

УДК 661.491

© 1991 г.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА*Бисленко В. Н., Берлин А. А.*

Проведен анализ литературных данных по кинетике и механизму окисления органических соединений различной природы пероксидом водорода в водной среде. Описана обобщенная кинетическая схема радикально-цепного распада пероксида водорода в присутствии органических веществ, для которой методом квазистационарных концентраций и в длинноцепном приближении найдено уравнение скорости процесса. Путем его анализа с учетом природы органического соединения получены частные выражения для скорости окисления пероксидом водорода различных органических веществ.

Библиография — 85 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	949
II. Иницирование окисления кислородсодержащих органических веществ пероксидом водорода	950
III. Взаимодействие гидроксорадикалов с органическими веществами	954
IV. Реакция индуцированного распада пероксида водорода в присутствии алифатических кислородсодержащих соединений	959
V. Окисление фенольных соединений пероксидом водорода	963
VI. Анализ кинетической схемы радикально-цепного окисления фенольных соединений пероксидом водорода	973

I. ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода как доступный и эффективный окислитель находит широкое применение в качестве отбеливающего реагента в текстильной [1], целлюлозно-бумажной промышленности [2] и других отраслях [3—5]. Разбавленные растворы пероксида водорода используются в медицине как антисептик и дезинфицирующее вещество [6, 7]. Кроме того, H_2O_2 находит применение при получении органических пероксидов [8], очистке сточных вод от веществ, окисляющихся в мягких условиях, например фенолов [9], и при делигнификации древесины [10].

Пероксид водорода является компонентом окислительно-восстановительных систем, являющихся источниками свободных радикалов при иницировании свободнорадикальных процессов [11].

Широкое применение пероксид водорода нашел в качестве инициатора процессов радикальной полимеризации ненасыщенных мономеров [12], а также их прививки к целлюлозе, ее производным [13] и водорастворимым препаратам лигнина [14]. Эффективность привитой полимеризации, степень прививки в значительной степени определяются стадией иницирования, которая, по существу, представляет собой реакцию пероксида водорода и его радикалов с исходным полимером и с его макрорадикалами с последующим взаимодействием получаемых радикалов с мономером.

Распад на радикалы пероксида водорода, образующегося при окислении кислородом некоторых кислородсодержащих органических соединений

(например, спиртов), приводит к дополнительному инициированию процессов окисления и соокисления органических веществ [15].

Таким образом, при использовании пероксида водорода в качестве окисляющего агента часто происходит его взаимодействие с органическими веществами различной природы. Без глубокого изучения химизма таких практически важных процессов невозможно нахождение оптимальных условий их проведения, целенаправленное управление ими, повышение их эффективности.

II. ИНИЦИИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Разложение пероксида водорода в водной среде в зависимости от условий проведения реакции может протекать по радикально-цепному или ион-молекулярному механизмам, а также по гетерогенно-каталитическому механизму на поверхности реактора [16—22]. Пероксид водорода взаимодействует с органическими соединениями в водном растворе преимущественно по радикально-цепному механизму, о чем свидетельствует ингибирование таких процессов ненасыщенными мономерами и другими акцепторами свободных радикалов. Инициирование пероксидом водорода радикально-цепного окисления кислородсодержащих органических веществ может протекать вследствие гомолиза H_2O_2 по реакции (1) либо путем непосредственного взаимодействия пероксида водорода с органическим соединением [15].



Энергия активации гомолиза H_2O_2 по реакции (1) близка к энергии разрыва связи $O—O$ в пероксиде водорода (202 кДж/моль). В частности, энергия активации процесса в газовой фазе при 470—540° С, когда преобладает мономолекулярный распад H_2O_2 , находится в диапазоне 170—210 кДж/моль, что близко к теоретическому пределу [23]. В водной же среде при достаточно низкой температуре она значительно ниже — порядка 84 кДж/моль [21, 24].

Снижение энергии активации может быть также обусловлено образованием комплекса пероксида водорода с растворителем. На возможность комплексообразования с участием гидроксилсодержащих соединений указывают авторы работ [24, 25]. Если при этом молекула H_2O_2 участвует в образовании водородных связей как донор протона, то в ней должны ослабляться связи $H—O$ и $O—O$, как это отмечено для гидропероксидов [26].

В органических растворителях, способных к образованию водородных связей с H_2O_2 , разложение пероксида водорода с образованием радикалов $\cdot OH$ характеризуется пониженной энергией активации (84—105 кДж/моль) по сравнению с энергией связи $O—O$ в пероксиде водорода [27]. Авторы объясняют это взаимодействием H_2O_2 с гетероатомами растворителя с образованием водородных связей, что создает благоприятные условия для взаимодействия электронов растворителя (Solv) с несвязывающей орбиталью радикала, возникающего при распаде H_2O_2 . Это приводит к образованию комплекса,

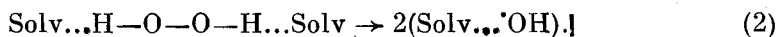
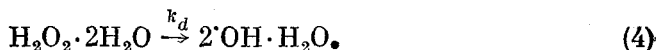
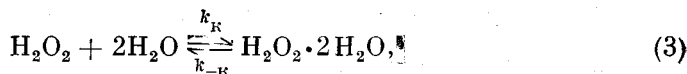


Диаграмма энергетических уровней комплекса между гидроксорадикалом и электронодонорным растворителем показана на рис. 1. Известно, что расщепление уровней энергии при комплексообразовании тем больше, чем ближе они друг к другу, т. е. в данном случае энергия комплексо-

образования возрастает с увеличением основности растворителя [28] и, таким образом, должна увеличиваться в ряду кетон — спирт — вода.

Ряд физико-химических исследований также указывает на образование комплексов пероксида водорода с водой. Диаграммы ликвидуса для системы пероксид водорода—вода свидетельствуют о наличии двух эвтектических точек смесей лед— $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — твердый пероксид водорода [29]. Установлено отклонение в таких комплексах атомной концентрации (количества атомов в единице объема) от вычисленной по правилу аддитивности [30]. На изотермах диэлектрическая проницаемость — состав для этого же комплекса $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдался максимум [31].

При низких концентрациях пероксида водорода в воде процесс его разложения описывается кинетическим уравнением первого порядка по H_2O_2 [10, 25]. При исследовании разложения концентрированных растворов пероксида водорода обнаружено, что увеличение концентрации воды в системе приводит к росту отношения скорости реакции к начальной концентрации H_2O_2 [1]. Порядок реакции по воде, найденный на основании данных [1], оказался равным $1,99 \pm 0,41$ [22]. Авторы [22] полагают, что разложение H_2O_2 в воде протекает через стадию образования комплекса $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Концентрация комплекса в соответствии с методом стационарных концентраций составляет

$$[\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = k_K (k_{-K} + k_d)^{-1} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}]^2. \quad (5)$$

Отсюда можно получить выражение для скорости разложения H_2O_2

$$w = k_K k_d (k_{-K} + k_d)^{-1} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}]^2, \quad (6)$$

которое отвечает экспериментальным данным [1].

Таким образом, снижение энергии активации разложения пероксида водорода в водном растворе до 84 кДж/моль может быть обусловлено образованием комплекса H_2O_2 с водой.

Можно показать, что при низких концентрациях пероксида водорода, когда $k_K (k_{-K} + k_d)^{-1} [\text{H}_2\text{O}]^2 \gg 1$, положение равновесия практически полностью смещено в сторону образования комплекса, так что $[\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ и скорость практически равна

$$w = k_d [\text{H}_2\text{O}_2], \quad (7)$$

что согласуется с экспериментальными данными [22].

По мнению авторов [32], которые изучали разложение H_2O_2 в растворе циклогексанола при 120—140° С, инициирование окисления циклогексанола пероксидом водорода может включать реакции, представленные ниже:

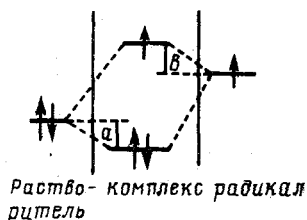
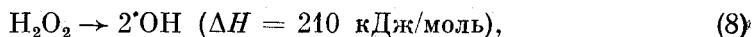
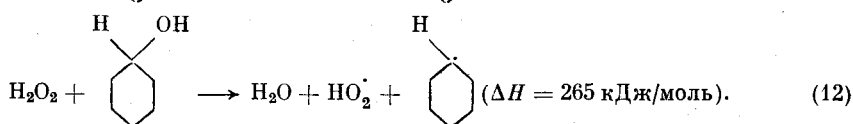
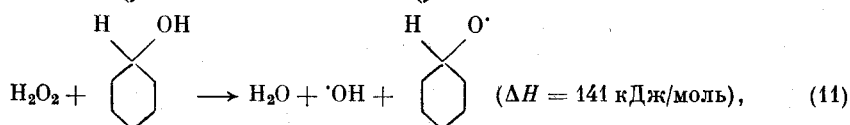
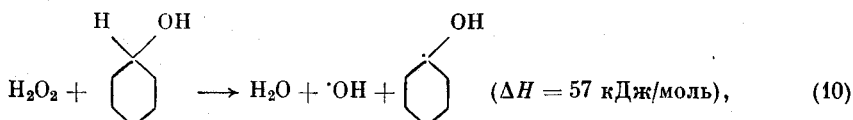


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней комплекса между радикалом и электронодонорным растворителем [27]



Экспериментально найденная скорость иницирования окисления циклогексанола пероксидом водорода описывается выражением [32]

$$w_i = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] + k_2 [\text{H}_2\text{O}_2]^2, \quad (13)$$

где

$$k_1 = 8,9 \cdot 10^6 \exp(-98\,700/RT), \text{ с}^{-1} \quad (14)$$

$$k_2 = 6,8 \cdot 10^9 \exp(-122\,000/RT), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

В то же время иницирование окисления пропанола-2 пероксидом водорода, согласно [33], представляет собой реакцию первого порядка по H_2O_2 с константой скорости

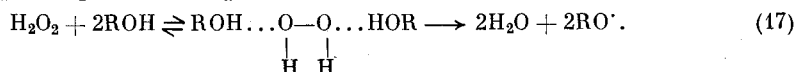
$$k_1 = 1,1 \cdot 10^7 \exp(-96\,600/RT), \text{ с}^{-1}. \quad (15)$$

Так как для эндотермической реакции

$$E_{\text{акт}} \gtrsim \Delta H, \quad (16)$$

то второе слагаемое в выражении (13) может соответствовать реакции (9). В то же время первое слагаемое в выражении (13) может соответствовать реакциям (8), (10)–(12).

По мнению исследователей [32, 33], образование радикалов из H_2O_2 путем мономолекулярного распада (реакция (8)) в неводной среде требует значительных энергетических затрат (около 210 кДж/моль) и должно протекать очень медленно; наблюдаемая же энергия активации иницирования окисления спиртов пероксидом водорода значительно ниже и составляет около 100 кДж/моль. Последнее позволило авторам предположить, что эта реакция протекает с участием спиртов (реакции (10)–(12)), склонных образовывать комплексы с H_2O_2 . Однако тепловой эффект реакций (11) и (12) значительно выше, чем реакции (10), и приближается к тепловому эффекту гомолиза H_2O_2 . Поэтому полагают [32], что радикалы могут образовываться только по бимолекулярной реакции (10). Кроме того, высказано также предположение [32, 33] о возможности протекания тримолекулярной реакции через стадию комплексообразования:



Термодинамический расчет [32, 33] с учетом прочности связей $\text{O}-\text{H}$ в спирте, $\text{O}-\text{O}$ в H_2O_2 и $\text{H}-\text{O}$ в воде показал, что

$$\Delta H = 2 \cdot 428 + 210 - 2 \cdot 495 = 76 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, реакция (17) также энергетически выгоднее реакций (8), (9), (11) и (12), а значение ее теплового эффекта удовлетворяет экспериментально найденной энергии активации в соответствии с выражением (16).

Для определения порядка по спирту реакции инициирования окисления спиртов пероксидом водорода были проведены эксперименты с разбавлением реакционной массы инертным растворителем (хлорбензолом или деканом) [32]. Однако полученные результаты, как считают исследователи, не позволяют однозначно ответить на поставленный вопрос, так как разбавление реакционной массы в широких пределах (в 2–10 раз) практически не вызывало изменения скорости реакции. Это может объясняться тем, что в неполярных растворителях, в которых растворимость пероксида водорода ничтожна, последний находится в виде ассоциатов с циклогексанолом.

