

543.552:547.562

*Н.Л. Иванченко<sup>1</sup>, А.Н. Шкаев<sup>1</sup>, Н.В. Шкаева<sup>1</sup>, К.Г. Боголицын<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Институт экологических проблем Севера УрО РАН

Иванченко Николай Леонидович родился в 1980 г., окончил в 2003 г. Архангельский государственный технический университет, доцент кафедры теоретической и прикладной химии. Имеет 19 печатных работ в области химии и химической технологии древесины. Тел.: (8182) 21-89-48



Шкаев Андрей Николаевич родился в 1970 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, доцент кафедры теоретической и прикладной химии. Имеет 25 научных работ в области химии и химической технологии древесины. Тел.: (8182) 21-89-48



Шкаева Наталья Викторовна родилась в 1969 г., окончила в 1991 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук. Имеет 20 научных работ в области химии и химической технологии древесины. Тел.: (8182) 21-89-48



#### **ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФФЕКТОВ СОЛЬВАТАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРНОГО ЗВЕНА ЛИГНИНА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ\***

Методом циклической вольтамперометрии исследовано влияние природы растворителя на электрохимические свойства модельных соединений лигнина в смешанных водно-этанольных средах. Рассчитаны коэффициенты диффузии для гваякола, ванилина, ванилинового спирта, ацетованилона, вератрола и сиреневого альдегида в зависимости от состава растворителя. Из экспериментальных данных коэффициентов диффузии по уравнению Стокса-Эйнштейна определены радиусы сольватированных частиц. Рассчитана толщина сольватной оболочки для представленных модельных соединений лигнина в водно-этанольных средах.

*Ключевые слова:* вольтамперометрия, модельные соединения лигнина, сольватация, коэффициент диффузии, вращающийся дисковый электрод, водно-этанольная среда.

Создание новых способов комплексной химической переработки лигно-содержащих материалов, таких как модифицирование и переработка лигно-державшего сырья и продуктов деструкции лигнина с применением различных растворителей, предполагает глубокое изучение протекающих при этом химических процессов, механизм которых в значительной степени обусловлен редокс-

\* Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК от 29 апреля 2011 г. № 16.552.11.7023.

превращениями лигнина. При этом в качестве технологических растворов широко используются водно-спиртовые среды. Смешанный растворитель, выступая в качестве активного химического агента, влияет на реакционную способность лигнина, предопределяя механизм и кинетику окислительно-восстановительных взаимодействий. Поэтому изучение сольватационных эффектов в водно-спиртовых средах и влияние их на изменение реакционной способности лигнинных соединений позволит расширить теоретические представления об их физико-химических свойствах. Наиболее перспективным методом характеристики окислительно-восстановительных свойств лигнина и модельных соединений его структурного звена в смешанных растворителях является циклическая вольтамперометрия. Использование вольтамперометрии на данном этапе в химии лигнина затруднено, прежде всего, сложностью функциональной природы изучаемого объекта. Кроме того, большинство органических соединений нерастворимо либо плохо растворимо в воде и вольтамперометрическое изучение этих веществ можно проводить лишь в неводных или смешанных растворах, таких как вода–ДМФА, вода–спирт (метанол, этанол, пропанол, бутанол), к тому же обладающих делигнифицирующей способностью.

Для того чтобы раскрыть возможности того или иного физико-химического метода, в том числе и вольтамперометрии, применительно к изучению такого сложного соединения, как лигнин, прежде всего, необходимо выяснить, какие функциональные группы, связи или структурные фрагменты его полифункциональной макромолекулы способны давать отклик в условиях данного метода. Поскольку основу вольтамперометрии составляют, как известно, главным образом реакции электрохимического восстановления и окисления на платиновом и графитовом электродах, то в данном случае требуется получить информацию о реакционных центрах молекулы лигнина в таких реакциях.

Развитие теории смешанных растворов, в частности более глубокое понимание сольватации – важнейшего явления в химии неводных растворов, служит надежным ориентиром при выборе среды для проведения химических реакций, позволяет прогнозировать свойства сложных систем по их молекулярным характеристикам.

Учитывая сложное строение изучаемого объекта, для начала следует исследовать модельные соединения структурного звена лигнина, содержащие отдельные типы функциональных групп лигнина, потенциально способные к окислительно-восстановительным реакциям на твердых электродах.

Достаточная простота в конструкции аппаратуры метода вольтамперометрии и высокая точность измерения экспериментально определяемых величин, делают этот метод одним из самых надежных и точных для определения коэффициентов диффузии различных частиц в растворах. Такими частицами в кислой среде являются молекулы модельных соединений структурного звена лигнина. На основании полученных значений коэффициентов диффузии можно оценить объем сольватированных частиц и толщину сольватной оболочки в различных растворителях. Эти данные могут дать полезную информацию для более полного представления о механизме и кинетике процессов, протекающих в смешанных растворителях.

