

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Антоненкова С.Г., Агеев А.Я., Ростова Н.В. Отходы сельского хозяйства – сырье для получения волокнистых полуфабрикатов // Тез. докл. науч.-практ. семинара на международной выставке «Уралэкология-98», 9-10 апреля 1998 г. - С. 89. [2]. Использование ПАВ для ввода антрахинонсодержащих катализаторов в варочный процесс / А.В. Вураско, Е.А. Мозырева, А.Я. Агеев и др. // Лесн. журн. - 1996. - № 1-2 - С. 35-38. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Практические работы по химии древесины / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким и др. - М.: Экология, 1965. - 412 с. [4]. Разработка технологии сульфатной варки с использованием антрахинона / И.С. Иванова, Л.А. Василенко, А.И. Александрович и др. // Целлюлоза, бумага и картон: Экспресс-информ. / ВНИПИЭлеспром. - 1990. - Вып.20. - С.2.-17. [5]. Лигнфут В.И. New catalyst improves polysulfide liguor mekeup, oxihygen delignification // Pulp and Pap. - 1990. - Vol. 64, N 1. - С.88. - 93. [6]. Pat. DE 3905311.3A1,ФРГ. Anthraquinone.Tensid Gemische, ihre Herstellung und Verwendung /Н. Blank. - Anm. 21.02.89; Off 23.08.90. [7]. Шторгард - Инвалл Карола, Диммель Д.Р. Dissolving reations of anthraquinone at high temperature // J. Wood Cim. and Technol. - 1986. - Vol. 6, N 3. - P.367 - 388.

Поступила 17 декабря 1998 г.

УДК 630*813.11

Ю.Г. ХАБАРОВ, Л.В. ГЕРАСИМОВА

Архангельский государственный технический университет



Хабаров Юрий Германович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический университет, кандидат химических наук, профессор кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 70 печатных трудов в области химической переработки древесины.

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНОВ ПУТЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАДИКАЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ. 3.ПОВЕДЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ФЕРРИЦИАНИДОМ КАЛИЯ

Изучено поведение фенольных соединений в условиях окислительного сочетания методом потенциометрического титрования. Выявлено, что фенольные соединения в зависимости от их структуры по-разному ведут себя в условиях реакции.

The behavior of phenolic compounds has been studied in the conditions of oxidative linking by the method of potentiometric titration. It has been found out that phenolic compounds behave themselves differently in the reaction conditions depending on its structure.

При взаимодействии лигнина с феррицианидом калия (ФЦК) в присутствии модифицирующих добавок, фенолов, характер образующихся продуктов зависит от их природы. В данной работе рассмотрено поведение фенольных соединений при реакции окисления феррицианидом калия.

Модификация лигнина фенолами с помощью радикального сочетания (под действием ФЦК) является окислительно-восстановительным процессом. Поэтому в качестве метода исследования было использовано потенциометрическое титрование.

Контроль за процессом потенциометрического титрования осуществляли с помощью универсального иономера ЭВ-74 с измерительным платиновым и вспомогательным хлорсеребряным электродами. Исследованы следующие фенолы: фенол, 2-нитрофенол, гидрохинон, резорцин, пирокатехин, ванилин, ванилиновый спирт, гваякол, *n*-крезол. Титрование фенолов проводили в присутствии добавок NaOH (0, 50, 100, 200, 300, 400 % к навеске фенольного соединения). Титрант – водный раствор ФЦК.

В стакан для титрования вносили 15...25 мг фенольного соединения, заданное количество NaOH и 70 мл дистиллированной воды. Содержимое стакана перемешивали на магнитной мешалке и титровали водным раствором ФЦК при комнатной температуре. Для некоторых фенольных соединений потенциометрическое титрование проводили в 0,1 н растворе NaOH. Нерастворимые в воде фенольные соединения первоначально растворяли в небольшом количестве этанола.

Точку эквивалентности на кривой потенциометрического титрования определяли с помощью ЭВМ по программе, которая проводит численное дифференцирование кривых титрования.

