH}]_{\tau}}{([\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\tau} \gamma_{\text{red}})^2 [\text{PhO}^-]_{\tau}} \right]. \quad (3)$$

Цель наших исследований – рассчитать значения эффективного потенциала мономерных модельных соединений лигнина различного функционального состава.

В табл. 1 представлены структурные формулы и значения ПИ<sub>1</sub>, приведенные в литературе, для исследуемых модельных соединений.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: В термостатированную при температуре  $(25,0 \pm 0,1)$  °С стеклянную реакционную ячейку с вмонтированной электродной парой (платиновый ЭПВ-1 и насыщенный хлорсеребряный электроды), подключенной к иономеру И-130, помещали 49 мл ОВС  $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  заданной концентрации, которая определена спектрофотометрически, включали магнитную мешалку и фиксировали начальное значение потенциала ОВС. После проведения предварительных измерений в ячейку вводили 1 мл раствора исследуемого модельного соединения (концентрация указана в табл. 2). После достижения в реакционной системе равновесного потенциала, фиксируемого после

Таблица 1  
Структурные формулы и значения первых потенциалов ионизации  
родственных лигнину соединений

Модель	Структурная формула модели (Ph)	Положение характеристической полосы модели* при $\lambda^{\max}$ , нм	Потенциал ионизации (ПИ <sub>1</sub> ), эВ	Литература
1 Вератровый альдегид		261 324	8,47	[2]
2 Ванилин		249 347	8,51	[2]
3 Ванилиновый спирт		248 293	8,13	[6]
4 Гваякол		240 290	8,13	[2]
5 Феруловая кислота		345	8,09	[3]
6 Фенол		211 270	8,50	[13]
7 Ацетогваякон		230 277 306	8,10	[2]
8 1-(3-метокси-4-оксифенил)-пропанон-1		247 342	8,30	[4]
9 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1-пропанол		226 280	7,96	[6]

\* Спектры моделей записаны в растворе NaOH концентрацией 0,01 моль/л.

стабилизации показаний иономера (1...3 мин с момента смешения растворов), включали перистальтический насос и реакционную смесь подавали в кварцевую проточную кювету ( $l = 1$  мм) спектрофотометра «Спекорд-М40», записывали величину оптической плотности раствора при длине волны 420 нм (характеристическая полоса феррицианида калия) и по спектральным характеристикам определяли убыль концентрации окислителя за время взаимодействия.

В расчетах использовали молярный коэффициент погашения, для феррицианида калия этот показатель равен  $1030 \text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  [14].

Таблица 2

Условия определения значения эффективного потенциала  $E_2^{01}$   
модельных соединений структурного звена лигнина

Номер модели	$[\text{Ox}]_0 \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$[\text{Ox}]_0 : [\text{Red}]_0$	$[\text{Ox}]_T \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$[\text{PhOH}]_0 \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$E_2^{01}$ , мВ
1	9,80	100:1	9,68	10,0	836 ± 5
2	9,80	100:1	9,78	10,0	862 ± 3
3	4,90	5:1	0,80	3,0	658 ± 7
4	4,90	5:1	1,30	3,0	678 ± 7
5	4,90	5:1	0,70	3,0	652 ± 8
6	9,80	100:1	9,76	10,0	853 ± 3
7	4,90	5:1	0,50	3,0	642 ± 8
8	4,90	5:1	4,50	3,0	783 ± 5
9	4,90	5:1	0,10	3,0	593 ± 9

Равновесные концентрации органических компонентов реакционной смеси рассчитывали исходя из значений частных порядков реакции по окислителю и органическому субстрату [1]. Характеристика применяемой ОВС и начальные концентрации ох-формы ОВС и модельных соединений в реакционной ячейке приведены в табл. 2. В качестве растворителя применяли водный раствор гидроксида натрия концентрацией 0,01 моль/л.

Для приготовления исходных растворов исследуемых модельных соединений соответствующие навески органических веществ сначала растворяли в минимальном объеме этанола, необходимый объем получали, используя для разведения NaOH концентрацией 0,01 моль/л.

