

УДК 547.562

*А.М. Айзеништадт, М.В. Богданов, К.Г. Боголицын,  
А.А. Абросимова*

## К ВОПРОСУ ОБ ЭФФЕКТИВНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ РОДСТВЕННЫХ ЛИГНИНУ ФЕНОЛОВ

Методом оксредметрии определены кинетические характеристики процесса окисления гидрохинона, которые позволили рассчитать его эффективный потенциал  $E'_0$ . Установлено, что значение  $E'_0$  хорошо согласуется со справочной величиной стандартного окислительного потенциала  $E^0$  оксред-системы хинон–гидрохинон.

*Ключевые слова:* эффективный потенциал, гидрохинон, кинетика.

Наши исследования на протяжении последних десятилетий [1–4, 7, 14, 18] позволили установить основной физико-химический параметр редокс-состояния лигнина – «эффективный потенциал»  $E'_0$ , значения которого являются функцией состояния органического субстрата и критерием его реакционной способности в реакциях окисления-восстановления. Этот вывод сделан на основе изучения реакционной способности модельных соединений структурного звена лигнина. Однако значения  $E'_0$ , определенные для различных препаратов лигнина, показали, что эффективный потенциал – интегральный параметр, который зависит не только от функциональной природы полимера, но и от породы древесины, способа выделения препарата и его макромолекулярных свойств [16, 17].

Вместе с тем, несмотря на отмечаемую высокую корреляцию данного параметра для модельных соединений структурного звена лигнина с величиной их потенциала полуволны [4, 13], до настоящего времени не снят вопрос о возможном термодинамическом соответствии  $E'_0$  величине стандартного окислительно-восстановительного (окс-ред; *ox-red*) потенциала  $E^0$  родственных лигнину фенолов. Поэтому задачами данных исследований являлись:

выбор органического соединения фенольного ряда, значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала  $E^0$  которого известно;

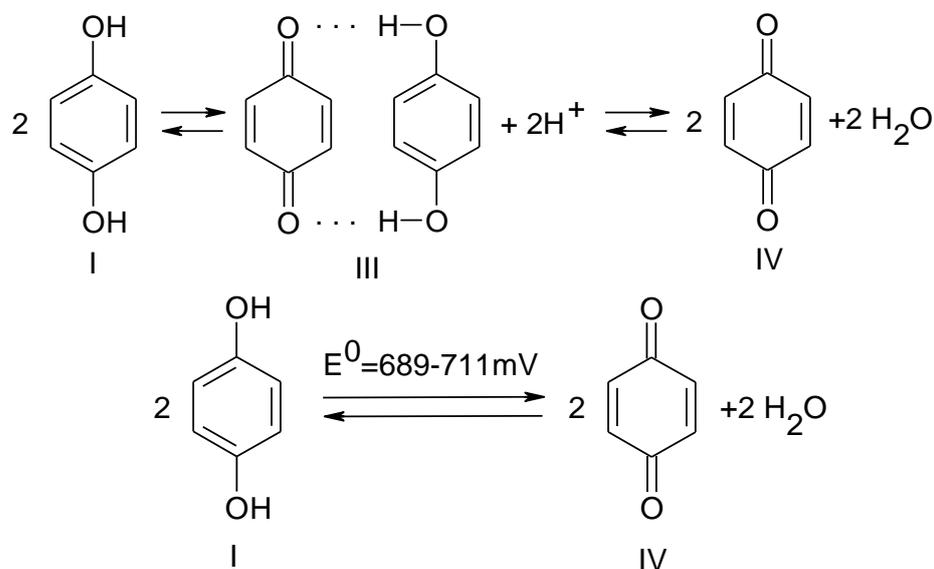
определение эффективного потенциала  $E'_0$  данного органического соединения;

проведение сравнительного анализа полученного значения  $E'_0$  с известной термодинамической величиной.

