

УДК 630\*86:547.992.3

*Т. Э. СКРЕБЕЦ, К. Г. БОГОЛИЦЫН, Л. А. ДУДОРОВА*

Скребец Татьяна Эдуардовна родилась в 1955 г., окончила в 1978 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 30 научных работ в области химии древесины и ее компонентов.



### **РОЛЬ ИОНИЗАЦИИ ФЕНОЛЬНЫХ ГИДРОКСИЛОВ В ПРОЦЕССЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНИНА С СИСТЕМОЙ ВОДА-ЭТАНОЛ-ГИДРОКСИД НАТРИЯ**

Методом калориметрии получены концентрационные зависимости энтальпии растворения модельных соединений структурного звена лигнина (фенола, ванилина, вератрового альдегида и феруловой кислоты) в системе вода-этанол-NaOH, дана количественная оценка энтальпии реакций нейтрализации фенольных гидроксидов.

The concentrational dependences of enthalpy have been obtained by the method of calorimetry for dissolving model combinations of structural component of lignin (phenol, vanillin, veratrate aldehyde and ferulic acid) in the system of water-ethanol-sodium hydroxide acid; the quantitative estimate is given to the enthalpy of the reaction for phenol hydroxyls neutralization.

Известно, что смеси метилового, этилового, пропилового, бутилового и других спиртов могут быть использованы в качестве растворителей в процессе делигнификации древесины [3]. При этом наиболее успешно процесс осуществляется в присутствии катализаторов щелочного и кислотного характера. Отмечен [7] синергический эффект воздействия щелочи и спирта, обуславливающий более глубокий сольволиз простых эфирных связей в лигнине. Э. И. Чупка установил [5], что при переходе в сильнощелочную область резко повышается скорость окисления лигнина и в воде, и в водно-органических системах, причем эффективность щелочного катализа в последних существенно выше. Таким образом, исследование поведения лигнина в водно-спиртовых растворах представляет несомненный интерес.

Применение метода калориметрии позволяет оценить влияние состава растворителя на процесс взаимодействия по величине энтальпии растворения. В работе [8] был установлен экзотермичный характер растворения лигнина в системе вода–этанол–гидроксид натрия и выбрано оптимальное с точки зрения термодинамики соотношение воды и спирта в растворителе. Отмечен «кинетический» характер тепловыделения, обусловленный многообразием процессов, имеющих место при взаимодействии лигнина с трехкомпонентной системой.

Очевидно, что химическая реакция образования фенолята натрия, а также взаимодействие алифатических гидроксильных групп лигнина с NaOH должны вносить значительный вклад в брутто-тепловой эффект взаимодействия.

Целью настоящей работы явилась количественная оценка энтальпии реакции нейтрализации фенольных гидроксидов модельных соединений структурного звена лигнина гидроксидом натрия в водных и водно-этанольных растворах.

В качестве низкомолекулярных аналогов структурного звена лигнина были выбраны фенол, ванилин и феруловая кислота, содержащие соответственно 18,1, 11,2 и 8,8 % фенольных гидроксидов, и вратаровый альдегид, в молекуле которого фенольный гидроксил отсутствует. Растворителями служили водный и водно-этанольный (40 масс. % спирта) растворы NaOH концентрацией 1 моль/л, вода и 40 %-й раствор этанола в воде.

Измерение теплот взаимодействия осуществляли на микрокалориметре МКДП-2, работающем в изопериболическом режиме. Температура оболочки калориметра ( $25 \pm 0,1$ )°C. Масса растворителя в каждом опыте оставалась постоянной, масса навески модельного вещества изменялась таким образом, чтобы концентрация его в ячейке калориметра после опыта составляла от 1 до 5 г на 1000 г растворителя. Измерение теплового эффекта для каждой концентрации проводили 3–4 раза. Значение энтальпии растворения рассчитывали по формуле

$$\Delta H = - Q / m,$$

где  $\Delta H$  – энтальпия растворения, Дж/моль;

$Q$  – регистрируемый тепловой эффект процесса, Дж;

$m$  – количество молей модельного вещества, участвующего в реакции, моль.

Поскольку в исследованном интервале концентраций изменение  $\Delta H$  носит линейный характер, полученные данные аппроксимировали уравнением вида

$$-\Delta H = A + BC,$$

в котором величина  $A$  дает энтальпию растворения вещества при бесконечном разведении, т. е. по сути первую интегральную энтальпию растворения  $\Delta H_0$ .

Соединение	Значения $\Delta H_0$ , кДж/моль, в растворителе			
	Водный раствор NaOH	Водно-этанольный раствор NaOH	Вода	Раствор этанола в воде
Фенол	$-22,07 \pm 3,30$	$-16,31 \pm 0,76$	-	$9,36 \pm 0,73$
Ванилин	$-12,70 \pm 0,62$	$-8,55 \pm 0,63$	$26,27 \pm 1,14$	$28,47 \pm 0,53$
Феруловая кислота	$-48,50 \pm 0,70$	$-45,02 \pm 1,22$	-	-
Вератровый альдегид	$17,14 \pm 1,82$	$25,07 \pm 1,46$	-	-

В таблице приведены численные значения  $\Delta H_0$ , рассчитанные в качестве свободного члена уравнения прямой, для исследованных веществ в различных растворителях.

Анализ результатов показывает, что экзотермичность растворения бесспорно обусловлена протеканием химической реакции в системе, поскольку при отсутствии возможности нейтрализации гидроксид-ионов (вератровый альдегид во всех растворителях, ванилин в воде, фенол и ванилин в растворе этанола в воде) процесс растворения носит эндотермичный характер и дает достаточно высокие положительные значения  $\Delta H_0$ .

Во всех остальных случаях процесс экзотермичен, причем следует отметить, что при переходе от водного растворителя к водно-этанольному экзотермичность несколько снижается. Подобный эффект был отмечен при растворении неорганических электролитов в смешанных растворителях [2]. При добавлении спирта к воде происходит внедрение его молекул в полости водного каркаса и стабилизация структуры растворителя, а чем прочнее структура, тем эндотермичнее процесс растворения. Молекулы спирта не способны конкурировать с молекулами воды при образовании сольватных оболочек до тех пор, пока их число не превысит число вакансий в водном каркасе и не нарушится сквозная структура воды. Только тогда образуются смешанные сольваты.

Кроме того, уменьшение константы ионизации фенольных гидроксидов при переходе от воды к спирту (например, для фенола  $pK_i = 9,9...12,5$  [1], для ванилина  $-7,5...8,7$  [4]) также снижает общую экзотермичность процесса.

Из данных таблицы видно, что энтальпия реакции нейтрализации фенольного гидроксидов в ванилине составляет  $-38,97$  кДж/моль в воде и  $-37,02$  кДж/моль в водно-этанольном растворе; для фенола эта величина равна  $-25,67$  кДж/моль в водно-этанольном растворе.

Полученные цифры сравнимы с результатами работы [6], в которой были определены теплоты взаимодействия некоторых модельных соединений лигнина с водными растворами щелочи.

Замена карбонильной группы (ванилин) на пропановую цепочку (феруловая кислота) увеличивает теплоту взаимодействия на  $(35,80 \pm 0,70)$  кДж/моль в водной среде и на  $(36,47 \pm 1,22)$  кДж/моль в