ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 1–2 ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ 1996

УДК 543.257.1

*А.М. АЙЗЕНШТАДТ, К.Г. БОГОЛИЦЫН,*
*В.Г. КРУНЧАК, Р. ГРИБОШ, А. САМОТУС*

Архангельский государственный технический университет
С.-Петербургская лесотехническая академия
Ягеллонский университет ( г. Краков, Польша)

# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ [ $W(CN)_8]^{3}$ / [$W(CN)_8]^{-4}$ 2. ОКИСЛЕНИЕ ВАНИЛИНА

Изучен механизм окисления ванилина октациановольфраматом (V) в нейтральной и щелочной средах; показано, что процесс имеет псевдоравновесный характер. Выделен и идентифицирован конечный продукт окисления.

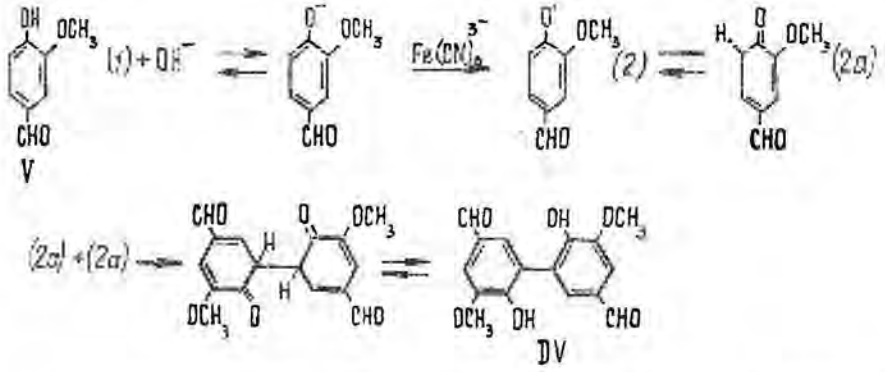
The mechanism of vanillin octacyanotungstate ( V ) neutral and alkaline oxidation has been studied. The final oxidation product has been separated out and identified; it has been shown that the process has a pseudo-equilibrium character.

Применение метода косвенной оксредметрии с использованием в качестве медиатора окислительно-восстановительной системы (ОВС) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ / $[Fe(CN)_6]^{4-}$ позволило выделить критерий применимости его для оценки реакционной способности различных соединений, в частности лигнинных веществ [4]. Этим критерием является эффективный оксред-потенциал соединения $E_0$*, который определяют в процессе окислительно-восстановительного взаимодействия анализируемых соединений с медиатором.

Использование такого подхода к оценке реакционной способности для любых органических компонентов возможно только на основе наличия в определенный момент реакции равновесного состояния в системе, с одной стороны, между исследуемым соединением и продуктами его окисления, а с другой стороны – между окисленной и восстановленой формами применяемого медиатора. Существование такого равновесия устанавливается на основе изучения механизмов реакций, протекающих при этом. Так, благодаря изучению возможных механизмов оксред-превращений модельных соединений структурного звена лигнина [1] с $[Fe(CN)_6]^{3-}$, рассчитаны значения $E_0$* для ванилина, ванилинового спирта, гваякола и феруловой кислоты [2]. Представляет интерес сравнить рассчитанные значения $E_0$* с такими же значениями, которые были бы получены с другим медиатором, например на основе октациановольфраматов $[W(CN)_6]^{3-}$ / $[W(CN)_6]^{4-}$.

Задача данного исследования – изучить механизм оксред-взаимодействия $[W(CN)_8]^{3-}$ с ванилином, что послужит первым этапом оценки реакционной способности лигнинных веществ с помощью оксред-системы $[W(CN)_8]^{3-}$ / $[W(CN)_8]^{4-}$.

Исходя из многочисленных литературных данных о возможных окислительных превращениях ванилина в нейтральной и щелочной средах при взаимодействии с цианокомплексами металлов переменной валентности [1, 3], наиболее предпочтительна схема, приведенная авторами [6]:




Согласно данной схеме, конечным продуктом превращений ванилина (V) является диванилин (DV). Для подтверждения правомочности данной схемы при использовании в качестве окислителя $[W(CN)_8]^{3-}$ были поставлены следующие задачи: выделить органические продукты взаимодействия и провести их идентификацию.