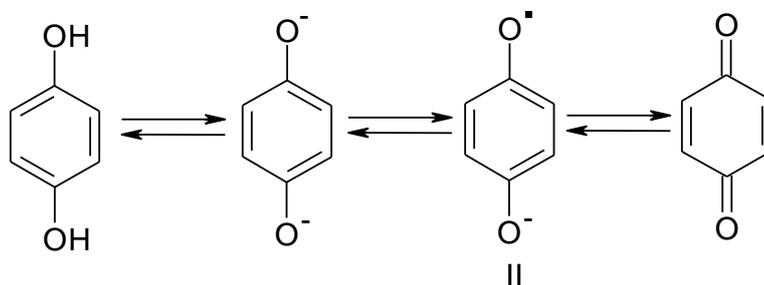
В качестве объекта исследований нами был выбран гидрохинон (1,4-дигидроксибензол), способный образовывать окислительно-восстановительную систему гидрохинон  $\leftrightarrow$  хинон с известным значением стандартного

окред-потенциала  $E^0$ . Необходимо отметить, что встречаемая в литературе величина  $E^0$  изменяется в диапазоне 680 ... 711 мВ ([9] – 699 мВ, [15] – 711 мВ, [5] – 680 мВ, [12] – 700 мВ). По-видимому, это связано с использованием в исследованиях различных электродных шкал.

Известно [10], что процесс окисления гидрохинона (I) проходит через стадию образования соответствующего хингидрона (III), а затем при отщеплении двух атомов водорода образуется *p*-бензохинон (IV):



Вместе с тем, окисление данного многоатомного фенола мягкими окислителями протекает через стадию образования семихинонового анион-радикала (II) [15], что и приводит к созданию термодинамически обратимой окислительно-восстановительной системы:



Данный факт позволяет определять величину эффективного потенциала выбранного органического вещества разработанным нами окредмет-рическим методом.

На первой стадии исследований, на основании полученных экспериментальных данных по окислению выбранного органического вещества медиатором (феррицианид-ферроцианид калия), рассчитывают кинетические параметры реакции.

Кинетические эксперименты проводили следующим образом: в термостатированную при температуре  $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  стеклянную реакционную ячейку с вмонтированными в нее платиновым и хлорсеребряным электродами (контакт электрода сравнения с реакционной смесью осуществляется через агар-агаровый электролитический ключ, заполненный насыщенным раствором хлорида калия), подключенными к цифровому иономеру И-130, помещали 50 мл свежеприготовленного раствора окислительно-восстановительной системы (ОВС)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и включали магнитную мешалку; фиксировали начальное значение потенциала ОВС  $E_{\tau=0}$ , после чего в реакционную ячейку добавляли 1 мл предварительно приготовленного раствора органического соединения соответствующей концентрации; далее снимали показания иономера  $E_\tau$  через 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15 и 20 мин (до достижения практически постоянного значения потенциала электродной пары) и определяли величину  $\Delta E = E_{\tau=0} - E_\tau$  по которой рассчитывали  $[\text{Ox}]_\tau$  медиатора для различных временных интервалов реакции [6, 11].

Для определения порядка реакции по органическому веществу эксперимент проводили при постоянном значении начальной концентрации *ox*-формы ОВС для трех различных концентраций органического вещества:  $C_{ox} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C_{red} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; концентрация исследуемого вещества  $C_{орг}$  в реакционной ячейке составляла  $3 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; рН 7,0 (растворитель – буферный раствор  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).

Для определения порядка реакции по окислителю (*ox*-форма медиатора) закрепляли значения концентраций органического соединения и *red*-формы ОВС. Концентрация *ox*-формы медиатора была переменной величиной:  $C_{ox} = 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $C_{red} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; концентрация исследуемого вещества в реакционной ячейке составляла  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; рН = 7,0.