Исследование кинетики разложения пероксида водорода в водном растворе фенола [25] при 115–160° С показало, что скорость реакции инициирования равна

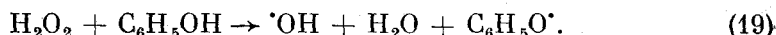
$$w_i = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] + k_2 [\text{H}_2\text{O}_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}], \quad (18)$$

где

$$k_1 = 7,1 \cdot 10^8 \exp(-99\,500/RT), \text{ с}^{-1},$$

$$k_2 = 7,3 \cdot 10^{10} \exp(-111\,000/RT), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

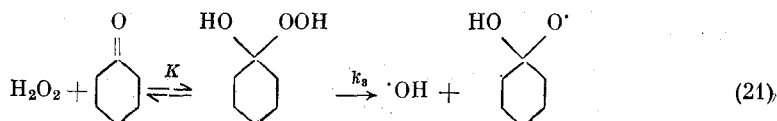
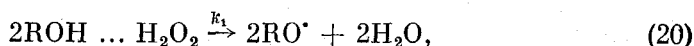
Пропорциональность скорости реакции концентрациям как пероксида, так и фенола в первой степени при избытке последнего позволила предположить [25], что инициирование взаимодействия пероксида водорода с фенолом является преимущественно бимолекулярной реакцией



Можно полагать, что данная реакция также включает стадию образования комплекса.

Термодинамический расчет теплоты реакции с учетом прочности связи в феноле (336 кДж/моль) привел [25] к величине $\Delta H = 50$ кДж/моль, которая, в соответствии с (16), удовлетворительно согласуется с экспериментально найденным значением энергии активации.

Особенностью распада пероксида водорода в спиртах в присутствии кетонов, в частности в циклогексаноле в присутствии циклогексанона [34], является способность последнего образовывать с H_2O_2 пероксиды и гидропероксиды, и поэтому инициирование окисления в данном случае может быть описано реакциями



Скорость инициирования процесса в данном случае равна [34]

$$w_i = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] + k_3 [\text{R}(\text{OOH})\text{OH}]. \quad (22)$$

Авторы [34] отмечают, что скорость мономолекулярного разложения образовавшегося гидропероксида значительно превышает скорость распада пероксида водорода. Учитывая, что концентрация гидропероксида циклогексанона пропорциональна концентрациям как пероксида водорода, так и циклогексанона

$$[\text{R}(\text{OOH})\text{OH}] = K [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{R}=\text{O}], \quad (23)$$

а экспериментально найденная суммарная скорость инициирования пропорциональна концентрации активного кислорода, для эффективной кон-

станты скорости инициирования можно записать

$$k_i = \frac{w_i}{[\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{R}(\text{OON})\text{OH}]} = \frac{k_1 + k_3 K [\text{R}=\text{O}]}{1 + K [\text{R}=\text{O}]} \quad (24)$$

Это позволило экспериментально определить константы скорости элементарных реакций

$$k_1 = 8,9 \cdot 10^6 \exp(-98\,700/RT), \text{ с}^{-1},$$

$$k_3 = 2,2 \cdot 10^4 \exp(-68\,000/RT), \text{ с}^{-1}$$

и константу равновесия

$$K = 2,2 \cdot 10^{-5} \exp(28\,100/RT), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Образование гидропероксида ацетона при взаимодействии пероксида водорода с ацетоном наблюдалось в работе [35]. При соотношении ацетон/ $\text{H}_2\text{O}_2 < 0,07$ в основном образуются гидропероксиды $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{OON}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OON})_2$, а дальнейшее увеличение этого соотношения в результате взаимодействия гидропероксидов приводит к появлению в качестве продукта пероксида $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{OON}$.

К образованию гидропероксидов склонны также алифатические кислоты. Реакция образования пероксокислот из пероксида водорода и кислоты имеет первый порядок по обоим компонентам [36—39]. Необходимо отметить, что реакция является обратимой. Так, например, константа скорости прямой реакции взаимодействия H_2O_2 с муравьиной кислотой при 20°C равна $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а — обратной — $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [36].

Отмечено, что серная кислота катализирует образование пероксокислот [38]. Изучение взаимодействия пероксида водорода с рядом алифатических кислот показало, что скорость реакции определяется в основном длиной и структурой углеводородного радикала кислоты. Сравнение кинетики образования моно-, ди- и трихлорпероксоуксусных кислот свидетельствует [39], что константы скорости реакции увеличиваются с ростом числа атомов хлора в молекуле кислоты.

На основании сказанного выше можно сделать вывод, что энергия активации разложения пероксида водорода в присутствии воды и гидроксилсодержащих органических соединений может быть значительно ниже энергии разрыва $\text{O}—\text{O}$ -связи в пероксиде водорода вследствие образования комплекса между H_2O_2 и гидроксилсодержащими соединениями. Снижение энергии активации разложения пероксида водорода в присутствии кетонов обусловлено образованием органических пероксидов и гидропероксидов.

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСОРАДИКАЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

При окислении органических веществ пероксидом водорода по радикальному механизму важная роль принадлежит их взаимодействию с гидроксильными радикалами. Оно может протекать либо через присоединение радикалов $\cdot\text{OH}$ по кратной связи, либо посредством отрыва лабильного атома водорода от органического вещества с образованием молекулы воды, либо в результате «прилипания» гидроксорадикала к ароматическому кольцу. В частности, достаточно хорошо изучена реакция инициирования радикалами $\cdot\text{OH}$ полимеризации ненасыщенных мономеров, заключающаяся в присоединении гидроксорадикала к веществам, содержащим двойные связи [12].

Возможно также присоединение гидроксорадикала к бензолу и некоторым его производным [40—43], в результате чего образуются гидроксо-

производные циклогексадиена. На протекание гидроксилирования бензола, его галогенпроизводных и фенола, в частности, указывается в работе [40], в которой изучены ИК-спектры радикалов, полученных в водно-органической среде под действием пучка электронов.

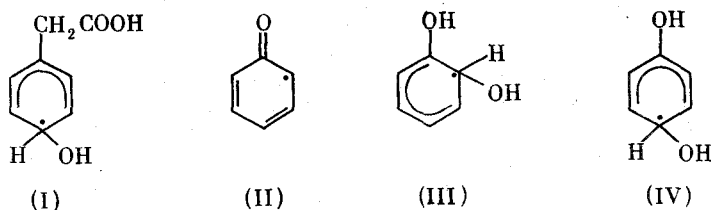
Взаимодействие бензола и его производных с гидроксорадикалами протекает путем присоединения последних к ароматическому кольцу с константой скорости $4,3 \cdot 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (при 23° С). В присутствии кислорода воздуха возникающие радикалы присоединяют кислород с образованием пероксорадикалов, которые, в свою очередь, распадаются на фенол или его производные и радикалы HO_2 [40].

Ввиду высокой реакционной способности $\cdot\text{OH}$ -радикалов, проявляющейся при прямом присоединении их к ароматическому кольцу бензола и его производных, можно ожидать близости констант скоростей этих реакций [41]. Действительно, константы скорости присоединения гидроксорадикалов к бензолу, толуолу и бензойной кислоте при 25° С изменялись в довольно узком диапазоне $(2,1 \div 3,3) \cdot 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

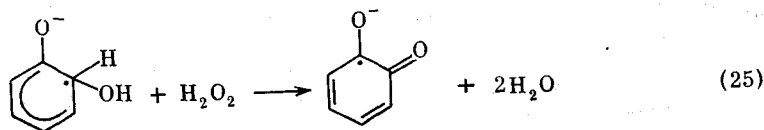
В работе [42] приведены константы скорости присоединения гидроксорадикалов к ряду производных бензола и показано, что они снижаются при переходе от amino- и гидроксизамещенных к нитро- и сульфопроизводным.

Взаимодействие гидроксильных радикалов с фенилуксусной кислотой [44] приводит, по данным ЭПР, к получению радикалов (I), которые в кислой среде распадаются с образованием углекислого газа, воды и бензильного радикала.

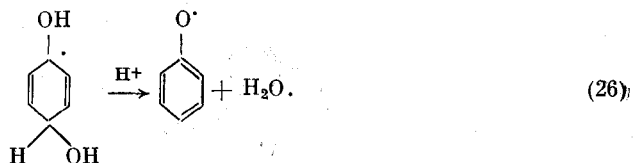
Присоединение гидроксорадикалов к фенолу приводит к образованию различных продуктов в зависимости от pH раствора [43]. В кислых растворах при $\text{pH} \approx 1$ образуются радикалы (II), увеличение pH до 3,9—7 приводит к появлению гидроксоциклодиенильных радикалов (III) и (IV), которые в щелочной среде ионизируются.



Последние под действием пероксида водорода окисляются по реакции [43]

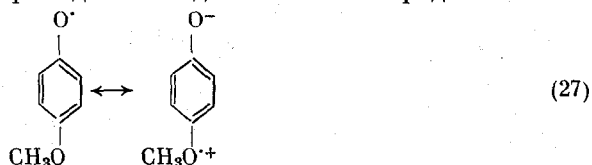


Авторы [43] предполагают, что при взаимодействии фенола с радикалами $\cdot\text{OH}$ в кислой среде возникают феноксильные радикалы в результате отщепления воды от образовавшихся гидроксоциклодиенильных радикалов по реакции

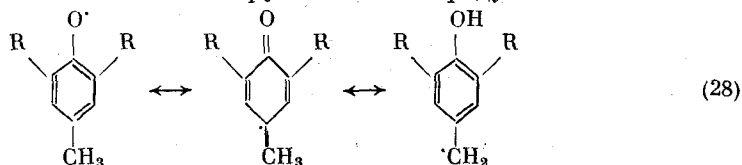


В работе [45] содержится обширный обзор методов получения, строения и изомеризации феноксирадикалов, образующихся при взаимодействии фенола и его производных с гидроксорадикалами. Показано, что электронная плотность в феноксильных радикалах распределяется по ароматическому кольцу и атомам заместителей. Таким образом, в феноксорадикалах наряду с феноксильным кислородом реакционными центрами могут быть углеродные атомы кольца и атомы заместителей в орто- и пара-положениях.

Изучение спектров ЭПР ряда феноксирадикалов позволило проанализировать их сверхтонкую структуру и найти константы расщепления на кольцевых протонах и ядрах заместителей. Метоксильные и некоторые другие аналогичные группы снижают константы расщепления на кольцевых протонах, особенно в орто-положении, в гораздо большей степени, чем алкильные группы. Это означает, что заметная часть электронной плотности таких радикалов приходится на два атома кислорода:

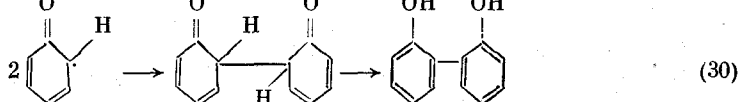
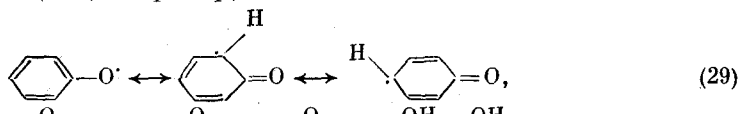


Введение изотопной дейтериевой метки в гидроксильную группу [47] и в *n*-метильную группу ионола [48] позволило доказать возможность перегруппировки феноксирадикалов, содержащих метильную группу в пара-положении, в бензильные радикалы ($R = \text{трет-C}_4\text{H}_9$) с перемещением водорода из *n*-метильной группы к кислороду:

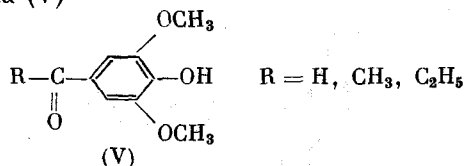


Возможность такой перегруппировки подтверждена также ЭПР-спектральными исследованиями кинетики распада *n*-алкилфеноксикальков [45].

Миграцией протона сопровождается также процесс димеризации феноксильных радикалов при окислительной олигомеризации фенола [49]. По данным ИК-спектроскопии в образующемся олигомере фенольные структурные единицы связаны С—С-связями в орто- и пара-положениях. Процесс протекает ступенчато путем димеризации феноксорадикалов с последующей енолизацией, например, по схеме



Соединения типа (V)



дают стабильные феноксирадикалы со средним временем полупревращения около 5 ч, тогда как в случае ванилина и его производных сигналы ЭПР практически не наблюдаются или наблюдаются слабые сигналы [50]. Стабильность феноксирадикалов сирийского ряда, по мнению авторов [50], обусловлена наличием двух орто-заместителей и СО-группы в паре-положении (у ванилина имеется лишь одна *о*-метоксигруппа). Стабильные феноксильные радикалы медленно превращаются в продукты, окрашенные в красный цвет, вероятно в *с*-хиноны.

