

УДК 544.362:544.353.2

М.В. Панфилова¹, Д.С. Косяков¹, Н.С. Горбова^{1,2}, К.Г. Боголицын^{1,2}¹ Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова² Институт экологических проблем Севера УрО РАН

Панфилова Марина Викторовна родилась в 1989 г., окончила в 2011 г. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, стажер-исследователь кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. E-mail: m.panfilova@narfu.ru



Косяков Дмитрий Сергеевич родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет около 100 печатных работ в области химии лигнина и физикохимии неводных растворов. E-mail: kosyakov@mail.ru



Горбова Наталья Сергеевна родилась в 1976 г., окончила в 1998 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, ученый секретарь ИЭПС. Имеет более 50 печатных работ в области химии растворов лигнина. Тел.: (8182) 21-89-48



КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОСТИ СИРИНГИЛЬНЫХ ФЕНОЛОВ В СМЕСЯХ ВОДЫ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И ВД-ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ*

Методом потенциометрического и спектрофотометрического титрования определены константы кислотности некоторых модельных соединений лигнина сирингильного ряда в смесях воды с ДМСО и ДМФА. Изучено влияние п-заместителей и растворителя на протолитические свойства родственных лигнину фенолов.

Ключевые слова: смешанный растворитель, диметилсульфоксид, М,ЈС-диметилформамид, модельные соединения лигнина сирингильного ряда, константа кислотной ионизации.

Основной группой, определяющей кислотно-основные свойства и реакционную способность лигнинных соединений, является фенольная гидроксильная группа. Известно, что один из эффективных способов влияния на протолитические свойства фенолов - изменение состава растворителя, например использование смесей воды с апротонными растворителями [7]. К важным апротонным растворителям лигнина и родственных ему соединений относятся диметилсульфоксид (ДМСО), К,1М-диметилформамид (ДМФА) и их смеси с водой. В связи с этим несомненно актуально изучение протолитических свойств лигнинов и родственных фенолов в данных средах. К настоящему времени константы кислотности (pK_a) гваяцильных фенолов в ДМСО, ДМФА и их бинарных смесях с водой определены.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00809-а) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Госконтракт № П995 от 27.05.2010). При выполнении работ использовалось оборудование ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета.

ны [3, 4], однако данные по pK_a синрингильных структур приводятся различными авторами только для водных растворов [8, 9]. Цель данной работы – определение констант кислотной ионизации ряда синрингильных фенолов, моделирующих структурные фрагменты макромолекулы лигнина в системах вода – ДМСО и вода – ДМФА, а также изучение влияния растворителя и структуры фенола на протолитические свойства.

В качестве объектов исследования нами выбраны 2,6-диметоксифенол (синрингол) и его *n*-производные: 4-метил-2,6-диметоксифенол, 4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид (сиреневый альдегид), 4-гидрокси-3,5-диметоксибензойная кислота (сиреневая кислота), 3-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)проп-2-еновая кислота (синаповая кислота), 4-гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон (ацетосинрингон). Эти фенольные соединения использовали без дополнительной очистки в виде препаратов производства «Sigma-Aldrich» и «Fluka» с чистотой 98–99%.

Для определения pK_a использовали потенциометрическое и спектрофотометрическое титрование растворов модельных соединений концентрацией от 10^{-2} до 10^{-4} моль/л в растворителе гидроксиде тетраэтиламмония [5]. Определение проводили в стеклянной термостатированной при температуре $(25 \pm 0,1^\circ\text{C})$ ячейке и постоянном барботировании аргоном. Запись УФ-спектров осуществляли на спектрофотометре Specord-200 PC («Analytik Jena», Германия) в кварцевых односантиметровых кюветах. Спектр записывали в диапазоне длин волн от 250 до 350 нм со скоростью 5 нм/с. Для измерения pH использовали прецизионный иономер «Эксперт 001-1.-0.1» (ООО «Эконикс-Эксперт», г. Москва) с комбинированным стеклянным электродом ЭСК 10301/7, заполненным 3 М раствором KCl. Потенциометрическое титрование осуществляли с помощью автоматического титратора АТП-02 (ЗАО «Аквилон», г. Москва). Титрант добавляли автоматически, порциями по 50 мкл, вблизи точки эквивалентности по 10 мкл. Правильность калибровки титратора и иономера контролировали ежедневно.

