

УДК 630*864

Ю.Г. ХАБАРОВ, Л.В. ГЕРАСИМОВА

Архангельский государственный технический университет



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

МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНОВ ПУТЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАДИКАЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ.

1. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ МОДИФИКАЦИИ

Предложен механизм модификации технических лигнинов путем радикального окислительного сочетания под действием одноэлектронного мягкого окислителя – феррицианида калия.

The mechanism of modification of technical lignins has been offered through radical oxidizing combination under the influence of single-electronic mild oxidation – potassium ferricyanide.

Технические лигнины, образующиеся в процессах химической переработки древесины, представляют собой ароматические полимеры нерегулярного строения с большим набором различных функциональных групп. Практическое использование технических лигнинов часто требует усиления тех или иных свойств, введения новых функциональных групп или увеличения числа существующих. Такие процессы, являясь модификацией, приводят к изменению химической природы макромолекул.

Реакции модификации могут быть отнесены к следующим типам:

электрофильные реакции замещения водородных атомов, идущие по ароматическому ядру;

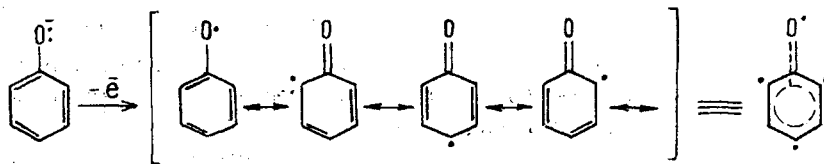
реакции свободных и этерифицированных фенольных и спиртовых гидроксильных групп;
ионные и радикальные реакции боковой пропановой цепочки и др.

Значительное место среди этих реакций занимают окислительные. Окислители из-за дефицита электронной плотности относятся к электрофильным реагентам. Жесткие окислители могут вызывать сильную деструкцию макромолекул, образование большого набора разнообразных низкомолекулярных соединений. Мягкие окислители в меньшей степени проявляют деструктирующие свойства. Они упорядоченно воздействуют на определенные места в молекуле окисляемого соединения, имеющие некоторый избыток электронной плотности. По своему характеру это напоминает действие классических электрофильных реагентов в реакциях электрофильного замещения ароматических соединений. Среди таких окислителей выделяется феррицианид калия (ФЦК) – одноэлектронный окислитель, окисленная и восстановленная формы которого устойчивы и хорошо растворимы как в кислой, так и щелочной средах. Он довольно легко регенерируется.

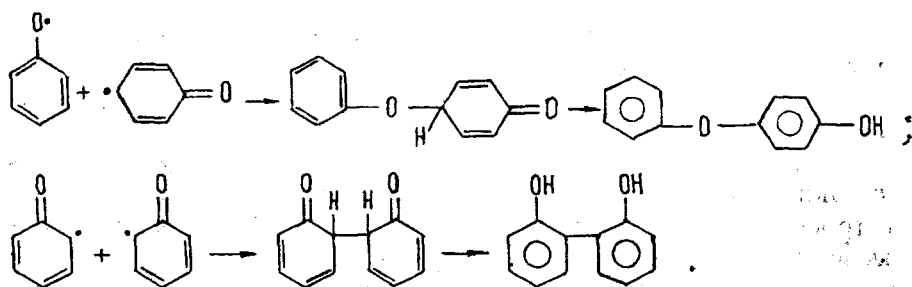
Благодаря такому уникальному набору свойств ФЦК широко применяют в химии в качестве окислителя. Он является предметом многих исследований [3–6, 8, 16–18].

Механизм действия феррицианида калия изучен в основном на низкомолекулярных фенольных соединениях. Предполагается [9–14], что его действие как окислителя заключается в следующем.

В щелочной среде под действием ФЦК феноксильный анион отдает один электрон, при этом образуется феноксильный радикал, в котором неспаренный электрон делокализован за счет сопряжения с ароматическим ядром:



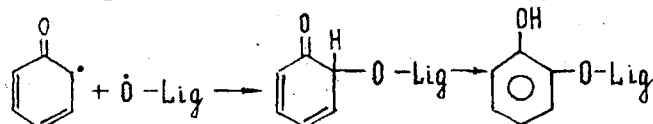
Свободные радикалы являются реакционноспособными интермедиатами, которые взаимодействуют друг с другом с образованием молекул. В зависимости от того, какими атомами с неспаренным электроном происходит столкновение свободных радикалов, возможно образование новых углерод-углеродных или простых эфирных связей. При этом на соотношение углерод-углеродных и простых эфирных связей будет влиять структура образующегося свободного радикала, его стабильность:



Следовательно, в результате одноэлектронного окисления происходит усложнение молекулы окисляемого соединения, образуется не один продукт, а несколько.