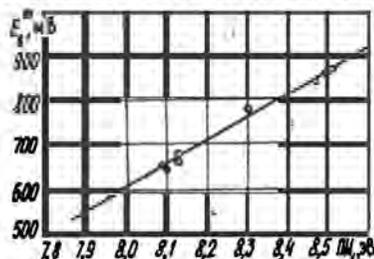
Предварительно были записаны спектры поглощения исследуемых модельных соединений в диапазоне 200...500 нм (характеристические полосы поглощения этих моделей приведены в табл. 1), которые показали, что спектральная полоса 420 нм является для них оптически чистой. Кроме того, предварительными экспериментами было установлено, что исследуемые модельные соединения не образуют окрашенных продуктов в результате взаимодействия с окислителем.

Для расчета значений  $E_2^{01}$  по уравнению (3) использовали следующие константы:  $\gamma_{\text{ox}} = 0,505$ ;  $\gamma_{\text{red}} = 0,310$  [9]; pH 11,90 (концентрация NaOH – 0,01 моль/л).

Рассчитанные по экспериментальным данным значения эффективного потенциала исследуемых модельных соединений структурного звена лигнина приведены в табл. 2. На рисунке представлена графическая зависимость  $E_2^{01} = f(\text{ПИ}_1)$ , которая описывается следующим выражением:  $E_2^{01} = 501,6 \text{ ПИ}_1 - 3407$  (при  $r = 0,98$ ).

Наличие хорошей корреляции между  $\text{ПИ}_1$  и  $E_2^{01}$  может свидетельствовать об идентичности свойств, характеризующихся этими параметрами, и следовательно, эффективный потенциал органических

веществ, определяемый на основе принципов оксредметрии, может служить критерием оценки реакционной способности этих веществ в окислительно-восстановительных процессах.



Зависимость эффективного потенциала  $E_2^{01}$  от вертикального потенциала ионизации (ПИ<sub>1</sub>)

Для мономерных модельных соединений структурного звена лигнина параметр  $E_2^{01}$  изменяется в диапазоне 600...900 мВ, причем все используемые нами модельные соединения (кроме модели 1) характеризуются наличием фенольного гидроксила – одного из главных реакционных центров лигнинных веществ. Однако положение заместителей в бензольном кольце, а также их природа вызывают значительные изменения параметра  $E_2^{01}$ . Следовательно

данный параметр можно рассматривать как функцию строения органического субстрата.

#### Выводы

1. Предложен критерий реакционной способности модельных соединений структурного звена лигнина в реакциях редокс-взаимодействия – эффективный потенциал органического вещества, определяемый на основе принципов оксредметрии.

2. Рассчитан эффективный потенциал для ряда мономерных модельных соединений структурного звена лигнина и показано, что он является функцией состава органического субстрата.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданов М.В., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. Исследование механизма и кинетики окисления модельных соединений лигнина ферри-ферроцианидом калия в щелочной среде // Тез. докл. межд. конф.: «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины». - Архангельск: РИО АЛТИ, 1992. - С. 45 - 46. [2]. Вертикальные потенциалы ионизации родственных лигнину соединений. 1. Ароматические альдегиды / С.М. Шевченко, М.Я. Зарубин, Б. Ковач, Л. Паша-Толич // Химия древесины. - 1990. - № 2. - С. 104 - 106. [3]. Вертикальные потенциалы ионизации родственных лигнину соединений. 1. Ароматические кислоты / С.М. Шевченко, М.Я. Зарубин, Б. Ковач и др. // Химия древесины. - 1990. - № 3. - С. 66 - 67. [4]. Вертикальные потенциалы ионизации родственных лигнину соединений. 2. Ароматические кетоны / С.М. Шевченко, М.Я. Зарубин, Б. Ковач и др. // Химия древесины. - 1990. - № 2. - С. 100 - 103. [5]. Вертикальные потенциалы ионизации родственных лигнину соединений. 1. Ароматические соединения без функциональных групп в цепи / С.М. Шевченко, М.Я. Зарубин, Б. Ковач и др. // Химия древесины. - 1990. - № 3. - С. 68 - 71. [6]. Вертикальные потенциалы ионизации родственных лигнину соединений. 1. Ароматические спирты / С.М. Шевченко, М.Я. Зарубин, Б. Ковач, Л. Паша-Толич // Химия древесины. - 1990. - № 1. - С. 37 - 42. [7]. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органиче-