Проанализировав кривую потенциометрического титрования, определяли точку эквивалентности расчетным методом. Для этого находили эквивалентный объем в точке эквивалентности, который соответствует максимуму на кривой первой производной. Константы кислотности фенольной гидроксильной группы определяли по формуле

$$pK_a = p a_{H^+} + \frac{V_э - V}{V}, \quad (1)$$

где $p a_{H^+}$ – значение показателя активности протонов в данной среде;

$V_э$ – объем титранта в точке эквивалентности, мл;

V – объем добавленного титранта, мл.

Значение константы модельных соединений, определенной методом спектрофотометрического титрования рассчитывали по следующему уравнению:

$$pK_a = p a_{H^+} + \frac{D_{ш} - D}{D - D_{к}}, \quad (2)$$

где D – оптическая плотность раствора при данной величине $p a_{H^+}$;

$D_{ш}$ – оптическая плотность раствора при $p a_{H^+}$, соответствующем полной ионизации фенольного гидроксила;

$D_{к}$ – оптическая плотность раствора при pH, соответствующем отсутствию ионизации фенольного гидроксила.

Оптические плотности измеряли при аналитической длине волны, соответствующей максимуму поглощения фенолят-аниона.

Показатель активности протонов $p_{a_{H^+}}$ рассчитывали, добавляя к полученному инструментальному значению pH (показания иономера, откалиброванного по водным стандартам) поправку δ , учитывающую межфазный потенциал на границе водного и неводного растворов, а также энергию переноса протона из воды в данный растворитель [1, 2]:

$$p_{a_{H^+}} = pH - \delta.$$

Полученные результаты констант кислотности сирингильных фенолов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения констант кислотности сирингильных фенолов в смесях воды при температуре 25°C

Соединение	Содержание фенола, % (масс.)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Диметилсульфоксид											
сирингол	10,15	10,32	10,66	10,97	11,40	11,76	12,18	13,56	14,09	15,72	17,54
4-метил-2,6-диметоксифенол	10,48	10,78	11,00	11,34	11,65	12,08	12,75	13,44	14,77	16,25	18,38
сиреневый альдегид	7,39	7,44	7,58	7,71	7,92	8,24	8,53	9,08	9,82	10,97	12,06
ацетосирингон	7,90	7,88	8,05	8,21	8,55	8,86	9,22	9,83	10,63	11,73	13,48
сиреневая кислота ($OH_{фен}$)	9,29	9,55	9,75	10,12	10,53	10,96	11,54	12,32	13,49	14,89	17,17
синаповая кислота ($OH_{фен}$)	9,34	9,41	9,63	9,93	10,31	10,74	11,20	11,97	12,96	14,16	16,24
N,N-диметилформамид											
сирингол	10,15	10,43	10,78	10,89	11,38	11,78	12,31	12,98	14,04	15,83	18,75
4-метил-2,6-диметоксифенол	10,48	10,78	11,16	11,49	11,81	12,39	12,89	13,60	14,70	15,97	18,31
сиреневый альдегид	7,39	7,38	7,62	7,74	8,06	8,21	8,52	9,16	10,09	11,37	12,04
ацетосирингон	7,90	7,91	8,10	8,30	8,58	8,85	9,22	9,85	10,92	12,24	13,92
сиреневая кислота ($OH_{фен}$)	9,27	9,64	9,96	10,20	10,53	10,74	11,06	11,99	13,45	15,22	18,11
синаповая кислота ($OH_{фен}$)	9,35	9,58	9,77	10,02	10,31	10,49	10,79	11,65	12,89	14,65	16,00

Как показывают результаты статистической обработки экспериментальных данных, погрешность определения констант кислотности не превышает 0,05 ед. pK_a и, как правило, составляет 0,01–0,02 ед. pK_a . Константы кислотности всех исследованных соединений возрастают с увеличением содержания органического растворителя.

Сравнивая полученные значения констант кислотности фенольных гидроксильных групп модельных соединений сирингильного ряда со значениями констант кислотности гваяцильного ряда [3], можно сделать вывод, что *o*-метоксильная группа оказывает незначительное влияние на pK_a , что может быть связано с разно-

направленным действием ее индуктивного эффекта и *орто*-эффекта.