Однако этими процессами механизм реакции не ограничивается. Можно предположить, что первоначальным актом реакции окисления является образование комплекса, дальнейшее преобразование которого и приводит к появлению свободного радикала. Как полимер ароматической фенольной природы, лигнин под действием ФЦК должен вести себя аналогично.

Особенно интересным представляется проведение одноэлектронного окисления смеси лигнина и фенола. В этом случае должно происходить радикальное перекрестное сочетание. Можно ожидать, что к макромолекулам лигнина будут присоединяться фенольные структуры. Это приведет к изменению его химической природы, реакционной способности. В макромолекулах появятся новые структурные фрагменты:



Такое перекрестное радикальное сочетание ранее было отмечено нами для систем лигнин-сульфид натрия [7], лигнин-сульфит натрия [15], фенольные соединения-сульфид натрия [2]. Следовательно, о реакции радикального окислительного сочетания можно говорить как о достаточно общей химической реакции.

Вместе с тем, имеющиеся в литературе данные не позволяют в полной мере представить происходящие в ходе реакции процессы. В них не рассмотрено влияние многих важных для контроля за процессом окисления факторов. Поэтому в данной работе нами на основе представлений современной органической химии предложена гипотеза о механизме радикального окислительного сочетания под действием ФЦК и сделана попытка представить некоторые аспекты хода реакции. Решение этих вопросов вытекает из рассмотрения влияния отдельных факторов радикального сочетания.

В качестве факторов радикального окислительного сочетания выступают расходы щелочи и окислителя, концентрации реагентов, свойства растворителя, температура, электронное строение окисляемого соединения.

Рассмотрим влияние этих факторов на исход реакции радикального окислительного сочетания.

Строение фенола. В молекуле фенола одна из неподеленных электронных пар кислорода за счет +M-эффекта участвует в сопряжении с π -электронами ароматического ядра, что приводит к дефициту электронной плотности на атоме кислорода. Из-за этого фактора одноэлектронное окисление в кислой среде затруднено и может быть осуществлено только в щелочной среде. Ионизация фенольной гидроксильной группы способствует уменьшению дефицита электронной плотности, т. е. облегчению действия окислительного реагента.

Если в молекуле фенола имеется еще какой-либо заместитель, то он оказывает влияние на распределение электронной плотности в молекуле, что в свою очередь приводит к изменению поведения фенольного соединения в реакции одноэлектронного окисления. Все заместители по своему действию подразделяются на электронодонорные и электроноакцепторные.

Электроноакцепторные группы смещают электронную плотность с бензольного кольца на себя, это усиливает сопряжение неподеленной электронной пары атома кислорода OH-группы. Значительный дефицит электронной плотности на атоме кислорода является препятствием для действия окислителя.

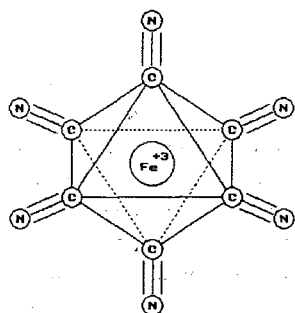
Электронодонорные заместители, подавая электронную плотность на ароматическое ядро, уменьшают степень сопряжения неподеленной электронной пары OH-группы с бензольным кольцом. Дефицит электронной плотности на нем будет снижен. Результат действия электронодонорного заместителя – ускорение одноэлектронного окисления.

В целом результирующее действие заместителя, по-видимому, определяется электронодонорными или электроноакцепторными свойствами.

Легкость образования и стабильность свободных радикалов зависят от возможности эффективной делокализации неспаренного электрона, компенсации дефицита электронной плотности, которая связана с действием одноэлектронного окислителя. Кроме того, на стабильность свободного радикала может сказываться местоположение и пространственное строение заместителей, связанных с ароматическим ядром. Если в молекуле фенола в *o*- и *n*-положениях имеются массивные радикалы, то стерические условия для их взаимодействия неблагоприятны. Такие радикалы очень устойчивы и способны существовать продолжительное время [4]. Существенным моментом, определяющим стабильность радикала, является их местоположение. Если радикалы находятся в *o*- или *n*-положениях, то это создает благоприятные условия для сопряжения неспаренного электрона, π -электронов ароматического ядра и радикалов.

