

УДК 541.127

А.В. Малков, К.Г. Боголицын, А.М. Айзеништадт, Д.С. Косяков

Малков Алексей Валерьевич родился в 1977 г., окончил в 1999 г. Архангельский государственный технический университет. Аспирант кафедры теоретической и прикладной химии АГТУ. Имеет 4 печатные работы в области электрохимии и химии древесины.



Косяков Дмитрий Сергеевич родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет около 20 печатных работ в области физикохимии неводных растворов.



ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ РОДСТВЕННЫХ ЛИГНИНУ ФЕНОЛОВ СИСТЕМОЙ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

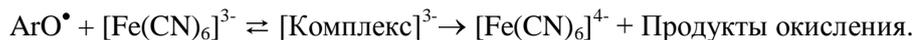
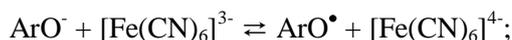
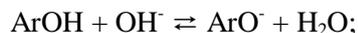
Исследовано влияние ионной силы, природы катиона и концентрации спирта на окисление ванилинового спирта и эвгенола гексацианоферратом в водно-этанольной среде; установлено, что солевые эффекты в данной системе обусловлены процессами ионной ассоциации.

кинетика, окисление, фенолы, гексацианоферрат, смешанные растворители, ионная ассоциация.

Одним из наиболее перспективных методов изучения окислительно-восстановительных свойств компонентов древесины, в частности лигнина, является косвенная оксредметрия [2]. В данном методе в качестве медиатора в водной среде наряду с другими окислительно-восстановительными системами (ОВС) широко используется система гексацианоферрат (III) – гексацианоферрат (II). Применение данной системы в спиртовых и водно-спиртовых средах ограничено малой растворимостью гексацианоферратов калия в спиртах, однако при замене калия на другие катионы – литий или тетраалкиламмоний [7] – это ограничение снимается.

Важным условием применения метода косвенной оксредметрии является знание особенностей взаимодействия системы-медиатора с исследуемым органическим субстратом, поскольку параметры реакционной способности соединений напрямую связаны с кинетикой и механизмом реакции их окисления. Кинетика и механизм окисления модельных соединений структурного звена и препаратов лигнина гексацианоферратом (III) калия в

воде и водно-спиртовых смесях подробно описаны в работах [1, 3]. Установлено, что в щелочной среде реакция идет по следующей схеме:



Лимитирующая стадия процесса окисления – взаимодействие между фенолят- и гексацианоферрат (III)-ионами. Известно, что скорость ионных реакций во многих случаях зависит от концентрации присутствующих в растворе электролитов. При этом скорость реакции может зависеть как от ионной силы, так и от концентрации какого-либо иона [4]. Использование в качестве медиатора гексацианоферратов лития или тетраалкиламмония приведет к существенному изменению ионного состава растворов ОВС, поэтому представляется необходимым решить вопрос о характере влияния природы электролитов на кинетику окисления фенольных соединений.

Методическая часть

8

В качестве модельных соединений структурного звена лигнина использовали ванилиновый спирт (4-гидрокси-3-метоксибензиловый спирт) и эвгенол (4-аллилгваякол).