Влияние растворителя на кислотность фенольных соединений тесно связано со свойствами *n*-заместителей. Наиболее сильно от состава растворителя зависит константа ионизации соединений с неполярными заместителями в *n*-положении к фенольной гидроксильной группе (сирингол, 4-метил-2,3-диметоксифенол), а наименее подвержены эффектам среды кислые фенолы с электроноакцепторными заместителями (сиреневый альдегид, ацетосирингон). Зависимость констант кислотности от мольной доли органического растворителя близка к линейной и ее можно описать уравнением

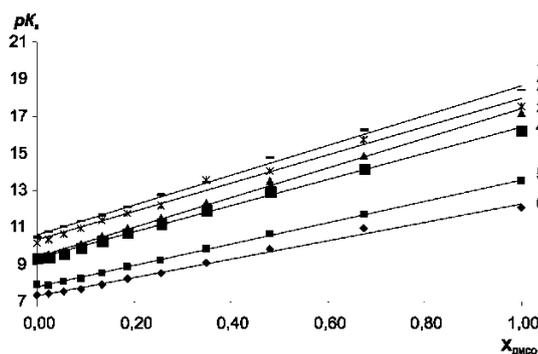


Рис. 1. Зависимость констант кислотной ионизации сирингильных фенолов от мольной доли органического растворителя в системе вода – ДМСО при 25°C: 1 – 4-метил-2,6-диметоксифенол; 2 – сирингол; 3 – сиреневая кислота; 4 – синаповая кислота; 5 – ацетосирингон; 6 – сиреневый альдегид

$$pK_a = pK_a^w + kx, \quad (3)$$

где pK_a^w – значение pK_a в водной среде;

x – мольная доля апротонного растворителя в бинарной смеси;

k – угловой коэффициент.

Полученные константы уравнения (3) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Эмпирические константы уравнения (3) зависимости pK_a гваяцильных соединений в водно-органических смесях от мольной доли апротонного растворителя

Соединение	Вода – ДМСО			Вода – ДМФА		
	pK_a^w	k	r^2	pK_a^w	k	r^2
сирингол	10,61	8,05	0,996	10,77	7,66	0,995
4-метил-2,6-диметоксифенол	10,45	8,35	0,999	10,40	8,92	0,999
сиреневый альдегид	7,30	5,11	0,996	7,29	5,27	0,985
ацетосирингон	7,75	5,94	0,999	7,68	6,44	0,996
сиреневая кислота ($OH_{\text{фен}}$)	9,39	8,22	0,999	9,16	8,90	0,989
синаповая кислота ($OH_{\text{фен}}$)	9,32	7,29	0,999	9,25	7,19	0,990

Примечание. r – коэффициент корреляции.

Значения угловых коэффициентов в прямых возрастают с ростом содержания в смешанном растворителе органической составляющей, что свидетельствует о дифференцирующем действии его на силу кислот.

Механизм дифференцирующего действия заключается в стабилизации за счет ион-дипольных взаимодействий в диполярных апротонных растворителях анионов с наибольшей степенью делокализации заряда [6]. Данный вывод, наряду

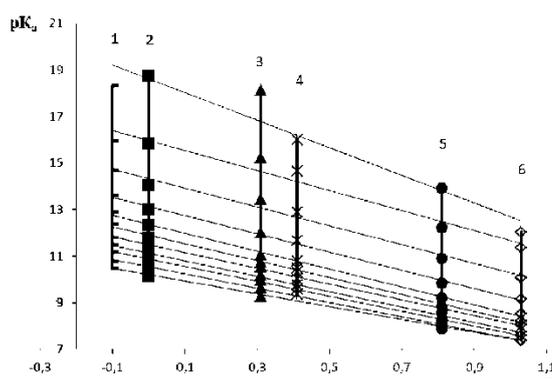


Рис. 2. Зависимость констант кислотной ионизации сирингильных фенолов в смесях воды с ДМФА от σ -констант *para*-заместителей (графики расположены в порядке возрастания содержания ДМФА от 0 до 100% снизу вверх; обозначения приведены на рис. 1)

с данными табл. 2, подтверждается наблюдаемой для всех составов растворителя четкой взаимосвязью констант кислотности с гамметовскими σ -константами заместителей в *para*-положении по отношению к фенольной гидроксильной группе. Эта взаимосвязь выражается уравнением Гаммета:

$$pK_a = pK_a^0 - \rho\sigma, \quad (4)$$

где pK_a^0 – константа диссоциации сирингола в данном растворителе.