В реакциях присоединения гидроксильных радикалов к различным производным бензола и бензоат-иона выполняется правило Гаммета, описывающее зависимость констант скорости реакций от типа заместителя

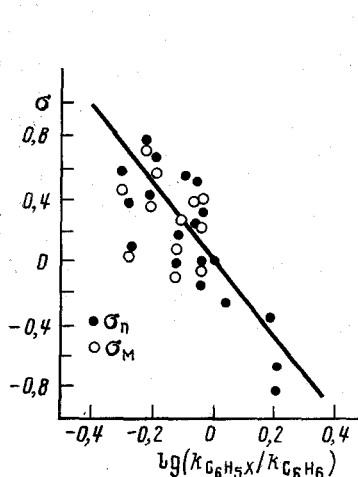


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость между логарифмом относительной константы скорости взаимодействия гидроксорадикала с замещенными бензола и константой Гаммета для заместителей [42]

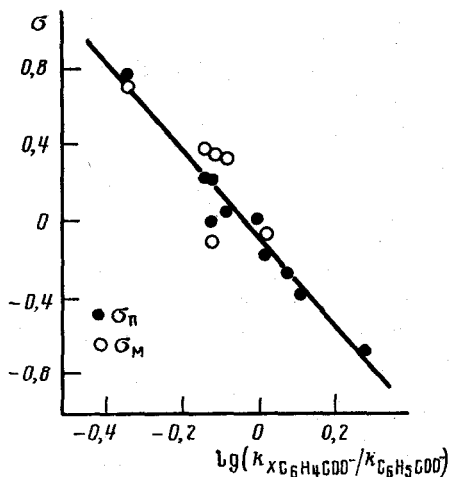


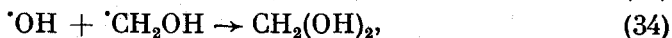
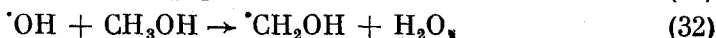
Рис. 3

Рис. 3. Зависимость между логарифмом относительной константы скорости взаимодействия гидроксорадикала с замещенными бензоат-иона и константой Гаммета для заместителей [42]

(рис. 2, 3), причем величина реакционной константы ρ близка к $-0,4$, что указывает на электрофильный характер $\cdot\text{OH}$ -радикала в этих реакциях [42].

Исследованию реакций радикалов $\cdot\text{OH}$ с альдегидами посвящена работа [51]. Взаимодействие гидроксорадикалов с акролеином и метакролеином происходит путем присоединения $\cdot\text{OH}$ по двойной связи, тогда как реакция с кротоновым альдегидом включает отрыв атома водорода от метильной группы.

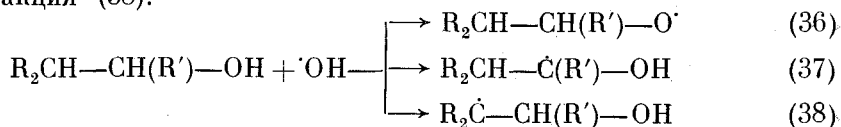
Методом ЭПР изучена кинетика расходования гидроксометильных радикалов, образующихся в результате взаимодействия метанола с $\cdot\text{OH}$ -радикалами, полученными путем фотолиза пероксида водорода [52]. Авторы предполагают протекание процесса по следующей схеме:



Методом импульсного фотолиза с регистрацией кинетики спада сигнала ЭПР измерена константа скорости реакции (35), которая оказалась равной $3,5 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Найдены также константы скоростей реакций (33) и (34), равные $1,5 \cdot 10^8$ и $2,8 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно (при 213 К). Константа скорости реакции (32) равна $8,4 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [53].

Методом ЭПР исследована также структура радикалов, образующихся при взаимодействии органических кислот и простых эфиров с гидроксорадикалами [54]. При реакции между [•]ОН-радикалами и алифатическими кислотами, их галогено- и гидроксопроизводными наблюдается, в основном, отщепление атома водорода и образование радикала с неспаренным электроном на атоме углерода в α-положении к карбоксильной группе. Однако в случае муравьиной и малоновой кислот происходит отрыв атома водорода от карбоксильной группы. В последнем случае реакция сопровождается декарбоксилированием. Кислоты, содержащие двойные связи, например maleиновая и метакриловая, присоединяют гидроксорадикал по кратной связи с образованием радикала с неспаренным электроном на соседнем атоме углерода. При взаимодействии простых эфиров с гидроксорадикалами образуются, в основном, радикалы с неспаренным электроном на α-углеродном атоме по отношению к атому кислорода.

Анализ взаимодействия между спиртами и [•]ОН-радикалами [55] показал, что реакция (36) протекает лишь в небольшой степени; в случае метанола, этанола и пропанола-2 преобладает процесс (37) (более чем на 90%), тогда как для *n*-пропанола, *n*-бутанола и изобутанола возможна также реакция (38).



В работе [56] найден ряд констант скоростей отрыва гидроксильными радикалами атома водорода от алифатических соединений. При взаимодействии [•]ОН-радикалов с алифатическими кислотами константа скорости реакции увеличивается с увеличением числа водородных атомов в молекуле кислоты. Эта константа может быть рассчитана по правилу аддитивности парциальных активностей водородных атомов, находящихся в различном положении по отношению к карбоксильной группе: вклады в константу скорости реакции атомов H, находящихся в α-положениях к карбоксильным группам CH₃COO⁻, RCH₂COO⁻ и R₂CHCOO⁻, составляют соответственно $0,14 \cdot 10^8$; $1,75 \cdot 10^8$ и $5,3 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (на атом), а вклады атомов H групп CH₃R, RCH₂R и R₂CHR, находящихся в других положениях, — соответственно $0,36 \cdot 10^8$, $3,0 \cdot 10^8$ и $8,4 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (на атом). Необходимо отметить, что циклические карбоксилсодержащие соединения менее активны, чем соответствующие им ациклические.

Спирты [56] обладают большей реакционной способностью при взаимодействии с радикалами [•]ОН, чем кислоты, однако характер зависимости константы скорости реакции от длины углеводородной цепи сохраняется. При этом парциальные вклады активности водородных атомов в α-положениях групп CH₃OH, RCH₂OH и R₂CHOH составляют соответственно $1,8 \cdot 10^8$; $5,0 \cdot 10^8$ и $8,8 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Увеличение числа гидроксильных групп в молекуле спирта приводит к снижению скорости реакции, что объясняют гидратацией спирта.

Измеренные в [56] константы скорости реакций взаимодействия гидроксильных радикалов с эфирами были, в отличие от констант, приведенных в [57], несколько ниже, чем константы скорости реакций с соответствующими спиртами [56]. Парциальные активности атомов водорода в α-положениях групп CH₃OR, RCH₂OR, (RO)₂CH₂, (RO)₂CHR и ROCR₂CH₂OH

составляют $0,6 \cdot 10^8$; $1,4 \cdot 10^8$; $0,5 \cdot 10^8$; $0,9 \cdot 10^8$ и $1,65 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно. Отмечена также хорошая корреляция между константами скоростей взаимодействия гидроксильных радикалов с исследованными алифатическими соединениями и константами заместителей Гаммета. При этом значение ρ -фактора составляет $-0,96$, т. е. $\cdot\text{OH}$ -радикал атакует алифатическое соединение как электрофильный реагент.

Изучено взаимодействие алифатических соединений различных классов с $\cdot\text{OH}$ -радикалами, получаемыми при радиоллизе воды под действием ^{60}Co , и найден ряд констант скоростей этих реакций [57]. В частности, установлено, что закон аддитивности вкладов CH_2 -групп исследованных соединений в константу скорости реакции выполняется лишь для достаточно узкого круга веществ, содержащих до 4–6 атомов углерода. При дальнейшем увеличении длины углеводородной цепи рост константы скорости реакции замедляется (рис. 4). Отмечено также значительное увеличение константы скорости взаимодействия гидроксильных радикалов с аминами и карбоновыми кислотами по мере повышения pH, причем наибольшие значения достигаются в области $\text{p}K_a$ кислоты. По-видимому, это подтверждает, что под действием гидроксорадикалов предпочтительно образуются карбоксилатные радикалы (а не радикалы с неспаренным электроном на соседних атомах углерода) по реакции

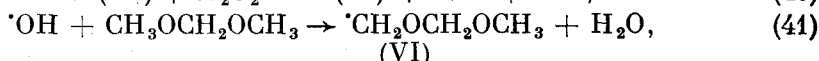
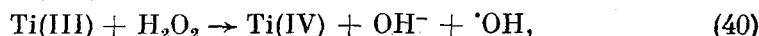


и легче происходит одноэлектронное окисление карбоксилат-иона соли до соответствующего карбоксильного радикала, нежели отрыв атома водорода от карбоксильной группы соответствующей карбоновой кислоты.

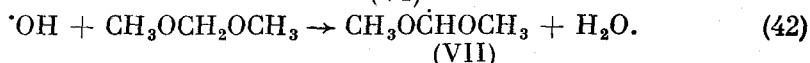
IV. РЕАКЦИЯ ИНДУЦИРОВАННОГО РАСПАДА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучение кинетики процессов окисления органических соединений пероксидом водорода с помощью ЭПР показало, что наряду с образованием радикалов органических веществ при их взаимодействии с гидроксорадикалами (см. гл. III) и рекомбинацией радикалов при определенных условиях наблюдается индуцированный распад пероксида водорода под действием радикалов органических соединений.

При исследовании кинетики окисления диметоксиметана системой пероксид водорода—титан(III) методом ЭПР обнаружено [58] два типа радикалов (VI) и (VII):



(VI)



(VII)

Закономерность изменения концентрации радикалов во времени показывает, что порядок реакции по последним близок к $3/2$. Рассчитанные по аррениусовской зависимости константы скорости расходования радикалов (VI) и (VII) составляют соответственно

$$k_1 = 4 \cdot 10^{14} \exp(-61\,800/RT) \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (43)$$

$$k_2 = 1 \cdot 10^{14} \exp(-54\,300/RT) \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (44)$$

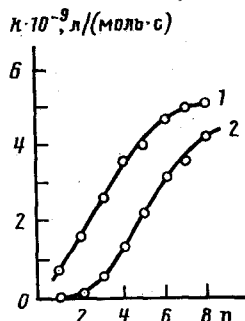
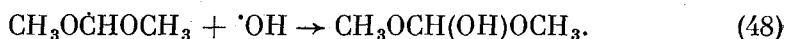


Рис. 4. Зависимость констант скорости реакции гидроксорадикалов с алифатическими спиртами (1) и дикарбоновыми кислотами (2) от числа атомов углеводородной цепи [57]

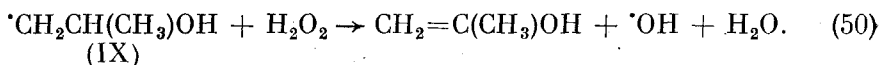
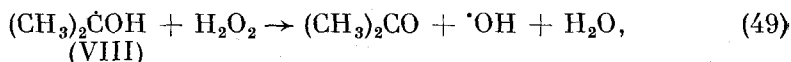
Скорость расходования радикалов не зависит от начальной концентрации титана(III) и пропорциональна начальной концентрации H_2O_2 в первой степени. Газохроматографический анализ продуктов реакции показал наличие формальдегида, муравьиной кислоты и метанола, тогда как димеров диметоксиметана не было обнаружено, на основании чего авторы [58] сделали вывод, что реакция квадратичного обрыва цепи радикалами (VI) и (VII) практически не протекает.

С помощью ЭПР-спектроскопии установлено, что распад радикалов (VI) и (VII) также не играет существенной роли. На основании приведенных данных была предложена кинетическая схема процесса, включающая реакции (40)–(42) и предусматривающая индуцированный распад H_2O_2 по реакциям (45), (46), а также перекрестный обрыв цепи с участием радикалов (VI), (VII) и $\cdot\text{OH}$.



Однако найденные порядки реакций не обоснованы [58] анализом приведенной кинетической схемы.