Как видно из вышеприведенной схемы, скорость реакции окисления ванилина, а следовательно, и степень его превращения в конечный продукт определяется первой стадией – ионизацией исходной формы, которая, в свою очередь, зависит от pH среды. Количественной характеристикой степени ионизации ванилина служит величина $pK_и$. В работе [8] приведено ее значение для водных растворов ванилина ( $pK_и$ = 7,5 ). Однако весьма малая растворимость ванилина в воде делает затруднительным получение достаточного количества продукта окисления, поэтому для увеличения растворимости органического субстрата нами использован 35 %-й раствор метанола ( в работе [6] – 50 % -й раствор этанола).

Показатель $pK_и$ ванилина в этом растворителе определяли спектральным методом [8]. Для этого использовали буферные растворы [5] с диапазоном pH 2,9 ... 11,1. Исходная концентрация ванилина в растворе $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Ионную силу поддерживали постоянной ( $I$ = 0,4) за счет растворения определенной навески NaCl. Температура эксперимента $t$ = ( 20,0 ± 0,1) °C. Спектры записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-VIS 2101PC в диапазоне длин волн $\lambda$ = 215 ... 390 нм. На рис. 1 приведены спектры поглощения ванилина при различных значениях pH. Спектральные характеристики данных растворов показывают, что наличие неионизированной формы

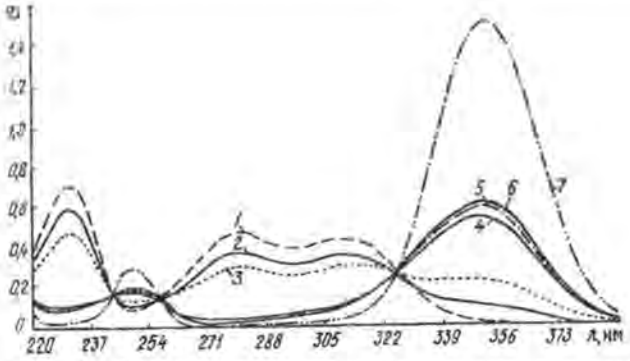



Рис. 1. Спектры поглощения водно-метанольных растворов ванилина ( толщина фотометрируемого слоя 1 см) при различных значениях pH: *1* – 2,90; *2* – 7,76 ; *3* – 7,94; *4* – 8,45; *5* – 8,49; *6* – 8,54; *7* – 11,10

ROH в системе характеризуется поглощением при 280 нм, ионизированной $RO^-$ – 348 нм. Причем при pH 2,9 ( кривая *1*) концентрация ионизированной формы $C_{RO^-}$ практически равна нулю, а при pH 11,1 ( кривая *7* ) концентрация $C_{ROH} = 0$. В таблице приведена оптическая плотность *D* при λ = 348 нм ванилина в 35 % -м метаноле, а также рассчитанные значения $C_{RO^-}$, $C_{ROH}$ и $pK_и$ ($pK_и = pH - \lg (RO^- / ROH)$).

| pH | $D_{348}$ | $C_{ROH}$, % | $C_{RO^-}$,% | $\lg(C_{RO^-} / C_{ROH})$ | $pK_и$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,90 | 0,000 | 100,0 | 0,0 | - | - |
| 7,76 | 0,103 | 89,7 | 10,3 | -0,940 | 8,70 |
| 7,94 | 0,222 | 85,2 | 14,8 | -0,760 | 8,70 |
| 8,45 | 0,539 | 64,2 | 35,8 | -0,254 | 8,71 |
| 8,49 | 0,572 | 62,0 | 38,0 | -0,213 | 8,70 |
| 8,54 | 0,610 | 59,4 | 40,6 | -0,165 | 8,71 |
| 8,63 | 0,691 | 54,1 | 45,9 | -0,071 | 8,70 |
| 8,74 | 0,779 | 48,2 | 51,8 | -0,031 | 8,70 |
| 11,10 | 1,504 | 0,0 | 100,0 | - | - |

Примечание. Для ванилина среднее значение показателя $pK_и = 8,70 \pm 0,01$; константа понизации $K_и = 10^{-8,70}$.

