

**ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ**

УДК 547.562

**А.М. Айзенштадт, М.В. Богданов, Л.В. Сахно**

Архангельский государственный технический университет

Айзенштадт Аркадий Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и экологии в строительстве, проректор по научной работе Архангельского государственного технического университета. Имеет более 150 печатных работ в области физико-химии растворов, химии растительных полимеров, экоаналитики.

E-mail: aizenstadt@agtu.ru



Богданов Михаил Владиславович родился в 1964 г., окончил в 1986 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 80 печатных трудов в области физико-химии растворов, электрохимии.

E-mail: bvmvicha@atknet.ru



Сахно Лилия Владимировна родилась в 1984 г., окончила в 2006 г. Архангельский государственный технический университет, инженер экспертно-аналитического отдела АГТУ. Имеет 2 печатные работы.

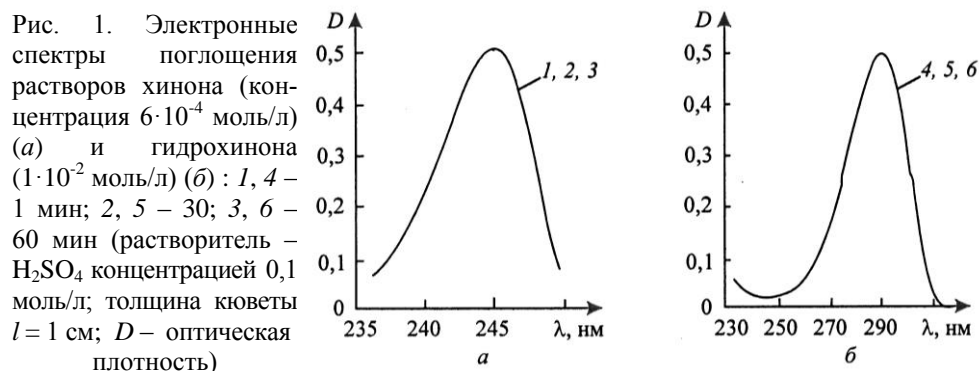
E-mail: l.sahno@agtu.ru

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ  
ХИНОН–ГИДРОХИНОН В КАЧЕСТВЕ МЕДИАТОРА**

Определены физико-химические характеристики оксред-взаимодействия в системе лигнинный полимер–окислительно-восстановительная система хинон–гидрохинон.

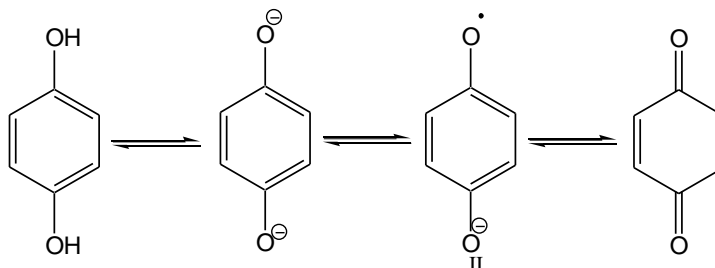
*Ключевые слова:* система хинон–гидрохинон, медиатор, оксредметрия, оптическая плотность, температурный коэффициент, потенциал раствора, коэффициент молярного поглощения.

Возможности метода оксредметрии широко обсуждались нами ранее в работе [3], однако до настоящего времени набор медиаторов – обратимых окислительно-восстановительных систем (ОВС) – ограничивался солями металлов переменной валентности. Вместе с тем, изучение окислительно-восстановительных свойств растительных редокситов с помощью ОВС на основе органических соединений, моделирующих в какой-то мере его макромолекулу, может послужить основой для создания новых, более совершенных аналитических систем, позволяющих управлять химической трансформацией таких растительных полимеров, как лигнин и его производные.



В работе [2] сообщается, что наряду с неорганическими ОВС существует система с аналогичными свойствами, состоящая из смеси хинона и гидрохинона.