Кинетические измерения проводили спектрофотометрическим методом при длине волны 420 нм в термостатируемой кювете (толщина слоя 50 мм) на спектрофотометре Specol-11, подключенном к ЭВМ, при температуре $(25 \pm 0,1)$ °С. В кювету помещали 5 мл водно-спиртового раствора, содержащего по $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л гексацианоферрата (III) калия и гексацианоферрата (II) калия, $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л краун-эфира (18-краун-6), 0,1 моль/л KCl, LiCl или $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ и 0,01 моль/л соответствующего гидроксида. При изучении зависимости скорости окисления модельных соединений от ионной силы варьировали концентрацию KCl от 0 до 0,1 моль/л. Для получения растворов хлоридов концентрацией 0,1 моль/л использовали высушенную до постоянной массы соль (в случае KCl и LiCl) или потенциометрически оттитрованный (с AgNO_3) раствор $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$. Влияние добавок краун-эфира исследовали, изменяя его концентрацию от $1,4 \cdot 10^{-3}$ до $4,71 \cdot 10^{-2}$ моль/л при концентрации KCl 0,2 моль/л. После достижения заданной температуры при помощи пипетки-дозатора вводили 20 мкл раствора модельного соединения (концентрация 0,025 моль/л) в этаноле, интенсивно перемешивали и регистрировали с помощью ЭВМ зависимость оптической плотности раствора D от времени τ . Запись D производилась каждые 0,55 с. Полученную кинетическую кривую в виде текстового файла (200 ... 400 точек D от τ) подвергали математической обработке (программа CurveExpert 1.3), описывая функцией вида

$$D = \frac{a + b\tau + \tilde{n}\tau^2 - d(e\tau + 2)\ln(e\tau + 2)}{f(e\tau + 2)},$$

где a, b, c, d, e и f – эмпирические коэффициенты.

Вид функции выбран исходя из предполагаемого механизма реакции. Коэффициент корреляции составлял не менее 0,999. Определяли начальную скорость реакции по гексацианоферрату (III) как первую производную концентрации по времени в момент $\tau = 0$. Выполнено 5 ... 10 параллельных определений.

Константу скорости реакции рассчитывали по уравнению

$$k = \frac{(-d[\text{Ferri}]/d\tau)_0[\text{Ferro}]}{[\text{Ferri}][\text{ArOH}][\text{OH}^-]},$$

где $(d[\text{Ferri}]/d\tau)_0$ – скорость реакции в момент $\tau = 0$;
 $[\text{Ferri}]$, $[\text{Ferro}]$, $[\text{ArOH}]$, $[\text{OH}^-]$ – начальные концентрации соответственно гексацианоферратов (III) и (II), модельного соединения, щелочи [8].

Зависимость скорости окисления от ионной силы

Определили константы скорости окисления ванилинового спирта системой гексацианоферрат (III) – гексацианоферрат (II) в воде при варьировании ионной силы раствора I с помощью KCl в интервале 0,0132 ... 0,1132 моль/л. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Согласно уравнению Бренстеда – Бьеррума, зависимость в координатах $\lg k - \sqrt{I}$ представляет собой прямую, наклон которой пропорционален произведению зарядов реагирующих частиц. В нашем случае наклон графика соответствует реакции между одноименно заряженными ионами. Нелинейный характер зависимости $\lg k$ от \sqrt{I} свидетельствует об участии в реакции ионных пар или более сложных ассоциатов [4].

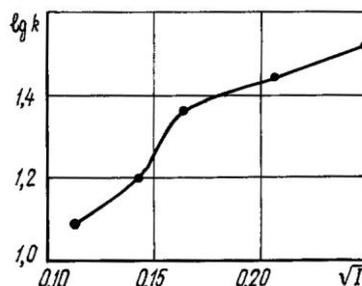


Рис. 1. Зависимость константы скорости окисления ванилинового спирта k от ионной силы I раствора

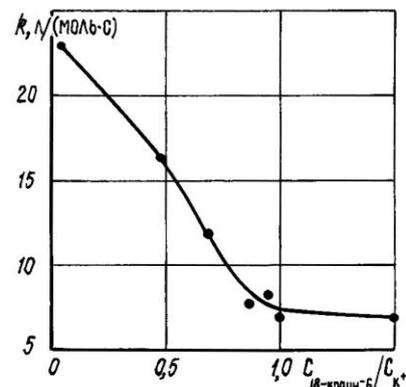
Влияние добавок краун-эфира на скорость окисления

Краун-соединения – макроциклические лиганды, способные с высокой специфичностью связывать ионы различных, в том числе и щелочных, металлов. При комплексобразовании катион включается во внутреннюю полость циклической молекулы краун-эфира, за счет чего снижается его способность к образованию ионных пар и повышается растворимость солей в малополярных растворителях. По отношению к ионам калия наибольшую специфичность проявляют краун-эфиры с 18-членным циклом, в частности 18-краун-6 [5]. Результаты измерений скорости окисления ванилинового

спирта в водной среде в присутствии различного количества 18-краун-6 представлены на рис. 2.

