

УДК 546.655.3/4

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРНОГО ЗВЕНА ЛИГНИНА СЕРНОКИСЛЫМ ЦЕРИЕМ (IV)

О. С. БРОВКО, К. Г. БОГОЛИЦЫН, А. М. АЙЗЕНШТАДТ

Архангельский лесотехнический институт

Соли церия (III, IV), составляющие окислительно-восстановительную систему (ОВС), находят широкое применение в аналитической практике для прямых и косвенных определений различных веществ [2, 4, 6—9]. Эти способы основаны на реакции окисления определяемых компонентов церием (IV), однако механизм протекающих при этом процессов авторами не рассматривается.

Цель настоящей работы — исследовать механизм окисления сернокислым церием (IV) соединений лигнинного типа, являющихся основными компонентами технологических растворов предприятий химической переработки древесины.

Исходя из современных представлений о строении и свойствах лигнина, его необходимо рассматривать как природный редокс-полимер. С позиций статистической независимости поведения функциональных групп в химических реакциях и определения суммарного редокс-состояния полимера изучение реакции окисления можно проводить, используя такие органические структуры, которые моделируют фрагменты его макромолекулы, т. е. имеют специфические функциональные группы, характерные связи и атомные группировки. Поэтому в качестве модели, на примере которой изучен механизм процесса окисления, выбран ванилиновый спирт.

Для проведения экспериментов использовали раствор тетрагидрата сульфата церия (IV) марки «ч. д. а.» в 0,5 М серной кислоте марки «х. ч.». Концентрацию раствора церия определяли титриметрически с потенциометрической индикацией точки эквивалентности и использованием свежеприготовленного раствора соли Мора, стандартизованного по бихромату калия [2], концентрацию кислоты — титрованием стандартным раствором тетрабората натрия в присутствии метилоранжа. Рабочие растворы готовили из исходных путем смешивания. Исследуемый раствор помещали в термостатированную ячейку с постоянным перемешиванием, снабженную измерительным (платиновый) и вспомогательным (хлорсеребряный) электродами, подключенными к иономеру И-130. С помощью перистальтического насоса раствор подавали в проточную кювету спектрофотометра «Spekord-M40». В процессе проведения эксперимента записывали спектры поглощения в УФ и видимой области, одновременно фиксируя ЭДС гальванического элемента Pt || Исследуемый раствор || KCl; AgCl, Ag.

Механизм окисления органических субстратов церием (IV) в кислой среде для описанных в литературе реакций [7, 8] включает следующие стадии: первая — быстрое образование комплекса между церием (IV) и органическим субстратом; вторая — медленное разложение ком-

плекса с образованием церия (III) и соответствующих радикалов, последние, в свою очередь, быстро реагируют с церием (IV), давая церий (III) и конечные продукты реакции. Как показали проведенные нами исследования, подобный механизм взаимодействия наблюдается и для реакции окисления ванилинового спирта сернокислым церием (IV). На первой стадии взаимодействия сернокислого церия (IV) с ванилиновым спиртом образуется комплекс между исходными реагентами. На комплексообразование в системе указывает тот факт, что при добавлении ванилинового спирта светло-желтый раствор окислителя приобретает красно-оранжевый цвет. Кроме того, в спектре поглощения раствора после смешения реагентов появляется новая полоса при 408...410 нм (рис. 1), отсутствующая в спектрах исходных растворов. Состав образующегося комплекса найден методом изомолярных серий, основанным на определении отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения.

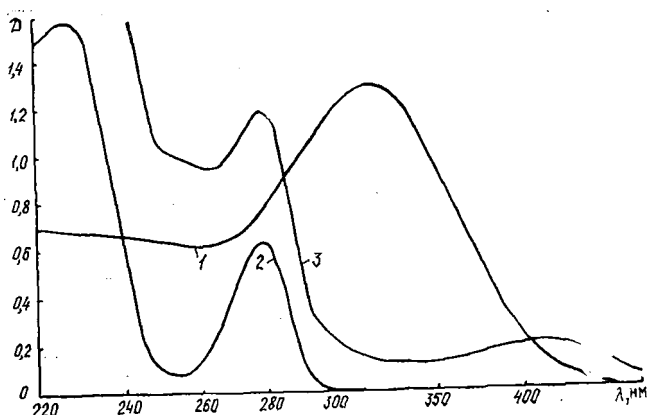
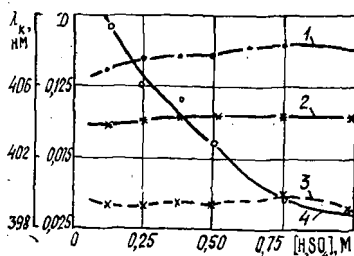