Синтез октациановольфрамата ( V ) осуществляли по методике, приведенной в предыдущей статье.

Дополнительными экспериментами было установлено, что $[W(CN)_8]^{3-}$ и $[W(CN)_8]^{4-}$ не взаимодействует с метанолом. Спектры этих соединений как в воде, так и в метаноле совершенно идентичны и не изменяются во времени.

Согласно рабочей гипотезе, конечным продуктом окисления ванилина октациановольфраматом (V) является диванилин.

Синтезированный нами по методике [7] диванилин оказался нерастворимым в ДМСО, хлороформе, четыреххлористом углероде, циклогексане, гептане, диэтиловом эфире и др. растворителях. Температура плавления полученного соединения *t* = 305 °С. Нами записаны ИК-спектры запрессовок в KBr диванилина на спектрофотометре

IR-Brucker и электронный спектр раствора натриевой соли диванилина на спектрофотометре Shimadzu UV-VIS 2101PC.

Для получения и выделения конечного продукта окисления ванилина к 10 мл раствора $[W(CN)_8]^{3-}$ ( концентрация $4{,}75 \cdot 10^{-2}$ моль/л) добавляли 10 мл раствора ванилина ( $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

В качестве растворителя использовали буферную смесь с pH 8,0, приготовленную на 35 %-м метаноле. В течение 10 мин смесь непрерывно перемешивали, затем подкисляли раствором соляной кислоты. Выпадающие при этом бесцветные кристаллы отделяли центрифугированием, осадок промывали метанолом и высушивали в токе аргона. У полученного соединения определена температура плавления ( $t$ = 305 °C ). Оно, как и синтезированный нами диванилин, не растворялось в используемых выше растворителях, но хорошо растворялось в 0,1 M NaOH. УФ-спектр его ( рис. 2) полностью совпал с подобными характеристиками диванилина.

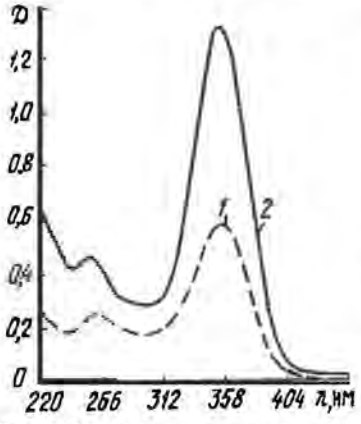


Рис. 2. Спектры погощения натриевой соли диванилина (*1*) и выделенного продукта окисления ванилина (*2*)

На основании проведенного эксперимента можно сделать вывод о правомочности предлагаемой авторами [6] схемы превращений ванилина при окислении октациановольфраматом (V) в нейтральной и щелочной средах. Процесс данного взаимодействия может быть описан брутто-уравнением

$$2\,[W(CN)_8]^{3-} + 2\,[V] + 2\,OH^- \Leftrightarrow 2\,[W(CN)_8]^{4-} + [DV] + 2\,H_2O.$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Богданов М.В., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. Исследование механизма и кинетики окисления модельных соединений лигнина ферри-ферроцианидом калия в щелочной среде // Тез. докл. Межд. конф. «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины ». - Архангельск, 1992. - С. 45-46. [2]. Богданов М.В., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. Оценка реакционной способности модельных соединений структурного звена лигнина методом оксредметрии // Тез. докл. Межд. конф. «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины ». - Архангельск, 1992. - С. 46-47. [3]. Исследование процесса окисления модельных соединений структурного звена лигнина в ОВС феррицианид-ферроцианид калия / М.В. Богданов, К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, О.В. Пономарева // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины». - Архангельск, 1990. - С. 62. [4]. Левандовская Т.В., Окулова Л.С., Айзенштадт А.М. Оценка редокс-свойств модельных соединений лигнина // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Исследования в области химии древесины». - Рига, 1985. - С. 23-24. [5]. Bates R.G. Determination in