

УДК 630*813.11

Ю.Г. Хабаров, Л.В. Герасимова

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.
4. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАДИКАЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ
ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В УСЛОВИЯХ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ОКИСЛЕНИЯ**

Показано, что наиболее активными в реакции окислительного радикального сочетания являются фенолы, в структуре которых имеются сильные электронодонорные группы; фенолы с электрооакцепторными группами в реакцию вступают с трудом.

лигнин, модификация, фенольные соединения, окислительное радикальное сочетание, одноэлектронное окисление.

Данная статья – продолжение работы по изучению модификации технических лигнинов с помощью радикального окислительного сочетания. Ранее* нами с помощью потенциометрического титрования было исследовано поведение фенольных соединений в условиях реакции сочетания и показано, что характер кривых титрования изменяется в зависимости от строения фенола. Исследование свойств продуктов радикального окислительного сочетания является предметом настоящей статьи.

Методическая часть

Продукты радикального окислительного сочетания были синтезированы из фенола, гваякола, *o*-нитрофенола. Окислителем служил водный раствор феррицианида калия (ФЦК).

При получении образцов использовали быстрое и медленное окисление. Навески веществ (1г фенола и 2 г гидроксида натрия) растворяли в 70 мл дистиллированной воды, перемешивали на магнитной мешалке и далее при быстром окислении в щелочной раствор фенольного соединения добавляли раствор феррицианида калия (9 г ФЦК в 40 мл дистиллированной

* Хабаров Ю.Г., Герасимова Л.В. Модификация лигнинов путем окислительного радикального сочетания. 3. Поведение фенольных соединений в условиях потенциометрического титрования феррицианидом калия //Лесн. журн. – 2000. – № 1. – С. 110–115. – (Изв. высш. учеб. заведений).

воды), перемешивали и сразу же подкисляли кислотой; при медленном окислении в щелочной раствор фенольного соединения дробно в течение 2 ч вводили раствор ФЦК, а затем подкисляли 5 н. серной кислотой до pH 2 ... 3. Расход окислителя для всех фенолов был постоянным (3 моля на 1 моль фенольного соединения). Он был выбран по данным потенциометрического титрования гваякола.

При подкислении реакционной среды образования осадка не наблюдалось, поэтому для выделения продукта реакции добавляли хлороформ; осадок отделяли фильтрованием и промывали его 0,5 %-й серной кислотой. После этого реакционную смесь вместе с промывной водой трижды экстрагировали хлороформом. Экстракты объединяли, промывали водой, сушили безводным Na₂SO₄ и упаривали. Осадки сушили на воздухе до постоянной массы. В результате этого были получены два продукта – растворимый и нерастворимый.

Результаты исследований

Для характеристики свойств полученных продуктов использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию и УФ-спектроскопию. Растворителем служил диметилформамид с добавкой 5 % ледяной уксусной кислоты и 1 % хлорида лития.

При окислении фенола (быстром и медленном) выход нерастворимого продукта составил 34 ... 37 %. Общий выход продуктов быстрого и медленного окисления для фенола составил 39 ... 43 %, что, по-видимому, связано с их неполным извлечением хлороформом. Максимальный выход (71 %) нерастворимого продукта из гваякола отмечен при медленном окислении, 24 % – при быстром. Общий выход продуктов при быстром и медленном окислении гваякола составил 76 ... 83 %.

Из *o*-нитрофенола вообще не удалось получить нерастворимый продукт. Примерно одинаков выход растворимых продуктов быстрого и медленного окисления *o*-нитрофенола.

Важной характеристикой полученных продуктов является молекулярная масса. Для ее оценки были записаны хроматограммы (рис. 1–3) растворов как фенолов, так и продуктов их окисления. Время выхода максимумов на хроматограммах приведено в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика продуктов окисления фенольных соединений

Образец	Выход продукта, %	Время выхода максимума на хроматограмме, с
Фенол	-	947
Фенол-полимер:		
а) осадок	<u>34</u>	<u>842</u>
	37	820
б) экстракт	<u>5</u>	<u>900</u>
	6	967

Гваякол	-	967
Гваякол-полимер:		
а) осадок	$\frac{24}{71}$	$\frac{786}{693}$
б) экстракт	$\frac{52}{12}$	$\frac{778}{855}$
<i>o</i> -Нитрофенол	-	956
<i>o</i> -Нитрофенол-полимер (экстракт)	$\frac{73}{67}$	$\frac{949}{952}$

Примечания. 1. В числителе приведены данные для быстрого способа обработки, в знаменателе – для медленного. 2. Фенол, гваякол и *o*-нитрофенол здесь и далее, в табл. 2, не подвергали обработке.