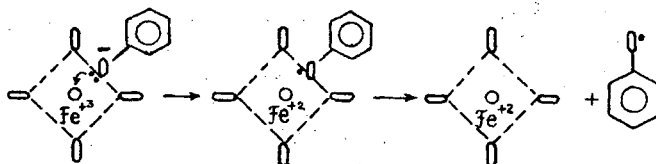
В литературе не обсуждался вопрос о моменте собственно передачи электрона от окисляемого соединения феррицианидному аниону. На наш взгляд, этот процесс во многом определяется строением аниона феррицианида и, по-видимому, происходит следующим образом.

Феррицианидный анион имеет октаэдрическое строение [15]. Так как в большинстве реакций окисления октаэдрическое строение сохраняется и у восстановленной формы — ферроцианидного аниона, то передача электрона в ходе взаимодействия его с фенолом будет осуществляться через центр одной из боковых граней октаэдра. Наиболее благоприятным расположением фенольного аниона по отношению



к боковой грани является перпендикулярное. В этом случае силы отталкивания между цианидными лигандами и окисляемым соединением минимальны. После отдачи электрона электронейтральный феноксильный радикал легко покидает ферроцианидный октаэдрический анион. Орбиталь неспаренного электрона перпендикулярна плоскости ароматического кольца, и поэтому взаимодействие двух свободных радикалов проходит через стадию их сближения в параллельных плоскостях.

В какой-то момент сближения образуется новая ковалентная связь, и структура напоминает «сэндвич». В дальнейшем она изменяется в соответствии с состоянием гибридизации атомов:



Концентрация основания. Известно, что увеличение щелочности среды способствует протеканию реакции окисления ФЦК. Действие этого фактора связано с тем, что происходит более сильная ионизация фенольных гидроксильных групп. Равновесие реакции диссоциации сдвигается вправо. На первый взгляд имеется некоторое противоречие в действии увеличения концентрации основания на процесс радикального окислительного сочетания. Взаимодействие фенолят-аниона с феррицианидным анионом должно быть затруднено из-за электростатического отталкивания. В феноксильном анионе неподеленная электронная пара атома кислорода сильнее участвует в сопряжении с ароматическим ядром, в результате этого избыток π -электронной плотности снижается, что облегчает взаимодействие с окислителем. Кроме того, в неионизованной форме атом водорода фенольной гидроксильной группы может создавать препятствие для подхода к атому кислорода массивного иона окислителя.

Концентрация окисляемого соединения. Влияние этого фактора определяется вероятностью столкновения активных свободных радикалов. При больших концентрациях окисляемого вещества возрастает вероятность столкновения радикала с другим радикалом или молекулой, что должно приводить к увеличению молекулярной массы

соединения. При малых концентрациях вероятность межмолекулярных столкновений уменьшается и возрастает роль внутримолекулярных перегруппировок, приводящих к образованию стабилизированных продуктов.

Скорость добавления окислителя. Влияние этого фактора можно рассмотреть на двух предельных вариантах. В первом случае окислитель добавляется практически мгновенно. При этом в растворе образуется очень большое число свободных радикалов, наиболее вероятным процессом будет столкновение двух радикалов с образованием новых углерод-углеродных или простых эфирных связей. Во втором случае окислитель добавляется очень медленно. При этом концентрация активных свободных радикалов невелика, однако из-за большой реакционной способности свободные радикалы будут вступать в реакции с другими молекулами реагентов или во внутримолекулярные перегруппировки. Кроме того, компенсация неспаренного электрона может наступать и в результате взаимодействия с молекулами растворителя.

Температура. Влияние этого фактора не нашло в литературе, на наш взгляд, достаточно обоснованного объяснения. Отмечено, в частности, что максимальный выход димера при окислении *n*-ксилола ФЦК получен при температуре -30°C , при повышенных температурах образования димера практически не происходит [13]. Авторы попытались объяснить этот эффект обратимостью образования и гомолитического расщепления углерод-углеродной связи. С этим трудно согласиться, если принять во внимание, что энергия углерод-углеродной связи достаточно велика. Объяснение такому влиянию температуры может быть найдено в изменении диэлектрической проницаемости среды при нагревании. Известно, что при высоких температурах диэлектрическая проницаемость быстро падает. Это приводит к уменьшению степени ионизации фенольных гидроксидов и, как следствие, снижению скорости реакции одноэлектронного окисления. Кроме того, возможным представляется также и такое объяснение: так как при низких температурах вода сохраняет микрокристаллическую структуру, которая разрушается при нагревании, то при большой концентрации микрокристаллитов реальная концентрация реагентов в межкристаллитных зонах будет значительно больше средней во всем объеме раствора; в таких условиях скорость реакции возрастает. При термическом разрушении микрокристаллитов состав реакционной смеси выравнивается по объему, концентрация реагентов уменьшается и скорость реакции падает. По-видимому, оба эти эффекта необходимо учитывать при объяснении влияния температуры на ход реакции окислительного сочетания.