В связи с вышесказанным, приоритетной задачей наших исследований является изучение характеристики влияния сольватационных эффектов на реакционную способность модельных соединений структурного звена лигнина в редокс-превращениях в кислых водно-этанольных средах с применением метода вольтамперометрии на платиновом электроде. Для этого необходимо определить характе-

ристические параметры эффектов сольватации (коэффициент диффузии, радиус сольватированной молекулы) в водно-этанольной среде во всем диапазоне состава смешанного растворителя вода-этанол (0% об.–90% об.).

Коэффициенты диффузии определяли по уравнению предельного тока для вращающегося дискового электрода:

$$I_{пред} = 0,62 n A F c_0 D^{2/3} \nu_k^{-1/6} \omega^{1/2}, \quad (1)$$

где  $A$  – площадь вращающегося дискового электрода,  $см^2$ ;  
 $c_0$  – концентрация субстрата в объеме раствора,  $моль/см^3$ ;  
 $n$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;  
 $D$  – коэффициент диффузии,  $см^2/с$ ;  
 $\nu_k$  – кинематическая вязкость,  $см^2/с$ ;  
 $\omega$  – угловая скорость вращения,  $рад/с$ ;  
 $F$  – постоянная Фарадея,  $F = 96485$  Кл·моль $^{-1}$ .

Использование стационарного режима в вольтамперометрии позволяет графически определять из вольтамперной кривой число электронов, участвующих в электрохимической реакции на электроде. Методика определения описана ранее [2]. Анализ анодных волн окисления полученных вольтамперограмм для определения числа электронов, участвующих в электроокислении исследуемых соединений на платиновом электроде, позволил установить, что количество электронов равно двум (рис. 1).

Предельный ток определяли непосредственно из вольтамперной кривой для каждой скорости вращения электрода, а кинематическую вязкость раствора принимали равной вязкости смешанного растворителя по справочным данным.

При соблюдении одинаковых условий эксперимента, в частности постоянной концентрации, предельный ток будет зависеть только от скорости вращения электрода. Согласно уравнению (1) должна наблюдаться линейная зависимость между значениями  $I_{пред}$  и  $\omega^{1/2}$ , при этом значения коэффициентов диффузии не должны зависеть от скорости вращения электрода.

По полученным из вольтамперограмм экспериментальным значениям предельных токов окисления для исследуемых соединений по уравнению (1) рассчитаны коэффициенты диффузии в зависимости от концентрации этанола в растворе при электрохимическом окислении на вращающемся платиновом электроде. Установлено, что наблюдаются две тенденции изменения данных зависимостей (рис. 2). Для гваякола и вератрола зависимость коэффициентов диффузии от состава растворителя проходит через минимальное значение при 60% об. этанола. Для остальных исследованных соединений, за исключением сиреневого альдегида, данная зависимость проходит через минимум в области концентрации 20% об. этанола.

Данный характер изменения зависимости коэффициентов диффузии от состава растворителя объясняется перестройкой сольватной оболочки, которая происходит при переходе от водных растворов к спиртовым растворам и возможностью внедрения образующихся в растворе ассоциатов в сольватную оболочку молекулы модельных соединений структурного звена лигнина.

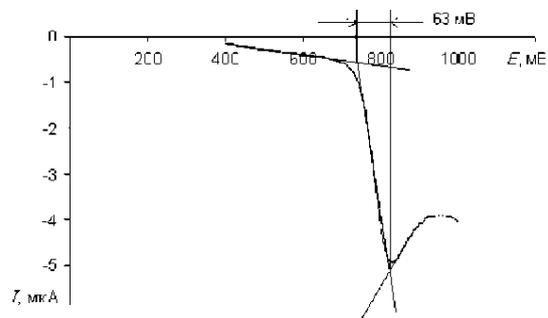


Рис. 1. Определение числа электронов, участвующих в электродной реакции, на примере вольтамперограммы гваякола (стационарный Pt-электрод, скорость развертки потенциала 100 мВ/с) в кислой среде по методу Штакельберга

В классической теории диффузии коэффициент диффузии  $D$  определяется уравнением Стокса–Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta}, \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана, Дж/К;

$T$  – температура, К;

$r$  – радиус молекулы, м;

$\eta$  – динамическая вязкость раствора, Па·с.

С некоторыми допущениями его можно применить как для расчета радиуса сольватированных молекул по экспериментальным значениям коэффициентов диффузии, так и для расчета теоретических коэффициентов диффузии несольватированных молекул модельных соединений лигнина, исходя из их геометрических размеров или из допущения, что молекула представляет собой жестко-упругую сферу (табл.).

Следует отметить, что полученные экспериментальные значения радиусов сольватированных частиц являются усредненными величинами и отражают тенденцию изменения величины сольватной оболочки от состава смешанного растворителя вода–этанол.