В исследованиях [1] нами отмечалось, что процесс окисления гидрохинона проходит через стадию образования соответствующего хингидрона, а затем при отщеплении двух атомов водорода получается *n*-бензохинон. Данный многоатомный фенол мягкими окислителями переводится в семихиноновый анионрадикал (II), что приводит к созданию термодинамически обратимой ОВС:

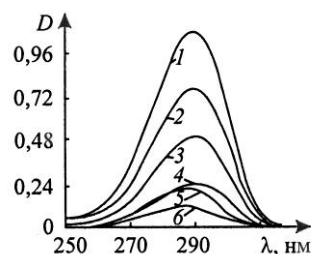


Вышеизложенное, позволяет предложить ОВС хинон–гидрохинон в качестве перспективного медиатора, границы обратимости (или практического использования) для которого необходимо установить. В настоящей работе обсуждается полученный нами экспериментальный материал, позволяющий ответить на данный вопрос.

Для создания ОВС в качестве исходного химического соединения использовали гидрохинон. Ок-форму медиатора (хинон) получали окислением гидрохинона по методике [4]. Чтобы определить устойчивость растворов исходных соединений ок- и ред-форм медиатора, записывали их электронные спектры поглощения в нейтральной и кислой средах на спектрофотометре Specord-200.

Полученные экспериментальные данные, представленные на рис. 1, позволили установить, что оптическая плотность данных растворов при длине волны, соответствующей максимуму поглощения  $\lambda_{\max}$ , в течении 60 мин эксперимента не изменяет своего значения: для растворов хинона  $\lambda_{\max} = 245$  нм, гидрохинона – 288 нм. Однако при переходе из кислой среды в нейтральную оптическая плотность раствора хинона изменяется, а спектральные характеристики раствора гидрохинона продолжают оставаться стабильными.

Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов хинона разной концентрации: 1 –  $10,0 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $6,0 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $3,0 \cdot 10^{-4}$ ; 5 –  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ; 6 –  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л (см. условия в подписи к рис. 1)



Анализ спектров поглощения этих же соединений в щелочной среде (концентрация NaOH – 0,1 моль/л) показал следующее: спектр раствора хинона не изменяется, а в спектральной характеристике раствора гидрохинона появляются два новых пика при 264 и 300 нм.

Для определения границ применимости данной ОВС необходимо готовить растворы с точно заданными концентрациями ок- и ред-форм. Если для раствора гидрохинона расчет точной концентрации достаточно прост, то содержание хинона определяли, используя его спектральные характеристики (коэффициент молярного поглощения  $\epsilon$ ) в соответствующем растворителе. С этой целью была определена зависимость величины оптической плотности при  $\lambda_{\max}$  от концентрации хинона (диапазон концентраций  $c_x = (1 \dots 10) \cdot 10^{-4}$  моль/л) в различных растворителях ( $H_2O$  и  $H_2SO_4$  концентрацией 0,1 и 1,0 моль/л).

Полученные результаты, представленные на рис. 2, 3, позволили рассчитать коэффициенты молярного поглощения хинона в используемых растворителях (табл. 1).

Критерием оценки возможности использования ОВС в качестве медиатора является ее подчиненность уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{ред}}},$$

где  $\varphi$  и  $\varphi_0$  – потенциал ОВС и его стандартное значение, В;

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/(К·моль);

$T$  – температура проведения опыта, К;

$n$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

$F$  – число Фарадея,  $F = 96493$  Кл/моль;

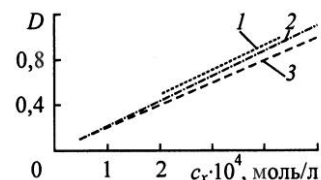
$a_{\text{ок}}$  и  $a_{\text{ред}}$  – активность ок- и ред-форм медиатора, моль/л.