Рис. 1. УФ-спектры поглощения сернокислых растворов: 1 — церий (IV); 2 — ванилиновый спирт; 3 — продукт их взаимодействия (концентрация исходных реагентов 0,0023 моль/л)

Для установления состава комплекса подобраны оптимальные условия его образования в зависимости от pH раствора. Экспериментально установлено (рис. 2), что в максимуме ($\lambda = 408$ нм) поглощения комплекса оптическая плотность окислителя и комплекса (кривые 1, 2), а также разница между ними (кривая 3) незначительно изменяются с увеличением концентрации растворителя. Однако максимум поглощения комплекса при возрастании концентрации серной кислоты $[H_2SO_4]$ сдвигается в коротковолновую область (кривая 4). Такое смещение приводит к увеличению перекрытия поглощения окислителя. Кроме того, следует учитывать устойчивость сернокислых растворов церия (IV), для которых свойственно образование основных солей в результате реакции гидролиза даже в достаточно кислой среде. Нами в работе [3] установлено, что гидролиз солей $Ce(SO_4)_2$ в значительной степени подавляется при $[H_2SO_4] \geq 0,25$ М. Для наиболее полного образования комплекса за оптимальный диапазон рабочей концентрации серной кислоты следует принять 0,385...0,750 М.

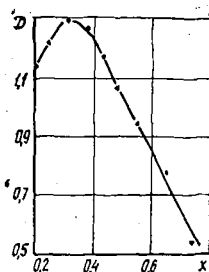
Для использования метода изомолярных серий необходимо соблюдение постоянства следующих параметров: объема рабочего раствора $V = 25$ мл; суммарного числа молей компонентов $C = 0,02$ М; ионной силы раствора, задаваемой сульфатом натрия, $I = 2,0$ М; кислотности

Рис. 2. Изменение спектральной плотности системы церий (IV) — серная кислота: 1, 2 — оптическая плотность растворов церия (IV) (D_1) и комплекса (D_2) при $\lambda = 408$ нм; 3 — разность значений $D_1 - D_2$; 4 — смещение максимума поглощения



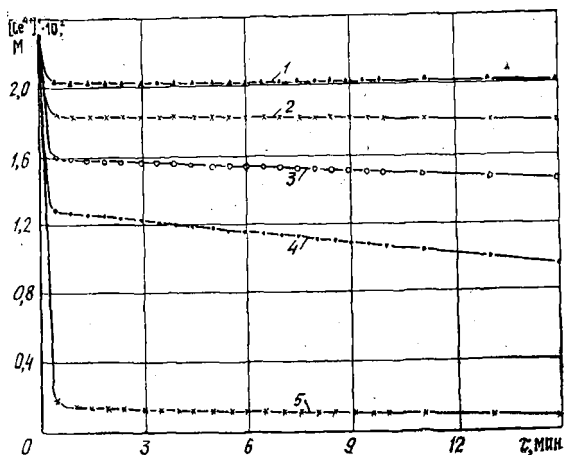
раствора, определяемой 0,5 М серной кислотой. Изомольярная диаграмма, построенная по полученным экспериментальным данным, имеет максимум при соотношении компонентов 2:1, т. е. в образующемся комплексе на две молекулы окислителя приходится одна молекула ванилинового спирта (рис. 3).

Рис. 3. Изомольярная диаграмма при $\lambda = 405$ нм для системы церий (IV) + ванилиновый спирт в серной кислоте ($[Ce^{4+}] + [ванилиновый спирт] = 0,02$ моль/л; $[H_2SO_4] = 0,5$ моль/л; x — мольная доля ванилинового спирта в растворе)



