

УДК 543.257

А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын, М.В. Богданов, О.В. Самылова

Айзенштадт Аркадий Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета, чл.-корреспондент РАИН. Имеет более 100 печатных трудов в области теории растворов и физикохимии полимеров.



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, ведущий кафедрой физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии древесины при АГТУ, академик РАИН, заслуженный деятель науки. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.



Богданов Михаил Владиславович родился в 1964 г., окончил в 1986 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 50 печатных трудов в области теории растворов и физикохимии полимеров.



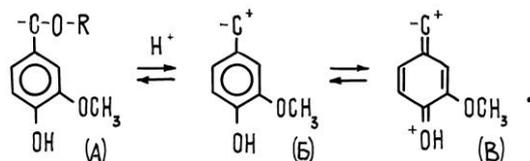
КИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ВАНИЛИНОВОГО СПИРТА В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Окредметрическим методом получены кинетические характеристики процесса окред-взаимодействия ванилинового спирта с окислительно-восстановительной системой на основе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$; предложена ионмолекулярная схема данного процесса и его кинетическое уравнение.

лигнин, ванилиновый спирт, окисление, окредметрический метод.

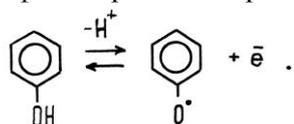
Оценивая реакционную способность лигнинных соединений при окред-взаимодействиях в кислых средах, необходимо учитывать образующиеся при этом активные промежуточные частицы. Согласно литературным данным [4, 9], независимо от того, содержит ли соединение свободный или алкилированный фенольный гидроксил, в кислой среде превращение начинается с протонирования бензильной спиртовой или эфирной группы-

ровки и последующего образования карбоний-катиона, стабилизация которого обеспечивается делокализацией заряда:



Расчеты, выполненные методом молекулярных орбиталей, показывают, что структура (B) предпочтительна для карбоний-катиона [9].

В тоже время при окислении фенольных соединений хлоридом трехвалентного железа отмечен факт образования радикалов [3] по схеме



Вместе с тем методом ЭПР доказано, что взаимодействие ароматических углеводов с металлами переменной валентности происходит через промежуточное образование катион-радикалов [8].

При исследовании механизма взаимодействия церия (IV) с родственными лигнину соединениями нами установлено [2], что механизм окисления органических субстратов этим металлом в кислой среде включает следующие стадии: первая – быстрое образование комплекса между церием (IV) и органическим субстратом; вторая – медленное разложение комплекса с образованием церия (III) и соответствующих конечных продуктов реакции. Однако высокая скорость брутто-процесса (до 15 с) затрудняет получение его кинетических характеристик с использованием окислительно-восстановительной системы (ОВС) Ce(IV)/Ce(III), поэтому для частных порядков реакции окисления по каждому из участвующих во взаимодействии компонентов в качестве медиатора нами использована система на основе сульфатов железа (III, II), обладающая меньшим значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала.

Лигнин и его производные относятся к композиционно-неоднородным полимерам, отдельные фрагменты и группы макромолекул которых значительно различаются донорно-акцепторными свойствами. Как отмечено в работе [7], ряд важных особенностей структуры и поведения лигнина в различных химических реакциях удобно рассматривать на соединениях, моделирующих его структурные звенья. Проблема адекватности моделирования в химии лигнина отражена в [6], где доказана обоснованность такого подхода. Исходя из теории строения лигнинной макромолекулы [5], в качестве мономерного модельного соединения лигнина нами использован ванилиновый спирт.

Ранее нами установлены [10] экспериментальные условия, соблюдение которых позволяет получить ОВС на основе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$, полностью

удовлетворяющую свойствам медиатора. Для расчета кинетических характеристик реакции окисления ванилинового спирта использовали следующую методику эксперимента. В стеклянную термостатированную при $(25,0 \pm 0,1)$ °С реакционную ячейку с опущенными в нее платиновым ЭПВ-1 и хлорсеребряным электродами (контакт электрода сравнения с реакционной смесью осуществляли через агар-агаровый ключ, заполненный насыщенным раствором KCl), подключенными к иономеру И-130, помещали 100 мл свежеприготовленной ОВС $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$ и включали магнитную мешалку. Фиксировали начальное значение потенциала ОВС, после чего в ячейку добавляли 1 мл раствора модельного соединения и вновь отмечали изменение потенциала во времени до установления равновесного значения (момент установления постоянного потенциала реакционной смеси). Далее по полученным данным рассчитывали концентрацию окислителя в различные моменты времени.