Таблица 1

**Изменение коэффициента молярного поглощения растворов хинона в различных растворителях**

Растворитель (концентрация)	Коэффициент молярного поглощения, л/(моль·см)	Коэффициент парной корреляции $r$
$H_2O$	4614	0,98
$H_2SO_4$ (0,1 моль/л)	6071	0,96
$H_2SO_4$ (1,0 моль/л)	4655	0,94

Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов хинона от его концентрации для различных растворителей ( $l = 1$  см): 1, 3 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $l = 0,1$  моль/л; 3 –  $1,0$  моль/л); 2 –  $\text{H}_2\text{O}$

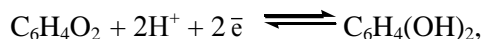


В нашем случае, когда используются разбавленные растворы органических соединений, допустим, что коэффициент активности ок- и ред-форм равен 1, тогда уравнение Нернста примет вид:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}},$$

где  $c$  – концентрация соответствующего компонента.

Для системы хинон–гидрохинон, исходя из брутто-схемы химического равновесия



запишем уравнение Нернста в следующем виде (при  $T = 298$  К):

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}.$$

При  $c_{\text{H}^+} = \text{const}$  температурный коэффициент  $RT/nF$  может служить показателем подчиненности системы требованиям к медиаторам. Для экспериментального определения температурных коэффициентов  $\frac{RT}{nF}$  определяли потенциал ОВС хинон–гидрохинон при различных соотношениях  $\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$  и

pH раствора. Эксперименты проводили по следующей методике.

В качестве исходного раствора использовали раствор гидрохинона концентрацией 0,5 моль/л. Для получения растворов с различным соотношением  $\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$  к исходному раствору добавляли определенный объем раствора хинона концентрацией 0,5 моль/л.

В ячейку, термостатированную при 25 °С, вносили необходимые количества растворов хинона и гидрохинона, погружали платиновый и хлор-серебряный электроды и измеряли потенциал электродной пары через 5 мин после установления постоянного значения.

Полученные экспериментально данные приведены в табл. 2.

На рис. 4 представлена функциональная зависимость  $\varphi = f\left(\lg \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}\right)$ ,

которая имеет линейный характер при изменении pH от –0,30 до 6,24 для восьми серий эксперимента, а в табл. 3 – аппроксимация данной зависимости уравнениями прямых линий.

Полученные результаты позволили рассчитать температурный коэффициент, среднее значение которого для всех серий эксперимента составило  $(29,48 \pm 0,85)$  л/(моль·см), что близко к теоретическому  $(28,50)$  л/(моль·см).

Рис. 4. Функциональная зависимость вида  $\varphi = f(\lg c_{\text{ox}}/c_{\text{red}})$  при различных значениях pH раствора: 1 – -0,30; 2 – 0; 3 – 0,30; 4 – 0,70; 5 – 2,28; 6 – 3,56; 7 – 5,65; 8 – 6,24

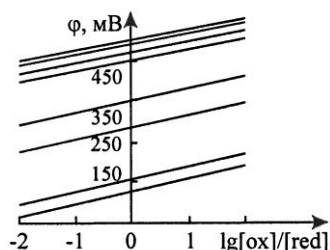


Таблица 2

**Потенциал растворов ОВС хинон–гидрохинон при различных соотношениях окисленной и восстановленной форм**

pH	Потенциал ОВС, мВ, при соотношении [ox]/[red]										
	100/1	80/1	60/1	40/1	20/1	1/1	1/20	1/40	1/60	1/80	1/100
-0,30	420,9	420,9	430,9	434,2	438,4	458,6	487,8	494,4	500,6	511,0	518,5
0,00	394,9	403,0	407,1	411,4	416,5	444,5	477,3	485,8	493,9	502,8	511,3
0,30	393,2	398,2	403	405,2	413,4	429,7	468,9	478,4	487,6	490,3	489,9
0,70	363,5	368,5	372,9	377,0	386,4	416,2	444,0	455,3	463,6	471,7	477,3
2,28	283,0	284,8	289,2	294,6	309,7	346,3	377,1	386,9	392,3	404,8	412,0
3,56	235,8	241,5	243,6	252,5	261,5	292,5	332,0	338,5	343,9	351,1	356,5
5,65	174,1	176,4	182,3	189,2	200,6	240,9	267,9	281,5	288,9	294,4	301,0
6,24	87,2	89,1	94,3	100,9	110,6	140,4	177,2	193,6	206,0	215,9	221,7