Так как радиус частицы обратно пропорционален коэффициенту диффузии, то, соответственно, тенденция изменения толщины сольватной оболочки будет обратной. Поэтому изменение радиуса сольватированных частиц также объясняется перестройкой сольватной оболочки на основании теории преимущественной сольватации, согласно которой в сольватной оболочке возможно присутствие водно-спиртовых ассоциатов, структура и состав которых зависят от концентрации смешанного растворителя, а также от природы и структуры растворенного вещества.

**Экспериментальные значения коэффициентов диффузии  $D \pm 0,03 \cdot 10^{-10}$  (м<sup>2</sup>/с) и радиусов сольватированных частиц  $r \pm 0,03$  (нм) модельных соединений структурного звена лигнина в смешанном растворителе вода–этанол**

Конц. этанола, % об.	Гваякол		Ванилин		Ванилиновый спирт		Ацетованилон		Вератрол		Сиреневый альдегид	
	$D \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$r$ , нм	$D \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$r$ , нм	$D \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$r$ , нм	$D \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$r$ , нм	$D \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$r$ , нм	$D \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$r$ , нм
0	3,20	0,77	1,99	1,23	1,22	1,99	0,36	1,59	–	–	–	–
10	2,97	0,60	1,80	0,99	0,57	3,13	1,16	1,55	4,76	0,39	4,20	0,44
20	2,56	0,51	0,90	1,45	0,52	2,52	0,72	1,81	3,60	0,44	3,08	0,50
30	2,17	0,50	0,82	1,32	0,52	2,06	0,74	1,45	3,47	0,40	3,40	0,41
40	2,34	0,42	0,98	1,00	0,73	1,34	0,75	1,31	3,13	0,44	3,06	0,45
50	1,68	0,56	1,37	0,68	0,96	0,97	0,78	1,20	2,74	0,52	3,19	0,45
60	1,35	0,70	1,09	0,87	1,15	0,82	0,93	1,01	1,76	0,90	3,20	0,50
70	1,72	0,59	1,30	0,78	1,06	0,95	0,82	1,23	2,82	0,66	3,70	0,50
80	2,34	0,49	–	–	1,23	0,94	0,86	1,34	2,57	0,87	4,48	0,50
90	3,30	0,44	–	–	1,41	1,03	1,08	1,34	1,94	1,51	4,37	0,67

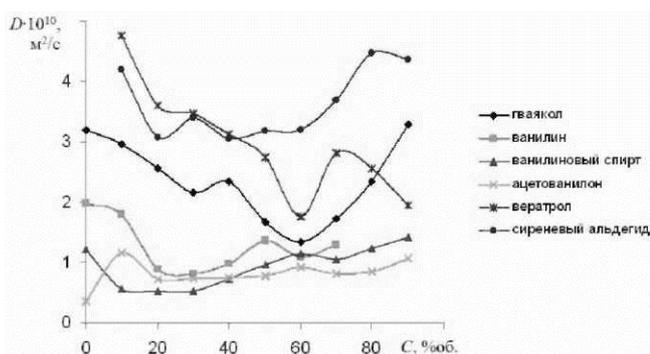


Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии модельных соединений структурного звена лигнина от содержания в растворе этилового спирта

Достаточно большой размер сольватированных частиц заставляет несколько критически оценивать полученные значения, тем не менее, в некоторых работах рассматривались дискретные системы, содержащие 200-300 молекул растворителя (метод Монте-Карло с атом-атомными потенциалами). Такие большие кластеры пригодны для описания как специфического, так и неспецифического взаимодействия растворенного соединения с растворителем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боголицын К.Г.* Исследование влияния состава растворителя на окисление ванилина и гваякола на платиновом электроде / К.Г. Боголицын, Н.Л. Иванченко, Е.Ф. Потапова, А.Н. Шкаев // Химия растительного сырья, 2006. № 1 (36). С. 11-14.

2. *Иванченко Н.Л.* Изучение сольватации гваякола в водно-этанольных средах методом вольтамперометрии / Н.Л. Иванченко, К.Г. Боголицын, А.Н. Шкаев, Е.Ф. Потапова // Изв. вузов, Лесн. журнал, 2007. № 2. С. 118-123.

Поступила 20.10.11

*N.L. Ivanchenko<sup>1</sup>, A.N. Shkayev<sup>1</sup>, N.V. Shkayeva<sup>1</sup>, K.G. Bogolitsyn<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

<sup>2</sup> Ural Division of RAS, Institute of ecological problems of the North

#### **Comparison characteristics of solvation effects of structural lignine link model compounds in water-ethanol medium**

Effect of solvent nature on electrochemical properties of lignine model links has been studied by the means of cyclic voltamperometry in assorted water-ethanol mediums. Diffusion coefficients for guaiacol, vanillin, vanillin spirit, acetovanilon, veratrol and lilac-colored aldehyde in various solvents are computed. Using the Stokes-Einstein equation, radiuses of solvated particles and capsules thickness are evaluated.

*Key words:* voltamperometry, lignine model bonds, solvation, coefficient of diffusion, rotating disc electrode, water-ethanol medium.