Для исследований использовали ОВС со следующими характеристиками: концентрация $[\text{Ox}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}, 5 \cdot 10^{-3}, 1 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; соотношение $[\text{Ox}]:[\text{Red}] = 100:1, 50:1$; растворитель – H_2SO_4 концентрацией 0,01; 0,20 и 1,00 моль/л. Концентрация ванилинового спирта в реакционной ячейке – $2 \cdot 10^{-2}, 1 \cdot 10^{-2}, 5 \cdot 10^{-3}, 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Растворы ванилинового спирта готовили путем растворения соответствующей навески препарата в минимальном количестве этанола (3 ... 5 мл), до необходимого объема раствор разбавляли дистиллированной водой.

По методу Вант-Гоффа были определены начальные скорости реакции окисления. С этой целью проведена аппроксимация зависимостей $[\text{Ox}]_\tau = f(\tau)$ различными полиномами. Наилучшая корреляция получена при использовании уравнения вида $[\text{Ox}]_\tau = (a + b\tau)/(1 + c\tau + m\tau^2)$. Путем дифференцирования данного уравнения рассчитана начальная скорость реакции $d[\text{Ox}]_\tau/d\tau = W_0$.

Для определения частных порядков реакции по компонентам (окислителю $[\text{Ox}]$, восстановителю $[\text{Red}]$, органическому веществу $[\text{Org}]$, $[\text{H}^+]$) использовали зависимости начальных скоростей окисления от концентрации соответствующего компонента (концентрации других компонентов, участвующих в реакции, являлись постоянными). Для всех серий эксперимента данные зависимости характеризуются линейными уравнениями вида

$$\ln W_0 = a + n \ln C, \quad (1)$$

где n – частный порядок реакции по соответствующему компоненту;

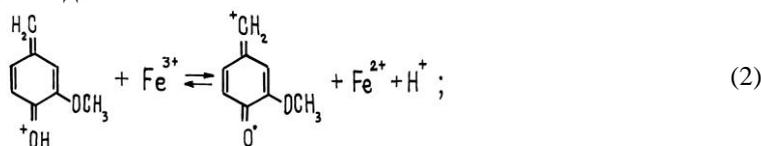
C – концентрация компонента.

Результаты математической обработки зависимости (1) для различных серий эксперимента представлены в таблице.

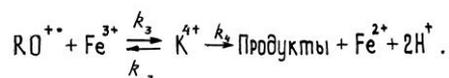
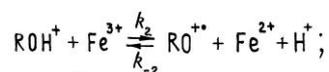
Компоненты	Уравнение	Коэффициент корреляции	Частный порядок
------------	-----------	------------------------	-----------------

[Opr]	$\ln W_0 = (0,99 \pm 0,08) \ln[\text{Opr}] - (6,9 \pm 0,8)$	0,95	1
[Ox]	$\ln W_0 = (2,13 \pm 0,04) \ln[\text{Ox}] + (3,9 \pm 0,3)$	0,96	2
[Red]	$\ln W_0 = -(0,77 \pm 0,05) \ln[\text{Red}] + (19,2 \pm 0,7)$	0,97	-1
[H ⁺]	$\ln W_0 = -(0,99 \pm 0,08) \ln[\text{H}^+] + (14,4 \pm 0,5)$	0,97	-1

Учитывая полученные данные, а также результаты исследований [2–4, 8–10], предполагаемую ион-молекулярную схему взаимодействия ванилинового спирта с ОВС на основе сульфатов железа (III, II) можно представить в следующем виде:



Для составления общего кинетического уравнения схему реакций (2), (3) запишем в виде.



В данной схеме мы не учитываем реакцию взаимодействия ванилинового спирта со средой, так как считаем, что состояние равновесия в этом случае достигается практически мгновенно и смещено в сторону образования карбоний-катиона RON^+ ($\text{pK}_n = 9,84$) [1].