В работе [59] исследован процесс окисления пропанола-2 системой H_2O_2 —Ti(III). Методом ЭПР показано образование радикалов двух типов: $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ (VIII) и $\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (IX). При избытке пероксида водорода в системе кинетические зависимости изменения концентрации радикалов во времени хорошо линеаризуются в соответствии с уравнениями 1-го порядка или порядка $3/2$ по радикалам. Порядок по пероксиду водорода для радикалов (VIII) и (IX) оказался равным 1,1 и 1,2 соответственно. Исследователи предположили, что расходование радикалов в этих условиях происходит в реакциях индуцированного распада пероксида:



При этом продукт второй реакции представляет собой енольную форму ацетона. Тепловой эффект реакций (49) и (50) (ΔH) составляет -205 и -165 кДж/моль, а энергия активации $-48,1$ и $48,5$ кДж/моль.

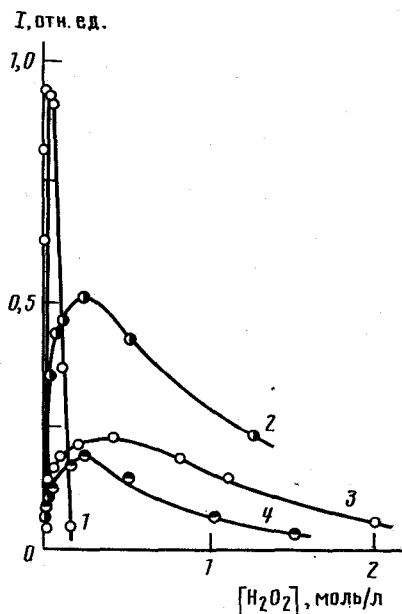
При низких же концентрациях пероксида водорода расходование радикалов спирта происходит по уравнению второго порядка, что указывает на бимолекулярный обрыв этих радикалов. Однако авторы считают, что радикалы, образующиеся по реакциям (49) и (50), относительно малоактивны по отношению к субстрату, поэтому радикально-цепной процесс не играет существенной роли. Остаются невыясненными причины различной реакционной способности радикалов $\cdot\text{OH}$, образовавшихся по реакциям (49), (50) и по реакции (40) титана(III) с H_2O_2 .

Авторы [60] обратили внимание, что при низкой скорости иницирования, соответствующей низкой концентрации титана(III), концентрация радикалов (IX) превышает концентрацию радикалов (VIII), а при высокой скорости иницирования, отвечающей высоким концентрациям титана(III), на начальных стадиях наблюдается обратная зависимость. Полагают, что это обусловлено участием радикалов (VIII) в радикально-цепном процессе, имеющем место при низких скоростях иницирования, причем длина цепи увеличивается с ростом концентрации пероксида во-

дорода. По-видимому, это свидетельствует о том, что только радикалы (VIII) могут вызывать индуцированный распад пероксида водорода.

В работе [61] описано изменение концентрации радикалов в зависимости от концентрации реагентов при окислении пропанола-2 пероксидом водорода, инициированном окислительно-восстановительными системами, содержащими H_2O_2 и металл переменной валентности: ванадий(IV), титан(III), хром(II), железо(II). При увеличении концентрации пероксида водорода в системе концентрация радикалов пропанола-2 проходит через максимум (рис. 5), тогда как рост концентрации металла переменной

Рис. 5. Относительная интенсивность сигнала ЭПР для радикалов, образующихся в реакциях пероксида водорода с пропанолом-2 в присутствии титана(III) (рН 1) (1), ванадия(IV) (рН 3) (2) железа(II) (рН 1) (3) и (рН 3) (4) при концентрациях пропанола-2 и металла 2,5 моль/л [61]

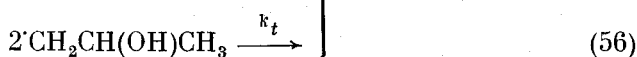
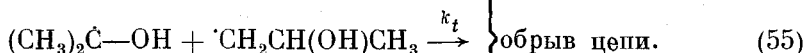
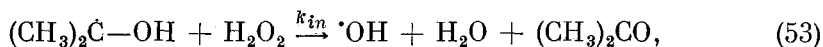
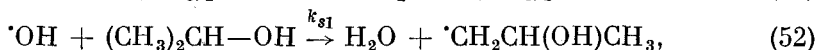
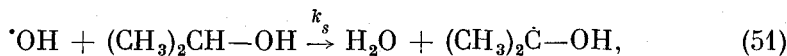


валентности приводит к значительному снижению концентрации радикала (VIII) и практически не изменяет концентрацию радикалов (IX). Анализ экспериментальных данных об изменении концентрации радикалов спирта, полученных при радиоллизе H_2O_2 , в зависимости от концентрации исходных веществ позволил рассмотреть возможность протекания индуцированного распада H_2O_2 под действием радикала (VIII) в различных диапазонах концентраций реагентов. Предложен механизм процесса, аналогичный описанному ранее, с тем лишь отличием, что предусматривается квадратичный обрыв цепи спиртовыми радикалами, а не перекрестный обрыв последних с участием $\cdot OH$ -радикалов. Показано, что по мере увеличения концентрации пероксида водорода в процессе его индуцированного распада растет длина цепи.

Исследование влияния концентрации радикалов $HO_2\cdot$ на концентрацию спиртовых радикалов в этой системе показало [61], что пергидроксо-радикалы не оказывают существенного влияния на содержание других радикалов. Поэтому авторы считают основной активной частицей гидро-ксорадикалы.

В работе [62] исследован механизм взаимодействия пероксида водорода со спиртами при инициировании процесса радиолизом H_2O_2 . Методом ЭПР найдена концентрация радикалов пропанола-2 в системе. С увеличением концентрации пероксида водорода общее содержание радикалов в системе практически не изменяется, тогда как отношение концентраций радикалов (IX) к (VIII) увеличивается. Повышение же скорости инициирования за счет увеличения интенсивности облучения приводит к

росту обоих этих показателей. При увеличении концентрации пропанола-2 концентрация радикала (IX) и общая концентрация радикалов проходят через максимум уже при малом содержании спирта, тогда как концентрация радикала (VIII) постоянно растет. Авторы [62] считают, что окисление пропанола-2 протекает по радикально-цепному механизму, включающему индуцированное разложение пероксида по реакции (53) и квадратичный обрыв цепи с участием радикалов (VIII) и (IX).



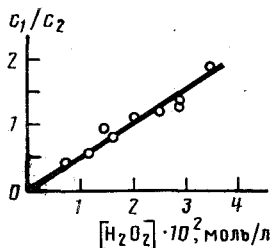
Полагают, что в связи с высокой скоростью иницирования длина цепи невелика, концентрации радикалов (VIII) и (IX) сопоставимы и возможен обрыв цепи всеми радикалами. На основании приведенной схемы получено [62] выражение для соотношения концентраций радикалов в системе:

$$[\text{IX}]/[\text{VIII}] = k_{s1}k_{in}(k_s + k_{s1})^{-1}(2k_t w_i)^{-1/2}[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (57)$$

(w_i — скорость иницирования), которое подтверждается экспериментальными данными (рис. 6).

Косвенным подтверждением того, что радикал (IX) не может участвовать в индуцированном распаде H_2O_2 является тот факт, что *трет*-бутиловый спирт не вызывает такового.

Рис. 6. Зависимость отношения концентраций радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (c_1) и $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ (c_2) от концентрации пероксида водорода при фотолизе последнего в водном растворе 0,68 моль/л ацетона и 0,65 моль/л пропанола-2 при 30° С [62]



Аналогичный механизм предложен также для описания взаимодействия пероксида водорода с другими кислородсодержащими соединениями (метанолом, этанолом, тетрагидрофураном, диоксаном, диэтиловым эфиром и др.). Некоторые константы скорости индуцированного разложения пероксида представлены в табл. 1.

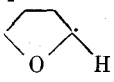
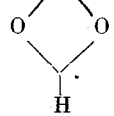
При иницировании взаимодействия пероксида водорода со спиртами системой H_2O_2 —титан(III) индуцированный распад пероксида наблюдается только при его высоких концентрациях, причем длина цепи не очень велика [63]. Это, очевидно, связано с большой скоростью реакции между H_2O_2 и титаном(III). Аналогичные результаты получены в работе [64].

Таким образом, индуцированный распад пероксида водорода может протекать под действием радикалов, в которых неспаренный электрон находится на α -углеродном атоме кислородсодержащих соединений. Длина цепи в этом процессе может колебаться в широких пределах в зависимости от скорости иницирования.

Константа скорости индуцированного распада пероксида водорода под действием радикалов органических соединений может увеличиваться при снижении окислительно-восстановительного потенциала последних, как это наблюдается при их взаимодействии с пероксидом бензоила [65].

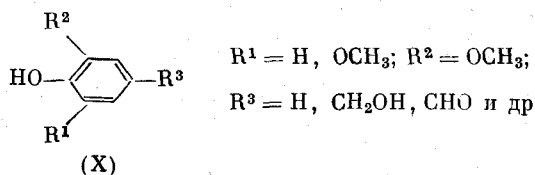
Таблица 1

Константы скорости индуцированного распада пероксида водорода под действием различных радикалов при 20° С

Радикал	$k \cdot 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Ссылки
$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	35 5 4 2,3 4	[62] [63] [66] [67] [68]
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$	18 15	[64] [69]
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$	51 50	[62] [63]
$\cdot\text{CO}_2^-$	70	[70]
	3	[67]
	6	[67]
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{CH}_3$ $\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	5,5 110	[67] [67]

V. ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Интерес к этому вопросу связан с необходимостью выяснения механизма действия фенольных антиоксидантов, механизма инициирования пероксидом водорода привитой полимеризации мономеров к природному полифенольному соединению — лигнину и его производным [14], а также химизма делигнификации древесины пероксидом водорода [10]. Макромолекулы лигнинов хвойной древесины содержат структурные единицы 4-окси-3-метоксифенилпропана (гваяцилпропана), а в лигнинах древесины лиственных пород имеются также структуры 4-окси-3,5-диметоксифенилпропана (сирингилпропана) [71]. Поэтому фенольные соединения

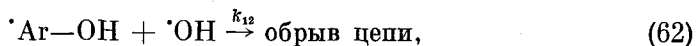
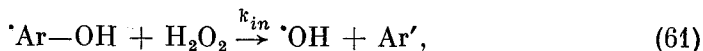
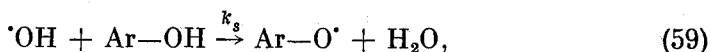
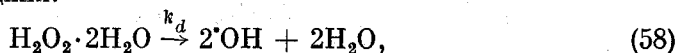


могут служить простейшими моделями гваяциловых и сирингильовых структурных звеньев лигнина.

Кинетика окисления гваякола ($R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = R^3 = \text{H}$) пероксидом водорода при pH 4,0 в инертной атмосфере исследована в работе [22]. Гваякол заметно ускоряет разложение H_2O_2 , причем порядок реакции по последнему близок к 1, а по гваяколу — к $1/2$, эффективная энергия активации составляет 90 кДж/моль. Мономер (акриламид) замедляет скорость реакции до скорости распада H_2O_2 в воде, что свидетельствует о радикально-цепном механизме процесса и об инициировании его за счет гомолиза пероксида водорода.

Для обоснования полученных результатов предложена [22] кинетическая схема окисления пероксидом гваякола и других фенолов, предусматривающая образование феноксильных радикалов, их последующую

изомеризацию в арильные радикалы и индуцированный распад H_2O_2 под действием последних:



где Ar' — продукт окисления фенольного соединения. Из этой схемы методом квазистационарных концентраций получено уравнение (63) распада H_2O_2

$$w = k_d \{1/2 + (1/4 + k_s k_{in} (k_d k_{12})^{-1} [\text{Ph}])^{1/2}\} [\text{H}_2\text{O}_2], \quad (63)$$

где $[\text{Ph}]$ — концентрация фенольного соединения. Его можно преобразовать к виду (64), согласующемуся с экспериментальными данными:

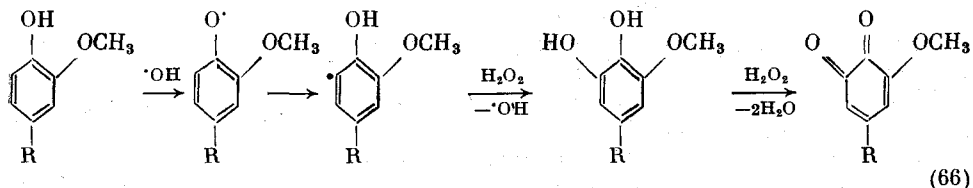
$$w^2 / (k_d [\text{H}_2\text{O}_2]^2) - w / [\text{H}_2\text{O}_2] = (k_s k_{in} / k_{12}) [\text{Ph}]. \quad (64)$$

Если скорость индуцированного разложения H_2O_2 значительно выше скорости его гомолиза, то уравнение (63) упрощается до выражения (65), которому соответствуют экспериментально найденные порядки реакции [22].

$$w = (k_d k_s k_{in} / k_{12})^{1/2} [\text{Ph}]^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (65)$$

О механизме иницирования пероксидом водорода прививки мономеров к лигнину судили также на основании результатов кинетических исследований полимеризации мономеров в присутствии фенольных соединений, моделирующих структурные звенья лигнина [72—74]. Сопоставление влияния гваякола и вератрола (*o*-диметоксибензола) [72], ванилинсульфоната (3-метокси-4-оксибензилсульфоната), *n*-оксибензилсульфоната и вератрилсульфоната (3,4-диметоксибензилсульфоната) [73], гваякола и 2,6-диметоксифенола [74] на скорость полимеризации мономеров привело исследователей к выводу о том, что кинетика процесса зависит от наличия фенольного гидроксила и вакансий в орто-положении фенольной структуры модельного соединения [75].