Из представленных на рис. 1 хроматограмм фенола и продуктов его быстрого и медленного окисления видно, что растворимые и нерастворимые продукты выходят значительно раньше, чем фенол. Время выхода максимума на хроматограммах у нерастворимых продуктов меньше, чем у растворимых. Таким образом, в условиях реакции фенола с ФЦК происходит значительное усложнение молекул за счет увеличения их размеров. На качественном уровне можно утверждать, что молекулы нерастворимых продуктов имеют большие размеры, чем у растворимых. Эти данные не согласуются с характером кривых потенциометрического титрования фенола, который при титровании ведет себя как *o*-нитрофенола.

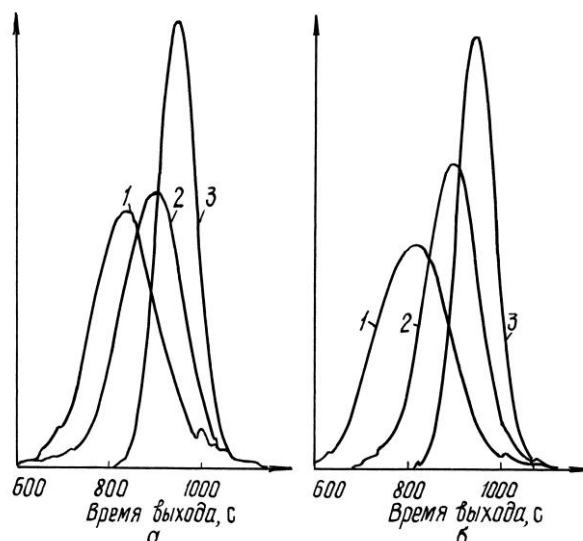


Рис. 1. Хроматограммы фенола (3), нерастворимого (1) и растворимого (2) продуктов: а – быстрое окисление, б – медленное окисление

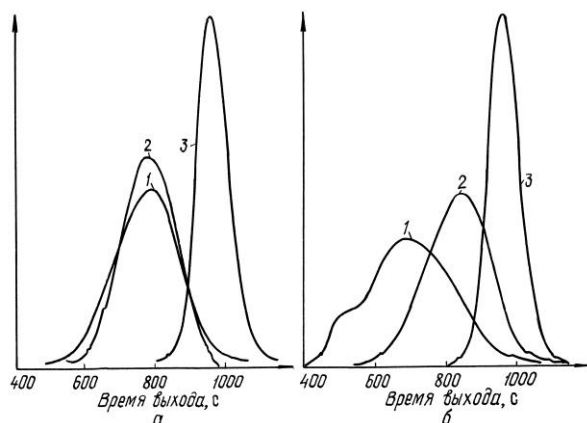


Рис. 2. Хроматограммы гваякола (3), нерастворимого (1) и растворимого (2) продуктов: а – быстрое окисление, б – медленное окисление

Особенно большие изменения отмечены на хроматограммах продуктов быстрого и медленного окисления гваякола (рис. 2). Из рис. 2 видно, что наибольшие размеры имеют молекулы нерастворимых продуктов медленного окисления гваякола. Как и у продуктов окисления фенола, размеры макромолекул у нерастворимых продуктов окисления гваякола больше, чем у растворимых. Результаты хроматографии хорошо согласуются с данными потенциометрических исследований.

Хроматограммы *o*-нитрофенола и продуктов его быстрого и медленного окисления (рис. 3) объясняют характер кривых потенциометрического титрования. Все три хроматограммы практически полностью совпали, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия *o*-нитрофенола и ФЦК в изучаемых условиях реакции. О характере продуктов реакции можно судить и по спектрам поглощения. Для того, чтобы можно было оценить изменения в дифференциальных спектрах на количественном уровне, спектры были приведены к одной концентрации и результаты расчетов сведены в табл. 2.