8*Рис. 2. Зависимость константы скорости окисления ванилинового спирта от соотношения концентраций ионов калия C_{K^+} и краун-эфира $C_{18\text{-краун-6}}$

Из рис. 2 видно, что константа скорости реакции уменьшается по мере увеличения концентрации краун-эфира. Существование такой зависимости указывает на участие катионов K^+ в лимитирующей стадии реакции (взаимодействие гексацианоферрата (III) с феноксильным анионом). В настоящее время не установлено, участвует ли ион K^+ в переносе электрона или лишь облегчает сближение двух анионов [9]. После того, как соотношение концентраций K^+ и 18-краун-6 достигнет 1 : 1, снижение скорости окисления практически прекращается. Это, по нашему мнению, связано с установлением равновесия между двумя конкурирующими процессами – комплексообразованием калия с 18-краун-6 и образованием ионных ассоциатов $K[Fe(CN)_6]^{2-}$, $K_2[Fe(CN)_6]^-$. Ранее нами было установлено, что доля ионных ассоциатов становится значительной уже при концентрациях $10^{-4} \dots 10^{-3}$ моль/л [3]. Так, в водном растворе $K_3[Fe(CN)_6]$ концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л доля $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $K[Fe(CN)_6]^{2-}$ и $K_2[Fe(CN)_6]^-$ соответственно составляет 49,2; 48,4 и 2,4 %. Таким образом, на лимитирующей стадии процесса окисления более вероятно взаимодействие фенолят-иона с ионным ассоциатом, а не с гексацианоферрат (III)-ионом.



Зависимость скорости окисления от природы фонового электролита и состава растворителя

В ходе эксперимента определены константы скорости окисления ванилинового спирта и эвгенола системой гексацианоферрат (III) – гексацианоферрат (II) в водно-этанольной среде в присутствии хлоридов калия, лития и тетраметиламмония. Долю этанола в водно-спиртовой смеси варьировали от 0 до 70 об. %, в опытах с KCl – до 50 об. % из-за низкой растворимости.

Из полученных результатов (рис. 3) следует, что скорость окисления ванилинового спирта с увеличением содержания этанола сначала резко снижается, а затем (после 30 ... 40 об. %) стабилизируется (в присутствии

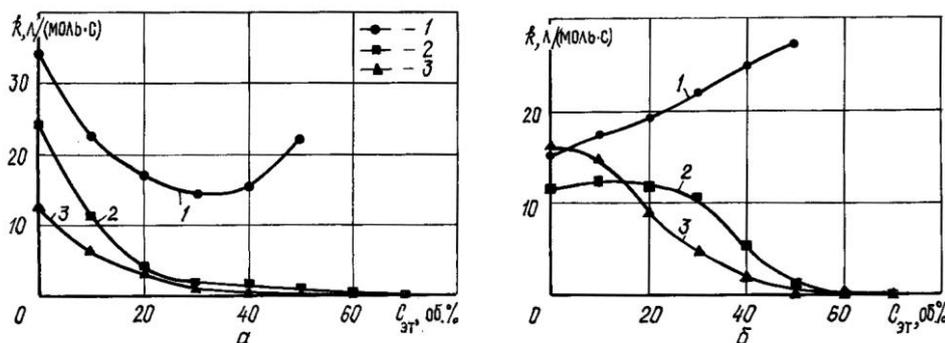


Рис. 3. Зависимость константы скорости окисления ванилинового спирта (а) и эвгенола (б) от концентрации этанола в присутствии солей: 1 – K^+ ; 2 – Li^+ ; 3 – $(CH_3)_4N^+$

Li^+ и $(CH_3)_4N^+$) или возрастает (K^+). При окислении эвгенола константа скорости в присутствии Li^+ и $(CH_3)_4N^+$ сравнительно медленно снижается, в присутствии K^+ – возрастает.