Кинетическая схема (58)—(62) также предусматривает гомолитический разрыв ОН-связей фенольного соединения с дальнейшей изомеризацией феноксирадикалов, не имеющих заместителей в орто-положении, в арильные радикалы, способные индуцировать цепной распад H_2O_2 [76]:



Согласно этой схеме, накопление хинонов должно соответствовать снижению содержания фенольных гидроксидов и не сопровождается деметилированием исходного вещества, причем на образование 1 моля хинонов должно расходоваться 2 моля H_2O_2 . Однако функциональный анализ продуктов окисления гваякола показал [76], что снижение содержания фенольных гидроксидов хорошо соответствует не только накоплению хинонов, но и уменьшению содержания метоксигрупп, а также расходу пе-

Таблица 2

**Зависимость функционального состава (в ммоль/г гваякола)
продуктов окисления гваякола от концентрации пероксида
водорода [76]**

$[H_2O_2]$, ммоль/г гваякола	$[OH]$	$[OCH_3]$	$[Хиноны]$	$-\Delta[OH]$	$-\Delta[OCH_3]$
0	8,06	8,06	0	0	0
1,90	6,61	6,51	1,40	1,45	1,55
3,81	4,66	3,96	3,56	3,40	4,10

Примечание. Условия проведения реакции: концентрация гваякола — 161 ммоль/л, температура — 70° С и продолжительность реакции — 1,5 ч.

роксида водорода (табл. 2), что противоречит схеме (66). Таким образом, на окисление гваякола до хинона расходуются эквимолекулярное (а не удвоенное) количество H_2O_2 и хинон образуется преимущественно за

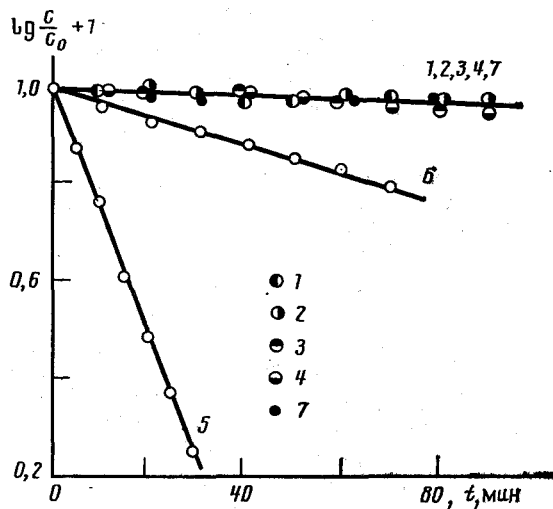
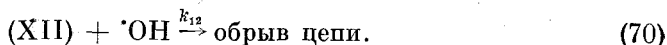
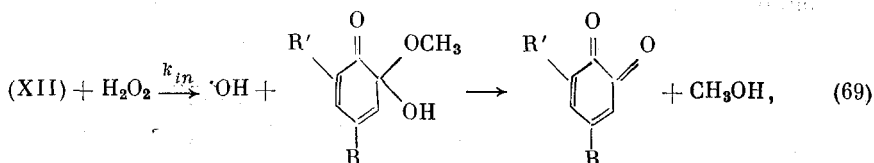
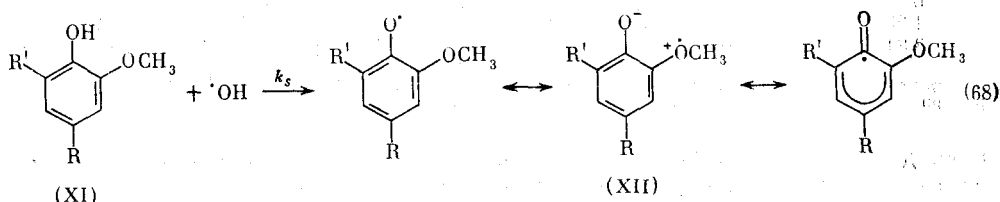
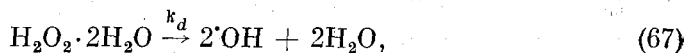


Рис. 7. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых распада H_2O_2 в воде (1), в растворах вератрола (2), фенола (3), гваякола в присутствии 0,141 моль/л акриламида (4), гваякола (5), сиреневого альдегида (6) и сиреневого альдегида в присутствии 0,282 моль/л акриламида (7) при pH 4, температуре 70° С, начальных концентрациях H_2O_2 1,06 ммоль/л и фенольного соединения 4,03 ммоль/л [76]

счет деметилирования гваякола, а не в результате возникновения соответствующих связей в вакантном орто(или пара)-положении к фенольному гидроксилу, как показано на схеме (66) [76].

Эти представления подтверждаются исследованиями кинетики взаимодействия пероксида водорода с фенолом, вератролом и сиреневым альдегидом (3,5-диметокси-4-оксибензальдегидом), которые моделируют структуры с вакантными и замещенными орто- и пара-положениями по отношению к свободным фенольным гидроксильным группам и гидроксильным группам, включенным в простые эфирные связи. Исследования показали, что из них лишь сиреневый альдегид способен вызывать индуцированный распад H_2O_2 (рис. 7). Следовательно, для протекания радикально-цепного разложения пероксида необходимо наличие незамещенной фенольной гидроксильной группы в бензольном кольце и присутствие в нем других заместителей, а вакантность орто- или пара-положений по отношению к ней не является обязательной [76].

С учетом сказанного экспериментальные данные [22, 76] могут быть описаны кинетической схемой (67)–(70), предусматривающей индуцированный распад H_2O_2 под действием феноксирадикала по реакции (69), так как электронная плотность его неспаренного электрона преимущественно распределена между двумя атомами кислорода [46] (см. гл. III).



Расчет по этой схеме методом квазистационарных концентраций взаимодействия H_2O_2 с гваяколом ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}$) приводит к уравнению (63), согласующемуся с приведенными выше кинетическими результатами.

Исследование окисления пероксидом водорода ванилина [77] позволяет оценить влияние на кинетику процесса присутствующих в бензольном кольце наряду с фенольными гидроксилами карбонильных и метоксильных групп; ванилин также может служить в первом приближении моделью гваяциловых структурных единиц лигнина с карбонильными группами в боковой цепи. Скорость расходования H_2O_2 в присутствии ванилина выше скорости разложения пероксида в воде в аналогичных условиях, но заметно ниже, чем в растворе гваякола. Опыты с введением в систему акриламида также подтверждают радикально-цепной механизм реакции. С целью выяснения влияния заместителей в бензольном кольце на кинетику процесса проведены эксперименты по окислению бензальдегида и его смеси с гваяколом, показавшие способность альдегидных групп взаимодействовать с гидроксорадикалами с образованием радикалов, не вызывающих индуцированного цепного распада H_2O_2 .

Изучение функционального состава продуктов окисления ванилина пероксидом водорода показало [76], что количество образующихся хино-

Таблица 3

Зависимость функционального состава (в ммоль/г ванилина) продуктов окисления ванилина пероксидом водорода от концентрации последнего [76]

$[\text{H}_2\text{O}_2]$, ммоль/г ванилина	$[\text{COOH}]$	$[\text{OH}]$	$[\text{OCH}_3]$	$[\text{Хиноны}]$	$[\text{COOH}] +$ $[\text{Хиноны}]$	$-\Delta[\text{OH}]$	$-\Delta[\text{OCH}_3]$
0	0	6,53	6,57	0	0	0	0
1,75	0,93	5,80	6,09	0,72	1,65	0,73	0,48
3,50	2,02	5,44	5,68	1,22	3,24	1,09	1,11
7,00	4,13	4,64	4,26	2,14	6,27	1,89	2,31

Примечание. Условия проведения реакции: концентрация ванилина — 63,4 ммоль/л, температура — 80° С, продолжительность реакции — 6 ч.

нов примерно соответствует снижению содержания гидроксильных и метоксильных групп, карбонильные группы окисляются в карбоксильные, а расход H_2O_2 отвечает суммарному накоплению хинонных и карбоксильных групп (табл. 3). Методом тонкослойной хроматографии в оксидате идентифицирована ванилиновая кислота.

Это свидетельствует, что в окислении ванилина участвуют два реакционных центра: фенольный гидроксил и альдегидная группа.

Реакция имеет первый порядок по пероксиду водорода, так как начальная скорость его расходования пропорциональна концентрации H_2O_2 (рис. 8). Зависимость же эффективной константы скорости реакции

$w \cdot 10^5$, моль/(л·мин)

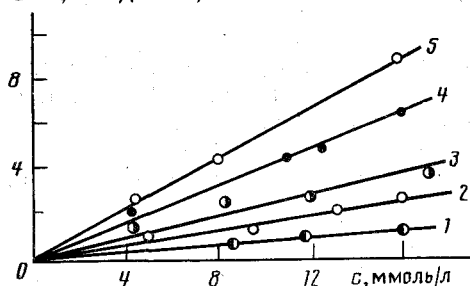


Рис. 8

$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$, мин⁻¹

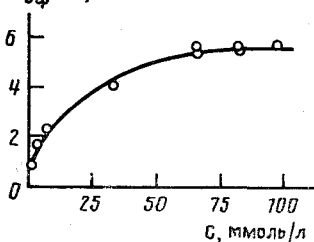


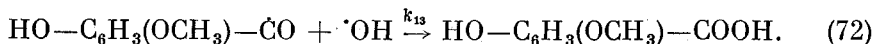
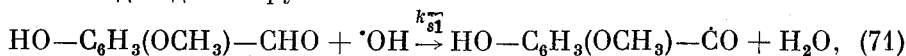
Рис. 9

Рис. 8. Зависимость скорости расходування H_2O_2 при окислении ванилина от начальной концентрации пероксида водорода при 70°C и начальных концентрациях ванилина (ммоль/л): 0,66 (1), 3,29 (2), 6,58 (3), 32,9 (4), 65,8 (5)

Рис. 9. Влияние начальной концентрации ванилина при его окислении H_2O_2 на эффективную константу скорости расходування пероксида водорода при 70°C

от концентрации ванилина имеет сложный характер: она увеличивается с ростом концентрации последнего, стремясь к предельному значению (рис. 9), так что порядок реакции по ванилину изменяется от $1/2$ до нуля. Эффективная энергия активации составляет 97 кДж/моль.

Приведенные данные дают основание описать окисление ванилина (X1) ($\text{R} = \text{CHO}$, $\text{R}' = \text{H}$) пероксидом водорода кинетической схемой (67)–(70), дополненной уравнениями реакций (71) и (72) окисления ванилина по альдегидной группе:



Из схемы (67)–(72) методом квазистационарных концентраций может быть получена математическая модель кинетики процесса:

$$w = k_{\text{эф}} [\text{H}_2\text{O}_2], \quad (73)$$

где w — скорость расходування H_2O_2 при окислении ванилина,

$$k_{\text{эф}} = (2k_{12})^{-1} \{ (F^2 + 4k_d k_{in} k_s k_{12} [\text{Ph}])^{1/2} - F \}, \quad (74)$$

$$F = k_{in} k_{s1} [\text{Ph}] - k_d k_{12}.$$

Уравнение (73) согласуется с представленными на рис. 8 кинетическими результатами.