Подобный вывод может быть сделан из анализа кинетических кривых изменения концентрации церия (IV) во времени в процессе его взаимодействия с ванилиновым спиртом (рис. 4). Данные кривые можно разделить на два участка: первый соответствует быстрому взаимодействию реагентов (30 с) с распадом 80...90 % окислителя (комплексобразование); второй — медленному расходу окислителя (распад образовавшегося комплекса). Изменение концентрации окислителя за время активного взаимодействия в зависимости от концентрации ванилинового спирта [В. С.] характеризуется прямой. Математическим выражением данной функциональной зависимости является уравнение $[\Delta Ce(IV)] = 2 [В. С.]$, полученное методом наименьших квадратов (средняя относительная погрешность аппроксимации 0,9 %; доверительный

Рис. 4. Изменение во времени τ молярной концентрации церия (IV) при окислении ванилинового спирта ($[H_2SO_4] = 0,5$ моль/л) различной исходной концентрации: 1 — $0,6 \cdot 10^4$; 2 — $1,5 \cdot 10^4$; 3 — $2,6 \cdot 10^4$; 4 — $4,5 \cdot 10^4$; 5 — $10,3 \cdot 10^4$ М



интервал углового коэффициента 2,0...0,1) (рис. 5). Градиент наклона прямой определяет число молей окислителя, израсходованное на редокс-взаимодействие с ванилиновым спиртом.

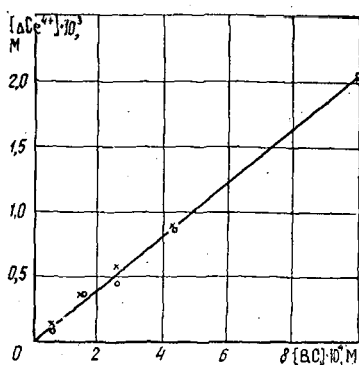


Рис. 5. Зависимость изменения молярной концентрации церия (IV) за период активного взаимодействия (30 с) от исходной концентрации ванилинового спирта (x — концентрация серной кислоты 0,5 моль/л; o — 1,5 моль/л)

Соли церия (IV) в сернокислой среде представляют собой сложную смесь ацидо-, гидроксо- и смешанных комплексов. Для установления окислительного агента, участвующего в комплексообразовании с ванилиновым спиртом, записаны КР-спектры растворов исходных веществ и продуктов их взаимодействия, также проведено отнесение полос. Для оценки влияния растворителя на ванилиновый спирт записаны спектры комбинационного рассеяния водного и сернокислого растворов ванилинового спирта. Полученные результаты показали практическую идентичность КР-спектров этих растворов. (В спектре сернокислых растворов новые полосы при $850 \dots 870 \text{ см}^{-1}$ принадлежат колебаниям HSO_4^- , а при 980 см^{-1} — SO_4^{2-} .) Спектры комбинационного рассеяния ванилинового спирта в серной кислоте приведены на рис. 6, а.

На основании литературных данных [1, 5] проведено отнесение наиболее интенсивных полос. Установлено, что полоса 1600 см^{-1} относится к валентным C—C колебаниям бензольного кольца, 1280 см^{-1} — к

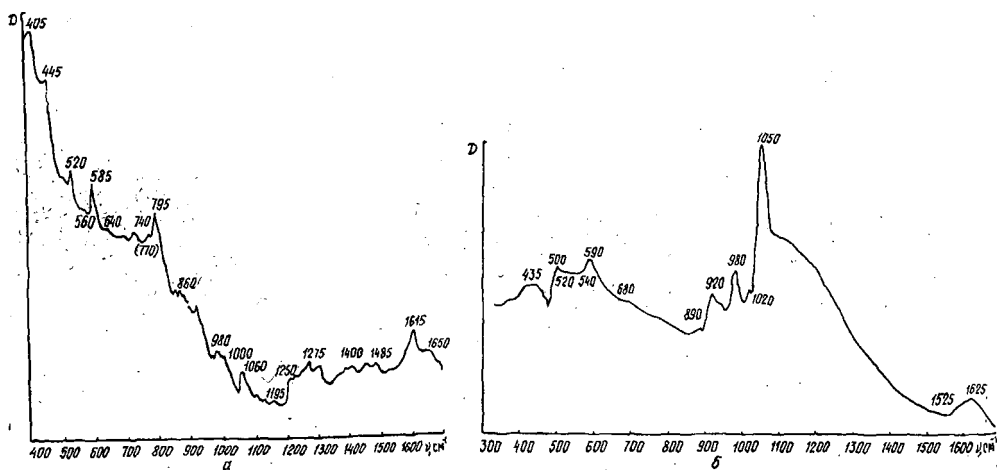


Рис. 6. Спектр КР систем ванилиновый спирт — серная кислота ([ванилиновый спирт] = 0,075 моль/л; $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ = 0,2 моль/л) (а) и церий (IV) + ванилиновый спирт в серной кислоте ($[\text{Ce}^{4+}]$ = 0,025 моль/л; [ванилиновый спирт] = 0,075 моль/л; $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ = 0,25 моль/л) (б)