Константы уравнения Гаммета (4), полученные для каждого состава растворителя при обработке данных по шести исследованным соединениям, представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Константы уравнения (4) зависимости pK_a гваяцильных соединений в водно-органических смесях от σ -констант заместителей

Содержание растворителя, % (масс.)	ДМСО			ДМФА		
	pK_a^0	ρ	r^2	pK_a^0	ρ	r^2
0	10,22	2,74	0,989	10,21	2,74	0,988
10	10,45	2,98	0,991	10,54	3,05	0,986
20	10,71	3,09	0,993	10,88	3,20	0,991
30	11,06	3,29	0,991	11,12	3,28	0,986
40	11,45	3,40	0,989	11,49	3,37	0,992
50	11,87	3,49	0,985	11,91	3,66	0,996
60	12,44	3,74	0,981	12,37	3,82	0,997
70	13,40	4,16	0,981	13,14	3,91	0,996
80	14,43	4,39	0,975	14,34	4,05	0,982
90	15,93	4,81	0,982	15,97	4,29	0,956
100	18,07	5,51	0,958	18,61	5,51	0,923

Дифференцирующее действие растворителя на силу кислот можно охарактеризовать также с помощью зависимостей pK_a в растворителе от pK_a в воде. Данные зависимости имеют линейный характер. Значения полученных коэффициентов приведены в табл. 4.

О дифференцировании силы кислот свидетельствует коэффициент a , значение которого превышает единицу.

Сравнивая поведение гваяцильных и сирингильных фенолов, можно сделать вывод о близости их протолитических свойств и незначительном влиянии *орто*-метоксиальной группы на константу кислотности. За счет дифференцирующего действия апротонных растворителей различия между производными гваякола и 2,6-диметоксифенола при переходе от воды к чистому ДМСО или ДМФА возрастают.

Таблица 4

Константы уравнений зависимости pK_a модельных соединений
в водно-органических смесях от pK_a в воде вида $pK_a^s = a \cdot pK_a^w - b$

Содержание растворителя, % (масс.)	ДМСО			ДМФА		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> ²	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> ²
10	1,08	0,61	0,996	1,11	0,83	0,997
20	1,12	0,77	0,998	1,16	1,01	0,995
30	1,20	1,16	0,996	1,20	1,09	0,993
40	1,24	1,17	0,994	1,22	1,03	0,995
50	1,27	1,10	0,992	1,32	1,63	0,992
60	1,36	1,47	0,988	1,38	1,76	0,988
70	1,51	2,02	0,982	1,42	1,32	0,992
80	1,60	1,91	0,981	1,47	0,65	0,980
90	1,74	1,91	0,981	1,56	0,04	0,960
100	2,00	2,38	0,960	2,11	2,95	0,891

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Выш. шк., 1981. 152 с.
2. Бейтс Р. Определение pH / пер. с англ. Л.: Химия, 1968. 400 с.
3. Боголицын К.Г., Горбова Н.С., Косяков Д.С. Кислотно-основные свойства родственных лигнину фенолов в системе вода-апротонный растворитель // Журн. физ. химии, 2003. Т. 77. № 4. С. 667-671.
4. Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Горбова Н.С. Термодинамические параметры кислотной ионизации фенолов гваяцилового ряда в системе вода - диметилсульфоксид // Журн. физ. химии, 2003. Т. 77. № 11. С. 1937-1939.
5. Горбова Н.С., Боголицын К.Г., Косяков Д.С. Разработка потенциометрического метода для определения констант ионизации модельных соединений лигнина в ДМСО и его смесях с водой // Лесн. журн. 2000. № 4. С. 111-116. (Изв. высш. учеб. заведений).
6. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд-во Харьков. нац. ун-та, 2004. 326 с.
7. Физическая химия лигнина: монография / под. ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. Архангельск: Изд-во Арх. гос. техн. ун-та, 2009. 489 с.
8. C.G. Nordstrom, J.J. Lindberg, L.J. Karumaa Thermodynamic ionization constants of some ortho-substituted Guaiacol Derivatives // Suomen. Kem. 1963. В. 36. N 5-6. S. 105-109.
9. Ragnar M., Lindgren C.T., Nilvebrant N.-O. pK_a -values of guaiacyl and syringyl phenols related to lignin // Journal of Wood Chemistry and Technology. ^2000. Vol. 20. N 3. P. 277-305.

Поступила 20.10.11

M.V. Panfilova¹, D.S. Kosyakov¹, N.S. Gorbova^{1,2}, K.G. Bogolitsyn^{1,2}

¹ Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

² Ural Division of RAS, Institute of ecological problems of the North

Acidity constants of syringil phenols in admixtures of water with dimethyl sulfoxide and N,N dimethyl formamide

Acidity constants of certain model lignine associations of syringil set chain in admixtures of water with DMSO and DMFA determined by means of electrometric and spectrographic titration.. Influence of n-substituents and solvent on protolytic properties of lignine related forms has been investigated.

Key words: mixed solvent, dimethyl sulfoxide, N,N dimethyl formamide, model lignine associations of syringil set chain, acid ionization constant.