При низких концентрациях ванилина $k_{in} \gg k_d k_{12} (4k_s [\text{Ph}])^{-1}$ и выражение (73) упрощается

$$w = (k_d k_s k_{in} / k_{12})^{1/2} [\text{Ph}]^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2], \quad (75)$$

что согласуется с экспериментально найденными (при концентрациях ванилина до 33 ммоль/л) частными порядками реакции.

При достаточно высоких концентрациях ванилина разложением (73) в степенной ряд может быть получена зависимость (76), отвечающая найденным из эксперимента частным порядкам реакции в этих условиях

$$w = k_d (1 + k_s/k_{s1})[H_2O_2]. \quad (76)$$

Из рис. 9 видно, что эффективная константа скорости реакции стремится к пределу при увеличении концентрации ванилина. Можно показать, что предел функции (74) определяется выражением

$$\lim_{[Ph] \rightarrow \infty} k_{эф} = k_d k_s / k_{s1}. \quad (77)$$

Из приведенных на рис. 9 данных с помощью уравнения (77) найдены комбинации констант скоростей элементарных реакций $k_d k_s / k_{s1}$ и k_s / k_{s1} , равные соответственно $5,56 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и $12,5$ (при 70°C).

Преобразование зависимости (74) приводит к уравнению

$$(k_{эф} + k_d)/[Ph] = -k_{in}k_{s1}/k_{12} + (k_d k_{in} k_s / k_{12}) (1/k_{эф}), \quad (78)$$

которое, как видно из рис. 10, хорошо описывает кинетические данные. По отсечению и тангенсу угла наклона прямой на рис. 10 найдены отношения констант скоростей элементарных реакций $k_d k_s / k_{s1}$, k_s / k_{s1} , $k_d k_{in} k_s / k_{12}$, $k_{in} k_s / k_{12}$, равные при 70°C $6,38 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$; $14,4$ и $1,70 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-2}$ и $3,84 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ соответственно, причем величины, получаемые по уравнениям (77) и (78), близки друг к другу. Это свидетельствует об адекватности экспериментальных данных математической модели (73), (74), описывающей кинетику окисления ванилина пероксидом водорода в широком диапазоне концентраций реагентов.

Рис. 10. Зависимость между эффективной константой скорости реакции окисления ванилина пероксидом водорода и концентрацией ванилина при 70°C в координатах уравнения (78)

Особенностью окисления пероксидом водорода ванилинового спирта (3-метокси-4-оксибензилового спирта), моделирующего структурные единицы лигнина с бензилспиртовыми гидроксильными, является перенос на начальной стадии процесса реакционного центра с фенольного кислорода ароматического кольца на атом углерода в α -положении [78]. Об этом свидетельствует неизменность содержания фенольных гидроксильных на начальной стадии реакции и соответствие количества прореагировавшего H_2O_2 суммарному накоплению карбонильных и карбоксильных групп (табл. 4) (с помощью тонкослойной хроматографии в качестве продукта окисления ванилинового спирта идентифицирован ванилин).

Кинетические исследования показали ускорение разложения пероксида водорода в водной среде в присутствии ванилинового спирта, причем акриламид подавляет индуцированный распад пероксида, что свидетельствует о радикально-цепном механизме процесса. Частные порядки реакции равны 1 по пероксиду и $1/2$ по ванилиновому спирту. Эффективная энергия активации составляет 92 кДж/моль .

Полученные результаты согласуются [78] с кинетической схемой (79) — (85), в которой предполагается атака радикалом инициатора фенольного гидроксильного и связи C—H спиртовой группы, а также перегруппировка (82) феноксирадикала в бензильный радикал, подтверждаемая ЭПР-

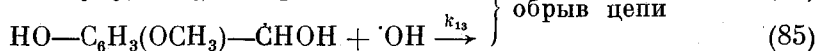
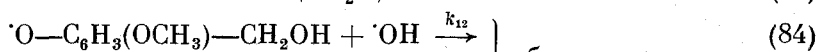
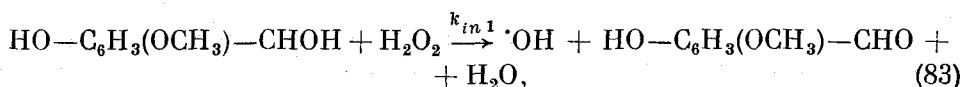
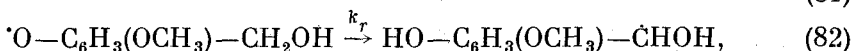
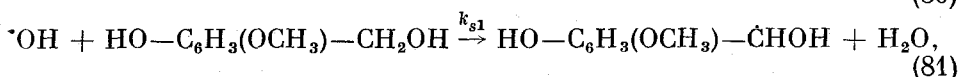
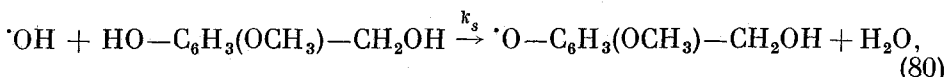
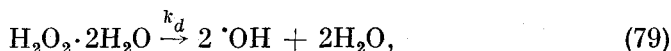
Таблица 4

Изменение функционального состава (в ммоль/г ванилинового спирта) продуктов окисления ванилинового спирта пероксидом водорода в зависимости от количества прореагировавшего H_2O_2 [78]

Количество прореагировавшего H_2O_2 , ммоль/л ванилинового спирта	[ОН _{Фенол}]	[ОСН ₃]	[СООН]	[СНО]
0	6,49	6,47	0	0
0,39	6,49	6,38	0	0,45
0,98	6,49	6,43	0	0,92
1,23	6,57	6,43	0,08	1,01
1,47	6,63	6,46	0,17	1,13

Примечание. Условия проведения реакции: концентрация ванилинового спирта — 66,1 ммоль/л, пероксида водорода — 87,5 ммоль/л, температура — 80° С.

спектральными исследованиями кинетики расходования *n*-алкилфеноксирадикалов [45, 79] (см. гл. III).



Из этой схемы в квазистационарном приближении для длинных цепей при условии

$$k_r (k_s + k_{s1}) k_{13} \gg k_{in1} k_s k_{12} [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (86)$$

вытекает уравнение

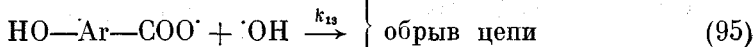
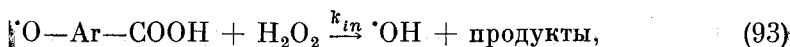
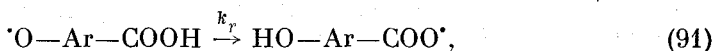
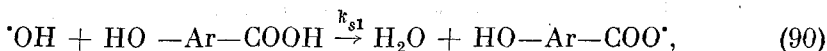
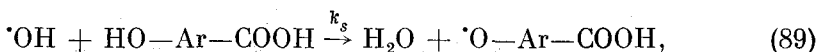
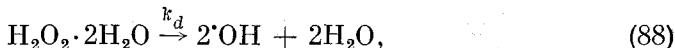
$$w = \{k_d k_{in1} (k_s + k_{s1}) / k_{13}\}^{1/2} [\text{Ph}]^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2], \quad (87)$$

которое согласуется с приведенными выше частными порядками реакции.

Исследована также кинетика взаимодействия пероксида водорода с феноксикарбоновыми кислотами (X), содержащими наряду с фенольным гидроксильным карбоксильную группу: с феруловой ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^3 = \text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$), сиреневой ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^3 = \text{COOH}$), галловой ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OH}$, $\text{R}^3 = \text{COOH}$) и протокатеховой ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{OH}$, $\text{R}^3 = \text{COOH}$) [80, 81].

Установлено, что скорость расходования H_2O_2 в растворе феруловой кислоты растет с увеличением ее концентрации (в диапазоне 0,05—15,5 ммоль/л), а в растворе галловой кислоты скорость реакции возрастает с увеличением концентрации последней лишь до 0,29 ммоль/л, а затем остается практически постоянной. Снижение скорости процесса в присутствии мономера (акриловой кислоты) практически до скорости гомолиза пероксида в воде говорит о радикально-цепном характере реакции и о ее иницировании за счет гомолиза H_2O_2 .

Найденный по начальной скорости расходования пероксида в присутствии указанных феноксикарбоновых кислот порядок реакции по H_2O_2 близок к 1, по феруловой кислоте — к $1/2$, по протокатеховой и сиреневой кислотам равен нулю, а по галловой кислоте изменяется от $1/2$ (при ее концентрации до 0,29 ммоль/л) до нуля (при более высоких концентрациях). Эффективная энергия активации процессов окисления феруловой и галловой кислот составляет 72 и 79 кДж/моль соответственно. Полученные данные [81] согласуются с кинетической схемой (88)–(96), предполагающей образование наряду с феноксильными, карбоксильными и арильными радикалов.



В пользу протекания реакций (91) и (92) свидетельствует тот факт, что если окисление сиреневого альдегида приводит к образованию стабильного феноксирадикала, то при окислении сиреневой и синаповой ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^3 = \text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$) кислот наблюдается лишь слабый сигнал ЭПР [50], так как, по-видимому, их феноксирадикалы способны превращаться в реакционноспособные карбоксильные и арильные радикалы [81]. Продуктами реакции (93) являются *o*-хиноны, что подтверждено цветной реакцией их с этилендиамином.

Из кинетической схемы (88)–(96) методом квазистационарных концентраций получено выражение для скорости радикально-цепного разложения H_2O_2 [80, 81]:

$$w = k_{in} \{ (F_1^2/4 + F_2)^{1/2} - F_1/2 \} [\text{H}_2\text{O}_2], \quad (97)$$

где

$$F_1 = k_r (k_s + k_{s1}) [\text{Ph}] (k_{in} k_{12} [\text{H}_2\text{O}_2])^{-1} + k_s k_{12}^{-1} [\text{Ph}],$$

$$F_2 = k_d (k_s + k_{s1}) (k_{in} k_{12})^{-1} [\text{Ph}].$$

При низких концентрациях феноксикарбоновой кислоты выражение (97) упрощается, принимая вид (98) [81], что отвечает приведенным выше экспериментальным данным по разложению пероксида водорода в присутствии феруловой и галловой (в концентрации ниже 0,29 ммоль/л) кислот.

$$w = \{ k_{in} k_d (k_s + k_{s1}) / k_{12} \}^{1/2} [\text{Ph}]^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (98)$$

При более высоких концентрациях феноксикарбоновой кислоты и пероксида водорода уравнение (97) преобразуется в (99) [81], которому соответствуют приведенные выше эмпирические частные порядки реакций окисления пероксидом водорода протокатеховой, сиреневой и галловой кис-

лот (при концентрациях последней выше 0,29 ммоль/л).

$$w = \{k_d (k_s + k_{s1})/k_{s1}\} [H_2O_2]. \quad (99)$$

Реакция окисления лигносульфоновой кислоты (ЛСК) пероксидом водорода имеет первый порядок по H_2O_2 и около $1/2$ по ЛСК; эффективная энергия активации (58 кДж/моль) заметно ниже, чем при окислении модельных соединений лигнина [82]. Замедление реакции стабильными радикалами 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила свидетельствует о ее радикально-цепном механизме.