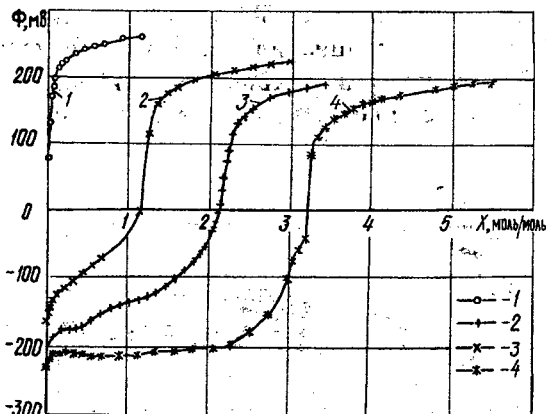


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования гидрохинона в присутствии различного количества NaOH: 1 – 0 %, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200 % (X – расход ФЦК, моль/моль гидрохинона)

* Хабаров Ю.Г., Герасимова Л.В. Модификация лигнинов путем окислительного радикального сочетания. 1. Механизм реакции модификации // Лесн. журн. - 1997. - № 6. - С. 102 - 106. - (Изв. высш. учеб. заведений).

Результаты потенциометрического титрования показали, что изученные соединения по характеру кривых титрования можно разделить на две группы.

У соединений первой группы (гваякол, двухатомные фенолы, ванилиновый спирт) на кривых титрования имеется четко выраженный скачок потенциала Φ (рис. 1). У соединений второй группы (фенол, *n*-крезол, 2-нитрофенол) этот скачок отмечен при добавлении первой порции титранта (рис. 2).

Эти две группы соединений различаются не только характером кривых, но и поведением в условиях титрования. Соединения второй группы титруются хорошо, после добавления новых порций титранта потенциал устанавливается быстро. У соединений первой группы этот процесс идет очень медленно. По-видимому, процессы превращения образующихся при одноэлектронном окислении свободных радикалов растянуты во времени.

Анализ электронной структуры соединений первой группы показал, что все они, кроме фенольного гидроксила, имеют сильную электронодонорную группу (метокси-группу или вторую фенольную гидроксильную группу). Вещества второй группы содержат сильные электроноакцепторные нитро- и формильную группы, а также слабые электронодонорные метильную или гидроксиметильную группы.

Положение точки эквивалентности, т. е. расход ФЦК, одноэлектронного окислителя, на кривых титрования для соединений первой группы очень сильно зависит от количества щелочи. Для соединений второй группы положение точки эквивалентности практически не зависит от расхода щелочи. Мольное соотношение в точках эквивалентности не превышает 0,15 моля феррицианида на 1 моль фенола. Поведение этих соединений в условиях потенциометрического титрования таково, как если бы эти соединения совсем не взаимодействовали с ФЦК.

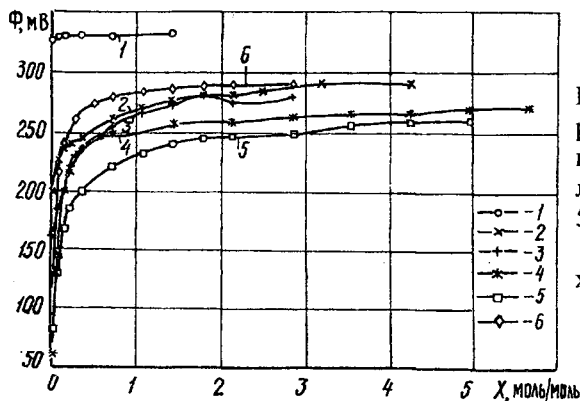


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования фенола в присутствии различного количества NaOH: 1 - 0 %, 2 - 50, 3 - 100, 4 - 200, 5 - 300, 6 - 400 % (X - расход ФЦК, моль/моль фенола)

Результаты потенциометрического титрования фенолов водным раствором ФЦК

Исследуемое вещество	Расход ФЦК, моль/моль вещества, при добавке NaOH, % от массы вещества					
	0	50	100	200	300	400
Фенол	0,027	0,018	0,024	0,027	0,028	0,027
2-Нитрофенол	0,028	0,034	0,022	0,011	0,008	0,007
<i>n</i> -Крезол	0,060	0,116	0,113	0,086	-	0,146
Ванилин	0,256	0,064	0,026	0,000	0,038	0,029
Ванилиновый спирт	0,728	1,454	1,625	1,611	1,568	-
Резорцин	0,236	0,744	1,985	2,528	2,844	-
Пикрокатехин	0,037	1,034	2,216	3,805	-	-
Гидрохинон	0,082	1,200	2,217	3,245	-	-
Гваякол	0,298	1,083	1,920	2,712	2,786	2,965
Сульфатный лигнин	0,587	0,791	1,064	1,242	1,373	-

Как видно из таблицы, у первой группы соединений мольное соотношение в точках эквивалентности более чем на порядок выше. Самые большие мольные соотношения определены для пикрокатехина и гидрохинона, при окислении которых можно ожидать образования хинонных форм. Несколько меньшие и примерно одинаковые мольные соотношения отмечены для резорцина и гваякола.