Спектры поглощения *o*-нитрофенола и продуктов его быстрого и медленного окисления практически одинаковы, что хорошо согласуется с хроматографическими и потенциометрическими исследованиями. Как соединение с сильной электроакцепторной группой, *o*-нитрофенол практически не взаимодействует с ФЦК в условиях реакции.

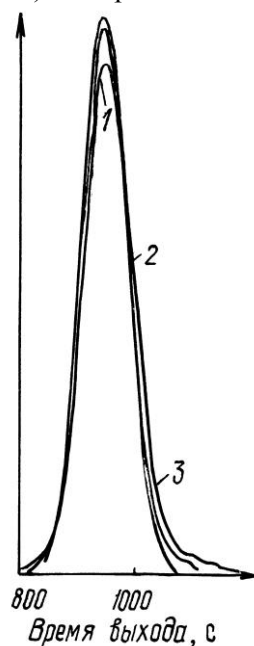


Рис. 3. Хроматограммы *o*-нитрофенола (3), нерастворимого (1) и растворимого (2) продуктов медленного окисления *o*-нитрофенола

Таблица 2

Характеристика дифференциальных УФ-спектров

Образец	Полосы поглощения							
	1		2		3		4	
	λ_{\max}	ΔD_i	λ_{\max}	ΔD_i	λ_{\max}	ΔD_i	λ_{\max}	ΔD_i
Фенол	235	2,324	290	0,710	-	-	-	-
Фенол-полимер (осадок)	<u>235</u>	<u>0,217</u>	<u>300</u>	<u>0,156</u>	<u>280</u>	<u>0,142</u>	-	-
	245	0,032	265	0,035	295	0,227	305	0,027
Гваякол	240	1,497	290	0,732				
Гваякол-полимер:								
а) осадок	<u>220</u>	<u>0,196</u>	<u>240</u>	<u>0,063</u>	<u>275</u>	<u>0,029</u>	<u>315</u>	<u>0,046</u>
	215	0,020	250	0,009	275	0,016	310	0,012
б) экстракт	220	0,199	245	0,085	270	0,037	315	0,057
	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>o</i> -Нитрофенол	230	0,863	305	0,001	-	-	-	-
<i>o</i> -Нитрофенол-полимер (экстракт)	<u>225</u>	<u>1,003</u>	<u>305</u>	<u>0,052</u>	-	-	-	-
	225	1,003	305	0,052	-	-	-	-

На дифференциальных спектрах продуктов окисления фенола и гваякола отмечены очень большие изменения. По сравнению с исходными спектрами обнаружено некоторое смещение полос поглощения. На дифференциальных спектрах продуктов окисления появляются новые полосы поглощения. Интенсивность полос поглощения значительно снижена у продуктов медленного окисления. Спектры продуктов реакции теряют свою индивидуальность, что характерно для лигнинов, как нерегулярных полимеров фенольной природы. Уменьшение интенсивности полос поглощения на дифференциальных спектрах указывает на активное образование эфирных связей за счет свободных фенольных гидроксиллов.

Таким образом, исследования продуктов медленного (первая группа) и быстрого (вторая группа) окисления фенольных соединений показали следующее:

при одноэлектронном окислении фенольных соединений первой группы происходит значительное усложнение молекул с образованием полимерных продуктов;

соединения второй группы, содержащие сильные электроноакцепторные группы, практически не окисляются ФКЦ в исследованных условиях;

фенол хорошо окисляется ФКЦ, реакция сопровождается образованием полимерных продуктов за счет простых эфирных связей, что отмечено на дифференциальных УФ-спектрах.

Архангельский государственный технический университет

Поступила 22.09.99

Yu.G. Khabarov, L.V. Gerasimova

Lignin Modification through Oxidative Radical Combination.

4. Oxidative Radical Combination of Phenol Compounds in the Conditions of One-electron Oxidation

Phenols are shown to be the most active in the reaction of the oxidative radical combination, their structure having strong electron-donor groups. Phenols with electron-seeking groups hardly react.