На ИК-спектре окисленной пероксидом ЛСК появляется полоса поглощения 1730 см^{-1} , характерная для карбонильных групп [83]. С увеличением начальной концентрации H_2O_2 в продуктах реакции значительно возрастает содержание кислых ОН- и карбонильных групп, количество хинонных групп растет незначительно, а содержание метоксидов почти не изменяется. Это позволяет предположить, что окисление ЛСК

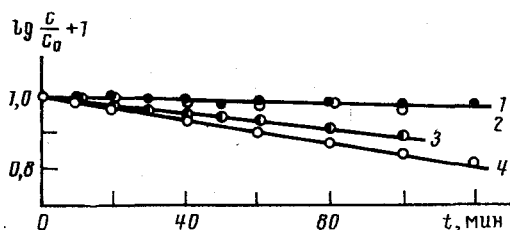
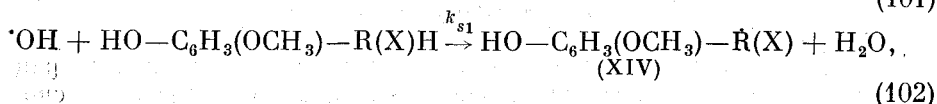
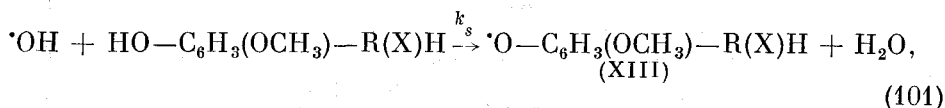
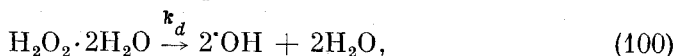
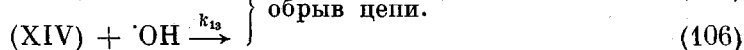
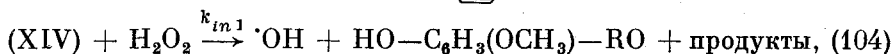
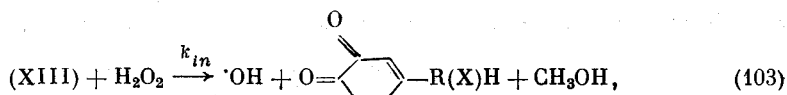


Рис. 11. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования H_2O_2 в воде (1) и в растворах лигносульфоновой кислоты, метилированной диметилсульфатом (2) и диазометаном (3), и исходной ЛСК (4) при концентрациях H_2O_2 2,6 ммоль/л, ЛСК 4,24 ммоль/л и 70°C [83]

пероксидом водорода в значительной степени происходит в боковой цепи. Чтобы выяснить вопрос об участии в окислении фенольных гидроксидов, исследовали [83] кинетику взаимодействия H_2O_2 с лигносульфоновой кислотой, в которой предварительно были прометилированы диазометаном лишь кислые ОН-группы или же диметилсульфатом все гидроксильные группы. В первом случае скорость расходования пероксида была несколько ниже, чем в растворе исходной неметилированной ЛСК, а во втором случае она приближалась к скорости разложения H_2O_2 в воде (рис. 11). Это дает основание полагать, что индуцированный распад пероксида водорода лишь частично протекает с участием феноксирадикалов и в значительной мере — с участием радикалов с неспаренным электроном в боковой цепи.

Полученным результатам соответствует кинетическая схема (100) — (106), в которой предполагается, что накопление карбонильных соединений и хинонов происходит по реакциям (103), (104), а кислых ОН-групп — за счет вторичных окислительных процессов.





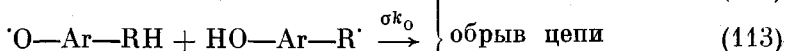
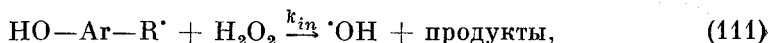
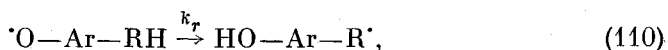
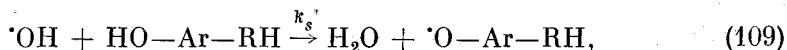
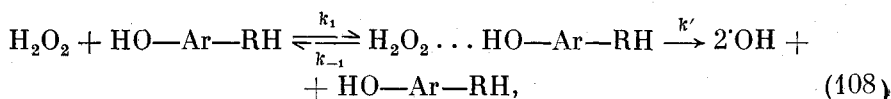
Из этой схемы с помощью кинетической модели маршрутов неразветвленных радикально-цепных процессов [84] в квазистационарном приближении для длинных цепей получено уравнение скорости расходования H_2O_2 в растворе ЛСК [83]:

$$|w| = (k_s + k_{s1}) (k_d k_{in} k_{in1})^{1/2} (k_s k_{in1} k_{12} + k_{s1} k_{in} k_{13})^{-1/2} [ЛСК]^2 [H_2O_2]. \quad (107)$$

Оно согласуется с экспериментально найденными порядками реакции по ЛСК и пероксиду водорода.

При взаимодействии пероксида водорода с нитролигнином (НЛ) порядок реакции по H_2O_2 близок к 1, а по НЛ — к $1/3$, эффективная энергия активации составляет 75 кДж/моль [24]. Заметное замедление расходования H_2O_2 в растворе НЛ под влиянием ненасыщенного мономера свидетельствует о радикально-цепном механизме реакции, а тот факт, что скорость реакции в этом случае превышает скорость голиза пероксида, свидетельствует в пользу иницирования процесса ассоциатом нитролигнина с пероксидом водорода по реакции (108).

По данным гелпроникающей хроматографии (ГПХ) в результате окисления пероксидом водорода нитролигнина увеличиваются его полидисперсность (с 2,96 до 10,30) и средняя молекулярная масса \bar{M}_w (с 3190 до 11470). По мнению авторов [24], это происходит вследствие рекомбинации макрорадикалов НЛ по реакциям обрыва цепи (112)–(114). Предложенная в работе [24] кинетическая схема предусматривает изомеризацию имеющего вакантное орто-положение ароксильного радикала в арильный (критика таких представлений приведена выше); при этом не учитывалась возможность протекания рассмотренной ранее перегруппировки ароксильного радикала в радикал с неспаренным электроном в боковой цепи [78]. С учетом сказанного, кинетическую схему окисления НЛ пероксидом можно описать уравнениями



Из приведенной схемы методом квазистационарных концентраций в среднегеометрическом приближении можно получить уравнение скоро-

сти радикально-цепного разложения H_2O_2 , совпадающее с приведенным в [24]:

$$w = \frac{k_{in}k_r(2k/k_0)^{1/2}[\text{НЛ}]^{1/2}[\text{H}_2\text{O}_2]^{3/2}}{k_{in}[\text{H}_2\text{O}_2] + \sigma k_r + \sigma(2kk_0[\text{НЛ}][\text{H}_2\text{O}_2])^{1/2}}, \quad (115)$$

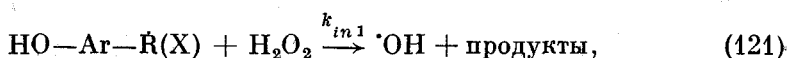
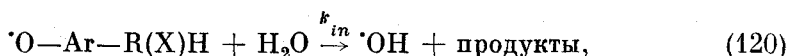
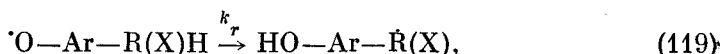
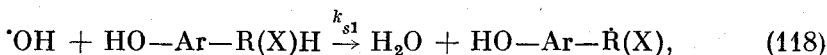
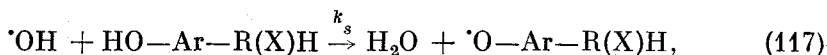
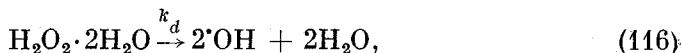
где $k = k_1k'(k_{-1} + k')^{-1}$. Исходя из предположения о различном вкладе радикалов с неспаренным электроном в боковой цепи и ароксильных радикалов в обрыв цепи, согласно выражению (115), порядки реакции по НЛ и H_2O_2 должны быть промежуточными между 0 и $1/2$ и между $1/2$ и $3/2$ соответственно [24]. Это согласуется с найденными эмпирическим путем частными порядками реакции, так что в исследованной системе, по-видимому, в обрыве цепи принимают участие радикалы с неспаренным электроном в боковой цепи и ароксильные радикалы нитролигнина. При этом появляются высокомолекулярные фракции НЛ, что подтверждено данными ГПХ.

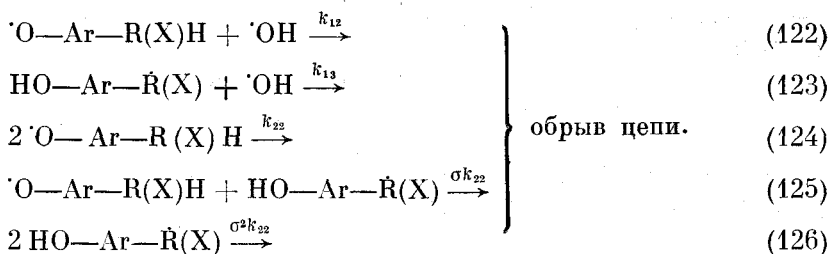
Таким образом, окисление пероксидом водорода водорастворимых производных лигнина и моделирующих структуру его звеньев соединений протекает по радикально-цепному механизму с участием как фенольных и дроксидов, так и функциональных групп в боковой цепи.

VI. АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Рассмотренные выше результаты кинетических исследований позволяют сделать вывод о том, что взаимодействие пероксида водорода с органическими веществами, в частности с фенольными соединениями, обычно протекает по радикально-цепному механизму. Об этом свидетельствуют ускорение разложения пероксида в присутствии органических веществ, часто встречающиеся дробные частные порядки реакции и зависимость вида уравнения скорости процесса от относительных концентраций органического вещества и пероксида, чувствительность реакции к воздействию малых добавок катализирующих или ингибирующих веществ.

Приведенные выше кинетические схемы процессов окисления фенольных соединений пероксидом водорода фактически являются частными вариантами общей схемы (116)–(126), включающей инициирование цепи путем гомолиза пероксида (116), взаимодействие гидроксорадикалов с фенольным соединением с образованием феноксирадикалов (117) и радикалов с неспаренным электроном в боковой цепи (118), перегруппировку первых во вторые (119), индуцированный распад пероксида водорода под действием этих радикалов (120), (121) и квадратичный обрыв цепи с участием наряду с ними и гидроксорадикалов.





Для каждого процесса уравнение скорости зависит в основном от длины цепи и относительного вклада в него реакций продолжения цепи (117)–(121). В связи с этим целесообразно провести аналитический расчет приведенной кинетической схемы с помощью метода квазистационарных концентраций при условии, что длина цепи достаточно велика.

1. Аналитический расчет кинетической схемы в длинноцепном приближении

Общее уравнение скорости длинноцепного окисления фенольных соединений пероксидом водорода получено с помощью кинетической модели маршрутов неразветвленных радикально-цепных процессов [84].

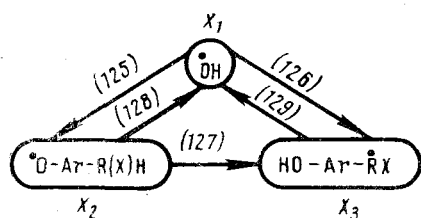


Рис. 12. Граф, отображающий топологию кинетической схемы окисления фенольных соединений пероксидом водорода

Топологию кинетической схемы (116)–(126) можно отобразить графом, показанным на рис. 12. Итоговая химическая реакция протекает по трем маршрутам: первый включает элементарные реакции (117) и (120), второй — реакции (118) и (121), третий — реакции (117), (119) и (121).

Общее уравнение скорости распада пероксида водорода получают суммированием скоростей по всем маршрутам [83]

$$w = (2k_d k_{in1})^{1/2} (k_s + k_{s1}) F_3 [\text{Ph}]^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2] / (2F_3 F_4 + F_5 F_6)^{1/2}, \quad (127)$$

где

$$F_3 = k_r + k_{in} [\text{H}_2\text{O}_2], \quad F_4 = k_{12} k_{in1} k_s [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{13} (k_{s1} F_3 + k_r k_s), \quad (128)$$

$$F_5 = k_{22} k_s [\text{Ph}], \quad F_6 = k_{in1} k_s [\text{H}_2\text{O}_2] + \sigma (k_{s1} F_3 + k_r k_s).$$

Можно показать, что при выполнении условия

$$[\text{Ph}] \gg 2F_3 F_4 / (k_{22} k_s F_6) \quad (129)$$

преобладает обрыв цепи радикалами субстрата по реакциям (124)–(126). В этом случае уравнение (127) преобразуется в (130).

$$w = (2k_d k_{in1})^{1/2} (k_s + k_{s1}) (k_{22} k_s)^{-1/2} F_3 [\text{H}_2\text{O}_2] / F_6^{1/2}. \quad (130)$$

Однако из этого выражения может быть получен согласующийся с экспериментальными данными первый порядок по пероксиду в случае $k_{in} = 0$ и $k_{in1} = 0$ (т. е. реакции (120), (121) индуцированного цепного распада H_2O_2 по обоим реакционным центрам не играют существенной роли), что противоречит результатам, приведенным в гл. V.