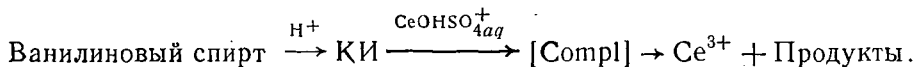
валентным С—О колебаниям эфирной группы, 720, 740 и 795 см^{-1} — к деформационным С—Н колебаниям бензольного кольца.

Таким образом, при интерпретации спектров растворов после взаимодействия окислителя с ванилиновым спиртом (рис. 6, б) наблюдаемые изменения характеризуют продукт данного процесса: исчезают полосы 520, 665 и 230 см^{-1} , соответствующие гидросульфатным комплексам церия (IV); в спектре ванилинового спирта практически пропадают полосы 720, 740, 795 и 1000 см^{-1} (область С—О и деформационных С—Н колебаний).

На основании полученных экспериментальных данных основным окислительным агентом в системе церий (IV) — серная кислота можно считать гидроксосульфатный комплекс церия (IV) с бидентантной координацией сульфат-иона.

В кислой среде ванилиновый спирт переходит в ионизированную форму — ион карбония (КИ), который вступает в редокс-взаимодействие с окислителем. Для оценки полноты этого перехода и влияния кислотности среды на редокс-взаимодействие проведена реакция окисления ванилинового спирта серноокислым церием (IV) в среде H_2SO_4 с концентрацией 1,5 моль/л. Установлено, что увеличение в три раза концентрации растворителя не приводит к изменению характера редокс-взаимодействия в системе, т. е. в серной кислоте концентрацией 0,5 моль/л происходит практически полная ионизация ванилинового спирта.

Схема процесса окисления ванилинового спирта серноокислым церием (IV) может быть представлена в следующем виде:



Лимитирующей стадией процесса является реакция разложения комплекса. Логарифмическая зависимость мгновенной скорости превращений от концентрации ванилинового спирта и окислителя имеет прямолинейный характер с градиентом наклона соответственно 1,0...0,1 и 2,0...0,1, что говорит о первом порядке реакции по органическому субстрату и второму — по окислителю.

Проведенные исследования позволили предположить механизм процесса окисления соединений лигнинного типа серноокислым церием (IV), включающий стадию быстрого комплексообразования (состав комплекса 2 : 1); оптимизировать условия максимального образования этого комплекса; рассчитать кинетические характеристики его разложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул.— М.: Химия, 1971.— 318 с. [2]. Берка А., Вултерин Я., Зька Я. Новые редокс-методы в аналитической химии.— М.: Химия, 1968.— 318 с. [3]. Боголицын К. Г., Бровко О. С. Оценка устойчивости водных растворов солей церия, используемых для характеристики редокс-свойств компонентов технологических растворов ЦБП // Лесн. журн.— 1987.— № 2.— С. 80—82.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Дугин Г. В., Писаревский А. М., Полозова И. П. Прямое потенциометрическое определение органических веществ в воде // Химия и технология воды.— 1986.— Т. 7, вып. 753.— С. 51—53. [5]. Колярауш К. Спектры комбинационного рассеяния.— М.: Химия, 1952.— 466 с. [6]. Потенциометрический анализ с использованием растворов солей церия / Г. В. Дугин, А. М. Писаревский, И. П. Полозова, М. М. Шульц // Журн. прикладной химии.— 1986.— Т. 59, № 1.— С. 22—27. [7]. Терни Т. Механизмы реакции окисления—восстановления.— М.: Мир, 1968.— 238 с. [8]. Эшворт М. Р. Титриметрические методы анализа органических соединений. Т. 1, 2.— М.: Химия, 1968.— 218 с. [9]. Vhansali G. R., Vathur D. L., Rao S. P. Oxidimetric determination of sugars with vanadium (V) and cerium (IV) // Indian. J. Chem.— 1967.— Vol. 5, N 9.— P. 454—455.