Потенциометрическое титрование сульфатного лигнина показало, что он может быть отнесен к соединениям первой группы. Мольное соотношение для сульфатного лигнина примерно в 2 раза меньше, чем для соединений первой группы, и оно в меньшей степени зависит от расхода гидроксида натрия.

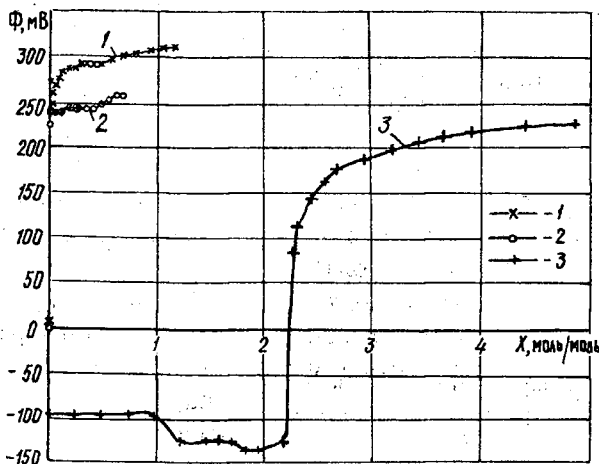


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования фенолов в присутствии NaOH: 1 – ванилин; 2 – фенол; 3 – ванилиновый спирт (X – расход ФЦК, моль/моль фенольного соединения)

Дополнительно было проведено титрование (рис. 3) ряда соединений первой и второй групп при большом избытке 0,1 н раствора NaOH (расход NaOH в 14 раз превышает расход титруемого фенола). И в этих условиях картина титрования остается неизменной: для соединений первой группы расход ФЦК стал еще больше, на кривых титрования соединений второй группы скачков потенциала не отмечено.

Свободные радикалы, образующиеся при взаимодействии с ФЦК, являются электронодефицитными реакционноспособными частицами, которые вступают в дальнейшие превращения за счет взаимодействия с другим свободным радикалом, реакции свободного радикала с какой-либо электронодонорной молекулой или частицей и реакции отщепления слабосвязанных атомов.

Скорости этих процессов зависят от реакционной способности свободных радикалов.

Радикалы являются электронодефицитными частицами, в которых неспаренный электрон за счет сопряжения делокализован по ароматическому ядру. В соединениях первой группы вторая функциональная группа (сильный электронодонор) способна в какой-то мере компенсировать недостаток электронной плотности, что делает радикал более устойчивым.

Электроноакцепторная (или слабая электронодонорная) группа не компенсирует, а, наоборот, усиливает недостаток электронной плотности. Реакционная способность такого радикала будет повышаться. Реакции с его участием будут проходить быстрее, и поэтому потенциал, измеряемый индифферентным платиновым электродом, будет устанавливаться быстрее.

Большой (более 3 молей на 1 моль фенола) расход ФЦК при титровании соединений первой группы трудно интерпретировать с точки зрения их функциональности. Это явление можно объяснить тем, что при взаимодействии свободных радикалов происходит усложнение молекул окисляемого вещества. При образовании углерод-углеродных связей фенольные группы остаются в неизменном виде, т. е. эти вещества будут также способны взаимодействовать с ФЦК, увеличивая расход титранта на одну молекулу исходного фенола. Образование простых эфирных связей будет приводить к постепенному уменьшению реакционной способности продукта реакции.

На рис. 4 приведены кривые потенциометрического титрования ванилина и ванилинового спирта, трехфункциональных соединений. Оказалось, что ванилиновый спирт ведет себя как соединение первой группы, а ванилин – как соединение второй группы. Оба соединения имеют по две сильные электронодонорные группы ($-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$), следовательно различный характер кривых титрования этих соединений связан со свойствами третьей группы. Альдегидная группа – сильный электроноакцептор, а гидроксиметильная группа такими свойствами не обладает.

Увеличение расхода NaOH в условиях титрования ванилина приводит к уменьшению расхода титранта в точке эквивалентности. Такой характер кривой, по-видимому, можно объяснить тем, что у ванилина имеется возможность для сопряжения неподеленной электронной пары атома кислорода фенольного гидроксила с кислородом альдегидной группы. При увеличении расхода NaOH возрастает степень ионизации фенольной гидроксильной группы. У образующегося аниона степень сопряжения