Таким образом, в данной работе нами выдвинуты новые теоретические представления о действии ФЦК как мягкого одноэлектронного окислителя в реакциях с фенольными соединениями.

В дальнейших сообщениях будут приведены результаты исследований, направленных на экспериментальную проверку высказанных

выше представлений о процессах, происходящих при окислительном сочетании фенольных соединений под действием мягкого одноэлектронного окислителя – феррицианида калия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 833979 СССР, МКИ³ С 07 G 1/00. Способ получения водорастворимого сульфированного лигнина / Ю.Г. Хабаров (СССР). - № 2782474 / 23 - 04; Заявлено 19.07.79; Опубл. 30.05.81, Бюл. № 20 // Открытия. Изобретения. - 1981. - № 20. - С. 105. [2]. А.с. 1678873 СССР, МКИ⁵ С 22 В 3/24; С 22 В 11/00. Способ извлечения серебра из растворов / Ю.Г. Хабаров; Л.М. Софрыгина (СССР). - № 4752942/02; Заявлено 25.10.89; Опубл. 23.09.91, Бюл. № 35 // Открытия. Изобретения. - 1991. - № 35. - С. 97. [3]. Берка А., Вудтерин Я., Зыка Я. Новые ред-окс-методы в аналитической химии. - М.: Мир, 1968. - 318 с. [4]. Нонхубел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций. - М.: Мир, 1977. - 606 с. [5]. Терн Т. Механизмы реакций окисления-восстановления. - М.: Мир, 1968. - 238 с. [6]. Уотерс У. Механизмы окисления органических соединений. - М.: Мир, 1966. - 160 с. [7]. Хабаров Ю.Г. и др. О взаимодействии некоторых модельных веществ и лигнина с феррицианидом калия в присутствии сульфида натрия // Лесн. журн. - 1979. - № 1. - С. 77 - 79. - (Изв. высш. учеб. заведений). [8]. Худяков И.В., Левин П.П., Кузьмин В.А. Обратимая рекомбинация радикалов // Успехи химии. - 1980. - Т.49, вып. 10. - С. 1990 - 2031. [9]. Cook C.D., Kuhn D.A., Fianu P. Oxydation of hindered phenols. IY. Stable phenoxy radikals // J. Amer. Chem. Soc. - 1956. - Vol.78. - P. 2002 - 2005. [10]. Cook C.D., Nash N.G., Flanagan H.R. Oxydation of hindered phenols. III. The rearrangement of the 2, 6-di-t-butyl-4-methyl-phenoxy radical // J. Amer. Chem. Soc. - 1955. - Vol.77, N 7. - P. 1783 - 1785. [11]. Cook C.D., Woodworth R.S. Oxydation of hindered phenols. II. The 2, 4, 6-tri-t-butylphenoxy radical // J. Amer. Chem. Soc. - 1953. - Vol. 75, N 24. - P. 6322 - 6324. [12]. Haynes C.G., Turner A.H., Waters W.A. The oxydation of monohyfric phenols by alkaline ferricyanide // J. Chem. Cos. - 1956. - P. 2823 - 2831. [13]. Muller E., Ley K., Kiedaisch W. Uber ein stabiles Sauerstoffradical, das 2, 4, 6-tri-t-butyl-phenoxyl-(1). II. Weitere Herstellungs-methoden und Lebensdauer des Aroxyls // Chem. Ber. - 1954. - Jg. 87, N 10. - S.1605 - 1616. [14]. Muller E., Ley K., Kiedaisch W. Uber ein stabiles Sauerstoffradical, das 2,4,6-tri-t-butyl-phenoxyl-(1). I. Mitteil // Chem. Ber. - 1954. - Jg. 87, N 6. - S. 922 - 934. [15]. Nakagawa I., Shimanouchi T. Infrared spectroscopic study on the co-ordination bond. II. Infrared spectra of octaedral metal cyanide complexes // Spectrochimica Acta. - 1962. - Vol.18. - P.101 - 113. [16]. Sant B.R., Sant S.B. Quantitative oxidations by potassium ferricyanide // Talanta. - 1960. - Vol.3. - P.261 - 271. [17]. Scott A.I. Oxidative coupling of phenolic compounds // Quarterly Yreviews. - 1965. - Vol. 19, N 1. - P. 1 - 35. [18]. Thyagarajan, B.S. Oxidations by ferricyanide // Chem. Rev. - 1958. - Vol. 58. - P. 439 - 460.

Поступила 4 июля 1997 г.