

ская химия / Пер. с нем.; Под ред. В. М. Потапова - М.: Химия, 1979. - 832 с. [8]. Годнев И. Н. и др. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. - М.: Высш. шк., 1982. - 687 с. [9]. Гороновский М.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник химика. - Киев: Наукова думка, 1974.- 991 с. [10]. Кассиди Г.Д., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры) / Пер. с англ. под ред. В. А. Кропачева. - Л.: Химия, 1967. - 270 с. [11]. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-}/[W(CN)_8]^{4-}$. 1. Оценка возможности использования системы в качестве медиатора / А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын, В.Г. Крунчак и др. // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 151 - 153. - (Изв. высш. учеб. заведений). [12]. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-}/[W(CN)_8]^{4-}$. 2. Окисление ванилина / А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын, В.Г. Крунчак и др. // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 153 - 157. [13]. Справочник химика: В 5 т. - М.: Химия, 1971. - Т.1. - С. 331. [14]. Устойчивость цианокомплексов железа (II) и (III) в водных растворах / К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, Г.М. Полторацкий, В.Г. Крунчак // Журнал прикладной химии. - 1987. - № 9. - С. 1965 - 1969. [15]. Чудаков М.И. Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины // Химия древесины. - 1981. - № 6. - С. 3 - 18. [16]. Чупка Э.И. Роль некоторых окислительно-восстановительных процессов при делигнификации древесины щелочными способами: Дис. ... д-ра хим. наук. - Л., 1974. - 302 с.

УДК 661.931

К. Г. БОГОЛИЦЫН, М. В. БОГДАНОВ, Д. С. КОСЯКОВ, Н. С. ГОРБОВА

Косьяков Дмитрий Сергеевич родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Архангельский лесотехнический институт, аспирант кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет 5 печатных работ в области физикохимии редокс-систем в водно-спиртовых растворах.



КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ВАНИЛИНОВОГО СПИРТА ФЕРРИЦИАНИДОМ КАЛИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ*

Показано влияние компонентного состава ОВС на скорость окисления ванилинового спирта феррицианидом в водно-этанольной щелочной среде. Получено кинетическое уравнение и предложен механизм, который адекватно описывает этот процесс.

*Работа выполнена по ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения», подпрограмме «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

It has been shown how the component composition of oxidizing-reducing system influences on the speed of vanilla alcohol oxidizing by ferricyanide-ion under water-ethanol alkaline condition. The kinetic equation is obtained and the mechanism is suggested providing an adequate description of this process.

При делигнификации древесины как в водных, так и водно-органических средах важную роль играют окислительно-восстановительные взаимодействия, сопровождающиеся переносом электронов. Моделирование этих процессов в лабораторных условиях возможно с использованием модельных соединений структурного звена лигнина и различных одноэлектронных окислителей. Для совершенствования теории окислительно-восстановительных превращений при органосольвентных способах делигнификации и разработке аналитических методов контроля большое значение приобретают исследования реакционной способности и поведения редокс-систем на основе модельных соединений структурного звена лигнина в водно-органических (в частности спиртовых) растворителях. Цель данной работы – показать влияние растворителя на кинетику и механизм реакции окисления ванилинового спирта. В качестве окислителя использовали феррицианид калия, механизм взаимодействия которого с фенольными соединениями в водных растворах рассмотрен в работах [1, 6].

В эксперименте применяли ванилиновый спирт, ферри- и ферроцианид калия, гидроксид калия и аргон квалификации ч.д.а. без дополнительной очистки. Этанол марки «Экстра» дважды перегоняли, контролируя чистоту по показателю преломления и плотности.

В стеклянную термостатированную при температуре $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ячейку помещали 50 мл щелочного раствора окислительно-восстановительной системы (ОВС) феррицианид-ферроцианид калия в соответствующем растворителе и удаляли растворенный кислород барботированием аргона в течение 10...15 мин при непрерывном перемешивании. Затем в реакционную смесь вводили 1 мл раствора ванилинового спирта в этаноле и регистрировали во времени оптическую плотность в проточной кювете спектрофотометра «Specord M40» при длине волны 420 нм. По оптической плотности рассчитывали текущую концентрацию феррицианида по предварительно найденным молярным показателям поглощения феррицианид-иона в водно-этанольных растворах и строили кинетическую кривую для определения начальной скорости r_0 реакции окисления ванилинового спирта в момент времени $\tau = 0$. Погрешность определения r_0 составляла 5...7 %. Стабильность щелочных водно-спиртовых растворов феррицианида калия подтверждена экспериментально: при концентрации щелочи 0,01 моль/л изменения концентрации феррицианида калия $[\text{Ox}]$ не наблюдалось в течение нескольких часов.