Запишем в общем виде кинетическое уравнение для процесса окисления ванилинового спирта:

$$-\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{d\tau} = \frac{2k_2k_3k_4[\text{RON}^+][\text{Fe}^{3+}]^2}{k_{-2}(k_{-3} + k_4)[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^+]} .$$

Если обозначить $\frac{2k_2k_3k_4}{k_{-2}(k_{-3} + k_4)} = k_{\text{obs}}$, то $-\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{d\tau} = k_{\text{obs}} \frac{[\text{RON}^+][\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^+]}$,

тогда функциональная зависимость $-\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{d\tau} = f \frac{[\text{RON}^+][\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^+]}$ имеет ли-

нейный характер, причем тангенс угла наклона данной зависимости равен k_{obs} . Таким образом, критерием корректности предложенной схемы превращений может служить постоянство значений k_{obs} для различных серий эксперимента.

Нами проведены расчеты для пяти различных серий: 1 – $[\text{Org}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Ox}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Ox}] : [\text{Red}] = 100 : 1$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 – $[\text{Org}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Ox}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Ox}] : [\text{Red}] = 100 : 1$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 – $[\text{Org}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Ox}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Ox}] : [\text{Red}] = 100 : 1$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4 – $[\text{Org}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Ox}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Ox}] : [\text{Red}] = 100 : 1$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5 – $[\text{Org}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Ox}]_0 = 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Ox}] : [\text{Red}] = 100 : 1$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Полученные результаты показали, что параметр k_{obs} для различных серий эксперимента имеет постоянное значение, равное $(2,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$, что подтверждает корректность предлагаемой схемы превращений.

Выводы

1. Определены частные порядки реакции n окисления ванилинового спирта окислительно-восстановительной системой на основе сульфатов железа (III, II): $n_{\text{Ox}} = 2$, $n_{\text{Red}} = -1$, $n_{\text{Org}} = 1$ и $n_{\text{H}^+} = -1$.
2. На основании полученного кинетического описания процесса предложена ион-молекулярная схема его реализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Линдберг Й. Оценка ОН-кислотности модельных соединений структурного звена лигнина методом производной УФ-спектроскопии // Химия древесины. – 1986. – № 4. – С. 56–60.
2. Бровко О.С., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. Механизм процесса окисления модельных соединений структурного звена лигнина серноокислым церием (IV) // Лесн. журн. – 1993. – № 3. – С. 161–165. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия / Пер. с нем.; Под ред. В.М. Потапова. – М.: Химия, 1979. – 832 с.
4. Зарубин М.Я., Кутневич А.М. Карбониевые ионы из модельных соединений и лигнина // Лесн. журн. – 1974. – № 1. – С. 99–105. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Пер. с англ. А.Б.Оболенской. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 630 с.
6. Шевченко С.М. Еще раз о моделировании лигнина // Химия древесины. – 1987. – № 1. – С. 107–109.
7. Шевченко С.М. Электронное строение, конформации и реакционная способность структурных единиц лигнина / Автореф. дис ... док. хим. наук. – СПб, 1992. – 46 с.
8. Шилов А.Е., Штейман Т.Б. Гомогенно-каталитическое окисление углеводов // Кинетика и катализ. – 1973. – Т. XIV, вып. 1. – С. 149–163.
9. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. – М.: Наука, 1976. – 368 с.
10. Aizenshtadt A.M., Bogolitsyn K.G., Bogdanov M.V. The aqueous solution of iron sulphates (II) and (III) // VII International Conference «The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions». – Ivanovo, 1998. – P. 199–200.

Архангельский государственный технический университет

Поступила 13.01. 99

A.M. Aizenshtadt, K.G. Bogolitsyn, M.V. Bogdanov, O.V. Samylova

**Kinetic Characteristic of the Oxidation Process
of Vanillic Alcohol in Acid Media**

By means of oxmedimetric method the kinetic characteristics of the oxmedia – interaction of vanillic alcohol with oxidation-reduction system were obtained based on $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$. Ionic-molecular layout of the given process and its kinetic equation are suggested.