При определении порядка реакции по *red*-форме ОВС использовали следующие условия:  $C_{ox} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; концентрация исследуемого вещества в реакционной ячейке составляла  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; рН = 7,0;  $C_{red} = 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Для определения порядка реакции по  $[\text{H}^+]$  в эксперименте варьировали значение рН буферного раствора (6,5; 7,0; 7,5 и 8,0);  $C_{ox} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C_{red} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; концентрация исследуемого вещества в реакционной ячейке составляла  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Порядки реакций по экспериментальным данным рассчитывали с использованием кинетического метода определения начальных скоростей реакции. С этой целью была проведена аппроксимация зависимостей  $\ln \bar{x}_\tau = f(\tau)$  различными полиномами, причем наилучшая корреляция отмечена при использовании следующего уравнения:

Таблица 1

Порядок реакции	$C_{орг} \cdot 10^3$	$C_{ox} \cdot 10^3$	$C_{red} \cdot 10^3$	pH*	$V_0 \cdot 10^4$ , моль/(л · с)
	моль/л				
Гидрохинон	1	10	1,0	7,0(6,92)	5,19
	2	10	1,0	7,0(6,92)	10,40
	3	10	1,0	7,0(6,92)	13,92
Ox-форма медиатора	2	3	1,0	7,0(6,92)	3,46
	2	5	1,0	7,0(6,92)	4,67
	2	30	1,0	7,0(6,92)	41,60
Red-форма медиатора	2	10	0,1	7,0(6,92)	22,39
	2	10	0,5	7,0(6,92)	4,68
	2	10	5,0	7,0(6,92)	1,41
Концентрация OH <sup>-</sup>	2	10	1,0	6,5(6,49)	2,03
	2	10	1,0	7,0(6,92)	10,96
	2	10	1,0	7,5(7,41)	12,56
	2	10	1,0	8,0(7,89)	34,91
	2	10	1,0	8,0(7,89)	34,91

\* Значения pH, представленные в скобках, соответствуют практически достигнутым при приготовлении буферных растворов.

$$Dx_{\pm}^{-} = \frac{a + b\tau}{1 + n\tau + m\tau^2}. \quad (1)$$

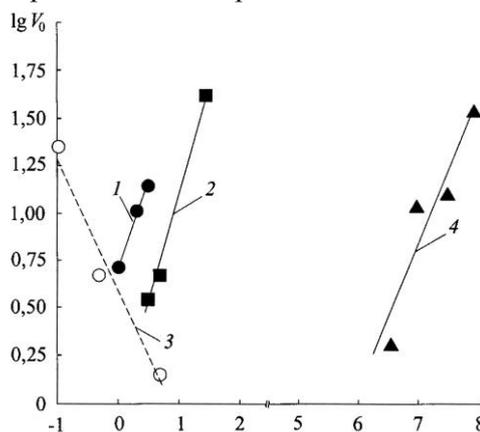
Путем дифференцирования уравнения (1) получено математическое выражение для определения начальной скорости реакции при  $\tau = 0$ :

$$V_0 = \frac{d Dx_{\pm}^{-}}{d\tau}.$$

В табл. 1 представлены значения начальной скорости окисления гидрохинона для различных условий проведения эксперимента.

На рисунке приведены зависимости логарифма начальной скорости реакции от соответствующего переменного параметра ( $C_{орг}$ ,  $C_{ox}$ ,  $C_{red}$  и pH), которые имеют прямолинейный характер с высоким коэффициентом корреляции. Угол наклона данных зависимостей соответствует порядку реакции по соответствующему компоненту. Аппроксимационные кинетические характеристики для гидрохинона представлены в табл. 2.

Таким образом, кинетическое уравнение, характеризующее взаимодействие исследуемого



Функциональные зависимости: 1 –  $\lg V_0 = f(\lg C_{орг})$ ; 2 –  $\lg V_0 = f(\lg C_{ox})$ ; 3 –  $\lg V_0 = f(\lg C_{ред})$ ; 4 –  $\lg V_0 = f(\text{pH})$  (на горизонтальной оси – переменные параметры  $C_{орг}$ ,  $C_{ox}$ ,  $C_{ред}$ , pH)

Таблица 2

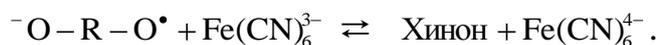
Переменный параметр	Функциональная зависимость $\lg V_0 = f(\lg C)$	Порядок реакции	$R^2$
$C_{ox}$	$y = 1,1 x + 0,05$	1	0,99
$C_{red}$	$y = -0,7 x + 0,72$	-1	0,95
$C_{орг}$	$y = 0,9 x + 0,73$	1	0,90
pH	$y = 0,8 x - 4,69$	1	0,89

двумого органического соединения с медиатором, в общем случае может быть записано в следующем виде:

$$\frac{d[Ox]^-}{dt} = 2k_{obs} \frac{[Ox]^- [RO^{2-}]^- [OH]^-}{[Red]^-},$$

где  $R^- = ^-O-C_6H_4-O^-$ .