Известно, что в растворе ОВС при соотношении  $c_{\text{ox}} = c_{\text{red}} = 1$  электродный потенциал зависит только от концентрации ионов  $\text{H}^+$ :

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} + 0,0591 \lg c_{\text{H}^+} \quad \text{или} \quad \varphi = \varphi_0 - 0,059 \text{pH}.$$

Для проверки данного условия определяли значения окислительно-восстановительного потенциала системы хинон–гидрохинон при соотношении  $c_{\text{ox}} = c_{\text{red}} = 1$  и различных концентрациях растворителя (табл. 3).

Таблица 3

**Температурный коэффициент и электродный потенциал в уравнении Нернста для ОВС хинон–гидрохинон при различных значениях pH**

pH	Уравнение	Температурный коэффициент, мВ	Электродный потенциал, мВ
-0,30	$y = 29,18x + 497,41 (r = 0,998)$	29,18	686
0,00	$y = 29,38x + 487,88 (r = 0,998)$	29,38	687
0,30	$y = 28,76x + 468,93 (r = 0,999)$	28,76	686
0,70	$y = 29,16x + 448,87 (r = 0,996)$	29,16	689
2,28	$y = 28,62x + 351,20 (r = 0,998)$	28,62	685
3,56	$y = 29,51x + 285,29 (r = 0,998)$	29,51	693
5,65	$y = 29,94x + 159,84 (r = 0,997)$	29,94	692
6,24	$y = 30,33x + 127,12 (r = 0,993)$	30,33	694

Полученные экспериментальные результаты\* представлены на рис. 5 в виде зависимости  $\varphi = f(\text{pH})$ . Данная функциональная зависимость имеет линейный характер. Тангенс угла наклона данной зависимости равен 43,21 и хорошо согласуется с теоретическим значением.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов установлено, что ОВС хинон–гидрохинон удовлетворяет требованиям, предъявляемым к медиаторам в методе оксредметрии, и может быть использована в водных, кислых и нейтральных средах в диапазоне соотношения концентраций ox- и red-форм от 100:1 до 1:100.

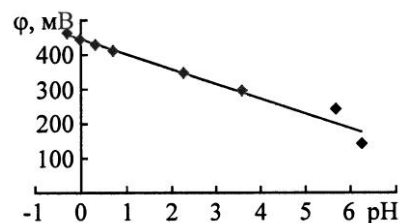


Рис. 5. Зависимость потенциала ОВС от pH при соотношении концентраций хинон–гидрохинон 1:1 ( $y = -43,213x + 445,69$ ;  $r = 0,9842$ )

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К вопросу об эффективном потенциале родственных лигнину фенолов [Текст] / А.М. Айзенштадт [и др.] // Лесн. журн. – 2006. – № 3. – С. 91–97. (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Никольский, Б.П. Оксредметрия [Текст]: моногр. / Б.П. Никольский, В.В. Пальчевский. – Л.: Химия, 1975. – 303 с.
3. Оксредметрия в химии древесины (теория и практика) [Текст]: моногр. / А.М. Айзенштадт [и др.]. – Архангельск: Арханг. гос. техн. ун-т, 2008. – 277 с.
4. Тимце, Л. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории [Текст] / Л. Тимце, Т. Айхер; пер. с нем. – М.: Мир, 2004. – 704 с.

Поступила 11.09.09

*A.M. Aizenshtadt, M.B. Bogdanov, L.V. Sakhno*  
Arkhangelsk State Technical University

#### Evaluation of Using Oxidation-reduction System of Quinine-hydroquinone as Mediator

Physico-chemical characteristics of oxidation-medium interaction are determined in the lignin polymer - oxidation-reduction system of quinine-hydroquinone.

Keywords: quinine-hydroquinone system, mediator, oxredmetry, optical density, temperature coefficient, solution potential, coefficient of molar absorption.

---

\* Коллектив авторов благодарит за участие в проведении экспериментов студентку химико-технологического факультета АГТУ В.А. Данилову.