Реакционная способность системы гексацианоферрат (III) – гексацианоферрат (II) снижается по мере увеличения содержания этанола в растворе. Об этом свидетельствует уменьшение стандартного потенциала ОВС с 360 мВ в воде до –63 мВ в спирте (концентрация 81,1 %) [3]. Реакционная способность фенольных соединений с увеличением содержания спирта, напротив, возрастает [6]. Форма графиков $k = f(C_{E_{ЮН}})$, по нашему мнению, обусловлена наложением этих двух эффектов. Значительно более высокая реакционная способность гексацианоферрата калия обусловлена интенсивными ассоциативными процессами. Различие в поведении ванилинового спирта и эвгенола, вероятно, связано с различиями в их сольватации смешанным растворителем. Более детальная интерпретация обнаруженных эффектов возможна на основе количественного расчета ион-молекулярных равновесий в растворах гексацианоферратов.

Выводы

1. Влияние электролитов на кинетику реакции окисления ванилинового спирта гексацианоферратом (III) обусловлено прежде всего процессами ионной ассоциации.

2. Реакционная способность гексацианоферрата (III) калия в водно-этанольной среде выше, чем гексацианоферратов (III) лития и тетраметилламмония. Это различие многократно возрастает при увеличении содержания этанола в растворе.

3. Подтвержден факт увеличения реакционной способности фенолов при переходе от водных к этанольным растворам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Айзенштадт А.М.* Оксредметрия в химии и химической технологии древесины: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Архангельск, 1998. – 48 с.
2. *Боголицын К.Г., Резников В.М.* Химия сульфитных методов делигнификации древесины. – М.: Экология, 1994. – 288 с.
3. *Косяков Д.С.* Изучение редокс-свойств соединений фенольного ряда в водно-спиртовых растворах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Архангельск, 1998. – 22 с.
4. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Равновесие и кинетика реакций в растворах / Под ред. И.П. Белецкой. – М.: Химия, 1975. – 472 с.
5. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применение / Под ред. Н.М. Эмануэля. – М.: Мир, 1986. – 363 с.
6. *Чупка Э. И., Ходырева Н. В., Семенов С. Г.* Квантовохимическая оценка влияния растворителя на скорость окисления фенолов, моделирующих нуклеофильные фрагменты лигнина // Лесн. журн. – 1994. – № 2-3. – С. 60–67. – (Изв. высш. учеб. заведений).
7. *Györyova K.* Investigation of thermal behaviour of solid transition metals cyano complexes with organic cations // *Thermochimica Acta.* – 1991. – Vol. 190. – P. 15–29.
8. *Haynes C.G., Turner A.H., Waters W.A.* The oxidation of monohydric phenols by alkaline ferricyanide // *J. Chem. Soc.* – 1956. – P. 2823–2831.
9. Kinetics of electron exchange between hexacyanoferrate (II)- and (III)-ions // *Inorganic Chemistry.* – 1967. – Vol. 6, N 4. – P. 672–681.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 6.11.02

A.V. Malkov, K.G Bogolitsyn, A.M. Aisenschtadt, D.S. Kosyakov

**Influence of Electrolytes on Oxidation Kinetics of
Lignin Related Phenols by System $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$**

The influence of ionic strength, cation nature and alcohol concentration on oxidation of vanillyl alcohol and eugenol acid by hexacyanoferrate has been investigated in water-ethanol medium. It has been found out that salt effect in this system is caused by the ionic association processes.