Представленное кинетическое уравнение позволяет предположить следующий механизм окислительно-восстановительных превращений гидрохинона при взаимодействии с медиатором:



Полученные экспериментальные данные по кинетике окисления гидрохинона медиатором на основе цианокомплексов железа (III) и (II) позволили рассчитать равновесные концентрации *ox*- и *red*-форм медиатора, а также органического соединения. Эффективный потенциал гидрохинона рассчитывали по следующему уравнению [4]:

$$E'_0 = E^0 + \frac{2,3RT}{2F} (2pH + \lg \frac{[Ox]_p^2 \gamma_{ox}^2 [R(OH)_2]_p}{[Red]_p^2 \gamma_{red}^2 [RO_2]_p}),$$

где  $E^0$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал ОВС феррицианид-ферроцианид калия;  
 $[Ox]_p, [Red]_p$  – равновесные концентрации *ox*- и *red*-форм медиатора;  
 $\gamma_{ox}, \gamma_{red}$  – коэффициенты активности *ox*- и *red*-форм медиатора, соответственно 0,796 и 0,668 [8];  
 $[R(OH)_2]_p, [RO_2]_p$  – равновесные концентрации восстановленной и окисленной форм органического вещества.

Таблица 3

рН	$C_{\text{орг}} \cdot 10^3$ , моль/л	$\Delta E \pm 1$ , мВ	$[Ox]_p \cdot 10^3$ , моль/л	$E'_0$	$E'_0(\text{среднее})$	$E^0$ , [12,16,17]
				мВ		
6,5	4	60	5,38	708 ± 6	710	680...710
	2	45	6,93			
	1	29	8,35			
7,0	4	78	3,59	709 ± 5	710	680...710
	2	53	6,18			
7,5	1	33	8,05	713 ± 4		
	4	90	2,51			
8,0	2	54	6,01	711 ± 5		
	4	93	2,23			
	2	55	5,88			

Равновесные концентрации  $[R(OH)_2]_p$ ,  $[RO_2]_p$  рассчитывали исходя из следующих соотношений:

$$[RO_2]_p = 0,5(C_{ox} - [Ox]_p);$$

$$[R(OH)]_p = C_{\text{орг}} - [RO_2]_p,$$

где  $C_{ox}$  и  $C_{\text{орг}}$  – начальные концентрации феррицианида калия и гидрохинона в реакционной ячейке.

Результаты исследований [13, 14] позволили предложить уравнение для расчета уточненного значения стандартного окислительного потенциала ОВС гексацианоферрат (III) – гексацианоферрат (II), учитывающее влияние процессов ионной ассоциации, по которому определено значение стандартного потенциала системы в водных растворах, равное 313 мВ.

Для расчета  $E'_0$  процесс окисления гидрохинона проводили при следующих условиях:  $C_{ox} = 10^{-2}$  моль/л;  $C_{ox} : C_{red} = 10$ ; рН = 6,5 – 8,0;  $C_{\text{орг}} = (1 \dots 4) \cdot 10^{-3}$  моль/л.

В табл. 3 приведены основные экспериментальные результаты, рассчитанные значения равновесных концентраций  $[Ox]_p$  и эффективного потенциала гидрохинона  $E'_0$ .

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что величина эффективного потенциала не зависит от свойств медиатора, а определяется только оксид-свойствами фенольных соединений, являясь по физическому смыслу стандартным потенциалом органической окислительно-восстановительной пары.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзенштадт, А.М. Кинетическая характеристика процесса окисления ванилинового спирта в кислых средах [Текст]/ А.М. Айзенштадт [и др.] // Лесн./ журн. – 2001. – № 1. – С. 104–108. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Айзенштадт, А.М. Окисление ванилина [Текст]/ А.М. Айзенштадт [и др.] // Лесн. журн. – 1996. – № 1-2. – С. 153–157. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Айзенштадт, А.М. Оценка реакционной способности препаратов лигнина [Текст]/ А.М. Айзенштадт [и др.] // Лесн. журн. – 2000. – № 5-6. – С. 145–151. – (Изв. высш. учеб. заведений).