Порядки реакции по всем участвующим в ней веществам определены методом начальных скоростей реакции [3] в водно-этанольном

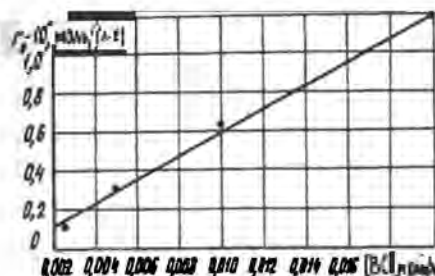


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции r_0 от концентрации ванилинового спирта $[BC]$ ($t = 25,0$ °C; 42,4 % EtOH; $[K_3Fe(CN)_6] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[K_4Fe(CN)_6] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[KOH] = 0,01$ моль/л)

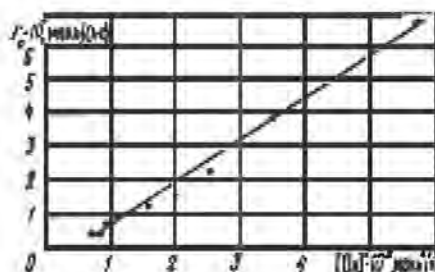


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции r_0 от концентрации феррицианида калия $[Ox]$ ($t = 25,0$ °C; 42,4 % EtOH; $[K_3Fe(CN)_6] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[KOH] = 0,01$ моль/л; $[BC] = 0,01$ моль/л)

растворе (концентрация этанола $[EtOH] = 42,4$ вес. %). На рис. 1 представлена зависимость начальной скорости реакции окисления от концентрации ванилинового спирта $[BC]$. Линейный характер этой зависимости свидетельствует о первом порядке по окисляемому веществу.

Концентрация феррицианида калия оказывает более сильное влияние на скорость реакции, порядок по окислителю равен 2 (рис. 2). Установлено, что изменение концентрации ферроцианида калия в растворе также влияет на скорость реакции с порядком, близким к -1 (табл. 1), что указывает на протекание псевдоравновесного окислительно-восстановительного процесса с участием редокс-пары феррицианид-ферроцианид и, по всей видимости, фенол-хинон.

Таблица 1
Зависимость скорости реакции окисления ванилинового спирта от концентрации ферроцианида ($t = 25,0$ °C; $[EtOH] = 42,4$ %; $[BC] = 0,01$ моль/л; $[K_3Fe(CN)_6] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[KOH] = 0,01$ моль/л)

$[Fe(CN)_6^{4-}]_0$, моль/л	$r_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$\lg[Fe(CN)_6^{4-}]_0$	$\lg r_0$
0,005	0,116	-2,301	-5,935
0,004	0,133	-2,398	-5,815
0,003	0,167	-2,523	-5,777
0,001	0,426	-3,000	-5,371

Варьирование концентрации гидроксида калия $[KOH]$ в пределах 0,005...0,030 моль/л также приводит к пропорциональному изменению скорости реакции (табл. 2).

Рассчитанный по гидроксид-иону порядок, равный 1,29, ближе к первому, чем ко второму. Полученные кинетические данные для водно-этанольного раствора полностью согласуются с литературными данными по окислению ванилина и ванилинового спирта феррицианидом и

Таблица 2

Зависимость скорости реакции окисления ванилинового спирта от концентрации гидроксида калия ($t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{EtOH}] = 42,4 \%$; $[\text{BC}] = 0,01 \text{ моль/л}$; $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$)

[KOH], моль/л	$r_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	lg[KOH]	lg r_0
0,005	0,155	-2,301	-5,810
0,010	0,500	-2,000	-5,301
0,020	1,060	-1,699	-4,975
0,030	1,600	-1,523	-4,796