4. *Айзенштадт, А.М.* Реакционная способность модельных соединений структурного звена лигнина [Текст]/ А.М. Айзенштадт, М.В. Богданов, К.Г. Боголицын // Лесн. журн. – 1998. – № 2. – С. 83–89. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. *Берка, А.* Новые редокс-методы в аналитической химии [Текст]/ А. Берка, Я. Вултерин, Я. Зыка. – М.: Химия, – 1968. – 318 с.
6. *Боголицын, К.Г.* Физико-химические методы анализа Ч. 2. [Текст]: учеб. пособие / К.Г. Боголицын [и др.]. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2003. – 228 с.
7. *Бровко, О.С.* Механизм процесса окисления модельных соединений структурного звена лигнина серноокислым церием [Текст]/ О.С. Бровко [и др.] // Лесн. журн. – 1993. – № 2-3. – С.161–165. – (Изв. высш. учеб. заведений).
8. *Гороновский, И.Т.* Краткий справочник химика [Текст]/ И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наук. думка, 1974. – 991 с.
9. *Добощ, Д.* Электрохимические константы [Текст]/ Д. Добощ: пер. с англ.; под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Мир, 1980. – 365 с.
10. *Каррер, П.* Курс органической химии [Текст]/ П. Каррер; пер. с нем.; под ред. М.Н. Колосова. – Л.: Хим. лит-ра, 1960. – 1216 с.
11. *Крунчак, В.Г.* Кинетический метод анализа углеводов [Текст] / В.Г. Крунчак [и др.] // Химия древесины. – 1984. – № 6. – С. 97–103.
12. *Куриц, А.Л.* Фенолы и хиноны [Текст]/ А.Л. Куриц, М.В. Ливанцов, Л.И. Ливанцова. – М.: МГУ, 1996. – 180 с.
13. *Малков, А.В.* Влияние сольватации и ионной ассоциации на реакционную способность фенолов в процессах окисления в водно-этанольной среде [Текст]: автореф дис. ... канд. хим. наук / А.В. Малков. – Архангельск, 2004. – 20 с.
14. *Малков, А.В.* Влияние электролитов на кинетику окисления родственных лигнину фенолов системой  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  [Текст] / А.В. Малков // Лесн. журн. – 2002. – № 6. – С. 114–120. – (Изв. высш. учеб. заведений).
15. *Общая органическая химия* [Текст] Т.2. Кислородсодержащие соединения / Под ред. Д. Бартона; пер. с англ. под ред. Н.К. Кочеткова. – М.: Химия, 1982. – 856 с.
16. *Самылова, О.А.* Кислотно-основные свойства лигнина Бьеркмана [Текст]/ О.А. Самылова [и др.] // Лесн. журн. – 2003. – № 6. – С. 95–103. – (Изв. высш. учеб. заведений).
17. *Самылова, О.А.* Эффективный потенциал хвойных малоизмененных препаратов лигнина [Текст]/ О.А. Самылова [и др.] // Лесн. журн. – 2002. – № 6. – С. 98–107. – (Изв. высш. учеб. заведений).
18. *Gribos, R.* The Reactions of Vanillin with Octacyanotungstate(V) Ions in Alkaline Solution [Text] / R. Gribos [en al.] // J. Inorganic Reaction Mechanisms. – 2000. – Vol. 2. – P. 195–204.

Архангельский государственный  
технический университет  
Поступила 24.02.05

*A.M. Aisenschadt, M.V. Bogdanov, K.G. Bogolitsyn, A.A. Abrosimova*  
**To Question of Effective Potential of Related-to-lignin Phenols**

Kinetic characteristics of hydroquinone oxidation process are determined by the method of oxredmetria. Value of  $E_0$  is well agreed with reference value of standard oxidation potential  $E^0$  of quinone-hydroquinone oxred-system.