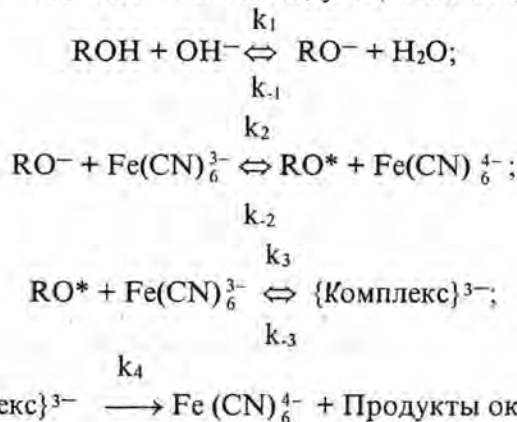
октациановольфраматом в щелочных водных растворах [1, 6]. Это позволяет с уверенностью утверждать, что при переходе от водного раствора к водно-спиртовому механизм реакции окисления не претерпевает принципиальных изменений.

Для водно-спиртового раствора кинетическое уравнение, по которому протекает исследуемая реакция, как и для водного, имеет следующий вид:

$$\frac{d[\text{Ox}]}{d\tau} = \frac{k_{\text{obs1}}[\text{BC}][\text{OH}^-][\text{Ox}]^2}{k_{\text{obs2}}[\text{Red}] + k_{\text{obs3}}[\text{Ox}]^7} \quad (1)$$

где [Ox] и [Red] – соответственно концентрации ферри- и ферроцианид-ионов.

Анализ возможных механизмов, по которым может протекать реакция, позволил остановиться на следующей схеме превращений:



Кинетическое уравнение для феррицианид-иона:

$$-d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/d\tau = k_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{RO}^-] - k_{-2} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] [\text{RO}^*] + k_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{RO}^*] - k_{-3} [\text{Комплекс}]. \quad (2)$$

Для преобразования этого кинетического уравнения используем метод стационарных концентраций, т. е. принимаем, что скорость образования и распада радикала и промежуточного комплекса равна нулю:

$$k_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{RO}^-] - k_{-2} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] [\text{RO}^*] - k_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{RO}^*] + k_{-3} [\text{Комплекс}] = 0; \quad (3)$$

$$k_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{RO}^*] - k_{-3} [\text{Комплекс}] - k_4 [\text{Комплекс}] = 0. \quad (4)$$

Подставляя эти выражения в кинетическое уравнение (1), связывающее скорость расхода феррицианид-иона с концентрациями реагирующих веществ, получаем

$$-\frac{d[\text{Ox}]}{dt} = \frac{2K_{\text{и}}k_2k_3k_4[\text{BC}][\text{OH}^-][\text{Ox}]^2}{K_{\text{с}}(k_{-2}(k_{-3} + k_4)[\text{Red}] + k_3k_4[\text{Ox}])}, \quad (5)$$

где $K_{\text{и}}$ – константа ионизации ванилинового спирта;

$K_{\text{с}}$ – ионное произведение растворителя.

Полученное кинетическое уравнение хорошо согласуется с экспериментальными результатами, а следовательно, и предлагаемый механизм реакции окисления ванилинового спирта в водно-спиртовой щелочной среде может иметь место.

Для изучения влияния этанола на скорость реакции его концентрацию варьировали в пределах 1,9...42,4 вес. %. Выбор такого диапазона концентраций обусловлен недостаточной растворимостью гексацианоферратов в средах с большей концентрацией этилового спирта. Экспериментальные данные (табл. 3) показывают, что при увеличении доли органического компонента в растворителе и, соответственно, уменьшении диэлектрической проницаемости среды ϵ скорость реакции значительно снижается.

Зависимость скорости реакции от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя (рис. 3) линейна в исследованном диапазоне концентраций этилового спирта и имеет отрицательный наклон, что хорошо согласуется с представлениями о чисто электростатическом влиянии среды на взаимодействие между одноименно заряженными ионами [2, 5].

Таблица 3

Зависимость скорости окисления ванилинового спирта от концентрации этанола ($[\text{BC}] = 0,01$ моль/л;
 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $[\text{KOH}] = 0,01$ моль/л)

[EtOH], вес. %	ϵ [4]	$v_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)
1,9	77,1	0,912
12,9	69,8	0,700
24,2	62,5	0,493
32,8	57,1	0,303
42,4	51,5	0,116