В то же время при условии, обратном (129), должен преобладать обрыв цепи гидросорадикалами (реакции (122), (123)), и скорость реакции будет описываться уравнением (131), вытекающим из (127).

$$w = (k_d k_{in1})^{1/2} (k_s + k_{s1}) F_3 [\text{Ph}]^{1/2} [\text{H}_2\text{O}_2] / F_4^{1/2}. \quad (131)$$

Из данного уравнения могут быть получены частные порядки реакции по пероксиду и субстрату, отвечающие результатам опытов. Это свидетельствует в пользу предположения о преобладании в выбранных экспериментальных условиях (см. гл. V) реакций (122) и (123) обрыва цепи. Действительно, из уравнения (131) следует, что порядок реакции по субстрату равен $1/2$, а по пероксиду может быть меньше, равен или больше 1 в зависимости от концентрации пероксида и значений констант скоростей элементарных реакций (117)—(123). Такие частные порядки реакции наблюдались при окислении лигносульфоновой кислоты, ванилинового спирта, гваякола. Можно показать, что полученные для этих процессов уравнения скорости (см. гл. V) являются частными случаями общей зависимости (131).

Например, в системе лигносульфоновая кислота—пероксид водорода $k_r = 0$ (об этом свидетельствуют кинетические данные по окислению исходной и метилированной ЛСК, см. гл. V). При таком условии уравнение (131) действительно преобразуется в (107).

Из приведенных в гл. V данных об изменении функционального состава продуктов окисления ванилинового спирта пероксидом водорода следует, что для этого процесса $k_{in} = 0$. В этом случае с учетом условия (86) уравнение (131) упрощается до (87).

Наконец, при окислении гваякола, имеющего лишь один реакционный центр вследствие отсутствия у него боковой цепи, можно приравнять нулю константы скоростей k_r и k_{s1} . Тогда уравнение (131) преобразуется в (65). Это подтверждает правильность уравнения (131), которое может способствовать (с привлечением результатов, полученных другими методами) адекватному выбору кинетической схемы и соответствующего выражения для скорости реакции.

2. Анализ кинетической схемы при произвольной длине цепи

При окислении пероксидом водорода некоторых фенольных соединений (ванилина, феноксикарбоновых кислот) сохраняется первый порядок реакции по H_2O_2 , тогда как порядок по органическому веществу может изменяться в зависимости от условий проведения процесса, что не находит объяснения в рамках длинноцепного приближения.

Кинетическую схему процесса при произвольной длине цепи можно проанализировать методом квазистационарных концентраций. Однако решить систему нелинейных уравнений квазистационарности в явном виде в данном случае невозможно, поэтому предложено свести ее к кинетическому полиному от стационарной скорости реакции [85]. Применение такого подхода к кинетической схеме (116)—(123) позволяет получить следующий полином в форме, представленной уравнением:

$$F_7^2 F_8 = c_1 + c_2 [H_2O_2] + c_3 F_7 F_8 + c_4 F_7 + c_5 [Ph] F_7 / k_d, \quad (132)$$

где

$$\begin{aligned} c_1 &= k_{in} k_{in1} (k_s + k_{s1})^2 (k_{12} k_{13})^{-1}, \quad c_2 = k_r k_{in1} (k_s + k_{s1})^2 (k_{12} k_{13})^{-1}, \\ |c_3 &= -(k_s + k_{s1}) k_r k_{12}^{-1}, \quad c_4 = (k_{in} / k_{12} + k_{in1} / k_{13}) (k_s + k_{s1}), \\ c_5 &= -(k_{in} k_{s1} / k_{12} + k_{in1} k_s / k_{13}), \end{aligned} \quad (133)$$

$$F_7 = w [H_2O_2]^{-1} [Ph]^{-1}, \quad F_8 = w k_d^{-1} [H_2O_2]^{-1} - 1.$$

Кинетический полином (132) можно использовать при анализе полученных результатов для дискриминации кинетических гипотез и выбора соответствующего эксперименту варианта кинетической схемы (116)—(123). Рассмотрим следующие частные случаи.

Дискриминация кинетических гипотез при окислении фенольных соединений пероксидом водорода в водном растворе

Номер варианта	Определяющие условия	Линейные зависимости	Дискриминируемые реакции
1	$k_r = 0$	(134)	(119)
2	$k_r = 0, k_{in1} = 0$	(134) *, (135)	(119), (121)
3	$k_r = 0, k_{in1} = 0, k_{s1} = 0$	(134) *, (135) **, (136) *	(118), (119), (121)
4	$k_{in1} = 0$	(137)	(121)
5	$k_{in} = 0$	(138)	(120)

* Прямая в координатах данного уравнения проходит через начало координат. ** Прямая в координатах данного уравнения параллельна оси абсцисс.

1. Если не осуществляется перегруппировка феноксирадикалов в радикалы с неспаренным электроном в боковой цепи (119), то подстановка $k_r = 0$ в полином (132) приводит к выражению

$$F_7^2 F_8 = c_1 + \left\{ c_4 \frac{w}{[H_2O_2]} + \frac{c_5}{k_d} \left(\frac{w}{[H_2O_2]} \right)^2 \right\} \frac{1}{[Ph]} \quad (134)$$

В этом случае зависимость скорости реакции от концентрации фенольного соединения (при постоянной начальной концентрации H_2O_2) должна быть линейной в координатах уравнения (134), что позволяет исключить реакцию (119) из кинетической схемы (табл. 5).

2. Если при условии $k_r = 0$ также и $k_{in1} = 0$, т. е. радикалы с неспаренным электроном в боковой цепи не вызывают индуцированного распада пероксида водорода (121), то с учетом (133) $c_1 = 0$ и выражение (134) упрощается до уравнения (135). Отсюда также следует, что экспериментальные данные в координатах уравнения (134) должны описываться прямой, проходящей через начало координат.

$$F_7 F_8 = c_4 + (c_5 k_d^{-1} [H_2O_2]^{-1}) w. \quad (135)$$

В данном случае зависимость между скоростью реакции и концентрацией фенольного соединения (при постоянной начальной концентрации H_2O_2) должна быть линейной в координатах уравнения (135). В сочетании с прохождением через начало координат прямой (134) это свидетельствует о выполнении условий $k_r = 0$, $k_{in1} = 0$ и позволяет исключить реакции (119), (121) из общей кинетической схемы (табл. 5).

3. Если наряду с условиями $k_r = 0$ и $k_{in1} = 0$ выполняется условие $k_{s1} = 0$, то $c_5 = 0$ и уравнение (135) преобразуется в

$$w F_8 / [H_2O_2] = (k_{in} k_s / k_{12}) [Ph]. \quad (136)$$

Отсюда также следует, что экспериментальные прямые в координатах уравнения (135) должны быть параллельны оси абсцисс, а в координатах уравнения (134) — проходить через начало координат. Линейность экспериментальных данных в координатах уравнения (136) в сочетании с параллельностью оси абсцисс прямой (135) и прохождением через начало координат прямой (134) свидетельствуют о выполнении условий $k_r = 0$, $k_{in1} = 0$, $k_{s1} = 0$ и позволяют исключить реакции (118), (119) и (121) из общей кинетической схемы (табл. 5).

4. Если же выполняется лишь условие $k_{in1} = 0$, то полином (132) с учетом (133) упрощается до уравнения

$$F_7 F_8 = c_4 + (c_3 / [H_2O_2] + c_5 / k_d) F_8. \quad (137)$$

Линейность экспериментальных данных в координатах уравнения (137) говорит о выполнении условия $k_{in\ 1} = 0$ и свидетельствует в пользу исключения реакции (124) из общей кинетической схемы (табл. 5).

5. Если отсутствует индуцированный распад пероксида водорода под действием феноксирадикалов, т. е. $k_{in} = 0$, то кинетический полином (132) при условии $k_{эф} \gg k_d$ преобразуется в линейную зависимость

$$[Ph]/(k_{эф}^2 [H_2O_2]) = (c_6 - c_7) + c_8 (k_{эф}/[Ph]), \quad (138)$$

где

$$c_6 = \{k_{in\ 1}/k_{13} + k_r/(k_{12}[H_2O_2])\} k_{12}k_{13} (k_d k_{in\ 1} k_r)^{-1} (k_s + k_{s1})^{-1},$$

$$c_7 = k_{s1}k_{12} (k_d k_r)^{-1} (k_s + k_{s1})^{-2},$$

$$c_8 = k_{12}k_{13} (k_d k_{in\ 1} k_r)^{-1} (k_s + k_{s1})^{-2}.$$

Линейность экспериментальных данных в координатах уравнения (138) говорит о выполнении условия $k_{in} = 0$ и свидетельствует в пользу исключения реакции (120) из кинетической схемы (табл. 5).

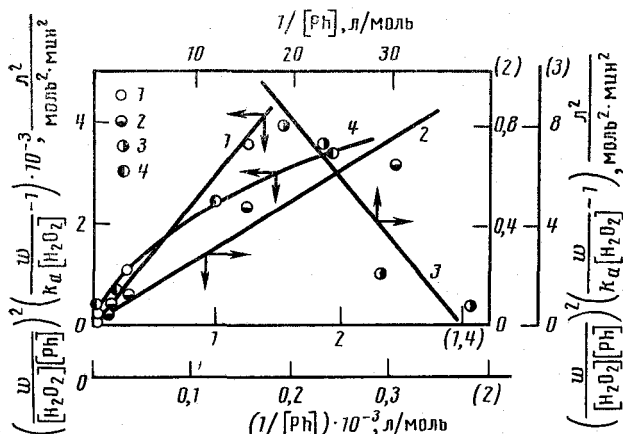


Рис. 13. Зависимости скоростей окисления пероксидом водорода гваякола (1), ванилина (2), ЛСК (3) и феруловой кислоты (4) от концентрации фенольного соединения в координатах уравнения (134) при 70° С. Экспериментальные данные взяты из [22, 76, 81]

Указанный анализ кинетического полинома (132) способствует целенаправленной дискриминации кинетических гипотез, что может существенно облегчить выбор соответствующего эксперименту варианта кинетической схемы (116)–(123). Такой подход позволяет из полной схемы (116)–(123) получить упрощенную кинетическую схему конкретного исследуемого процесса, отбросив те элементарные реакции, которые вносят малый вклад в кинетику процесса.

Сказанное открывает возможность использования кинетического полинома (132) для анализа кинетической схемы окисления фенольных соединений пероксидом водорода, что может дать ценную информацию о механизме исследуемого процесса. Проиллюстрируем это на некоторых примерах.

При окислении гваякола пероксидом водорода наблюдаются линейные зависимости (134), (135), (136), причем прямые в координатах уравнений (134), (136) проходят через начало координат (рис. 13, зависимость 1; рис. 14, зависимость 3), а прямая в координатах уравнения (135) параллельна оси абсцисс (рис. 14, зависимость 1). Это отвечает случаю 3 (табл. 5) и позволяет полагать, что в данной системе не играют существенной роли реакции (118), (119), (124). Действительно, строение молеку-

лы гваякола и изменение его функционального состава в процессе окисления пероксидом (см. гл. V) подтверждают такой вывод. Сказанное позволяет исключить из общей кинетической схемы (116)–(123) реакции (118), (119), (121), что согласуется со схемой окисления гваякола, рассмотренной в гл. V. При условиях $k_r = 0$, $k_{in1} = 0$, $k_{s1} = 0$ общее уравнение (132) упрощается до выражения (63).

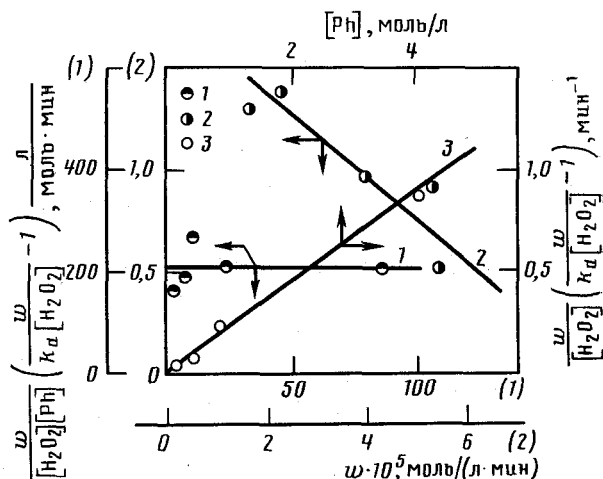


Рис. 14. Зависимости скоростей взаимодействия с пероксидом водорода гваякола (1, 3) и ванилина (2) от их концентрации в координатах уравнений (135) (1, 2) и (136) (3) при температуре 70° С и концентрации пероксида водорода 1,06 ммоль/л. Экспериментальные данные заимствованы из [22, 76]

В то же время при окислении пероксидом водорода феруловой кислоты зависимость (134) нелинейна (рис. 13, кривая 4), а линейна зависимость (137) (рис. 15, прямая 1), что отвечает случаю 4 (табл. 5). Последнее

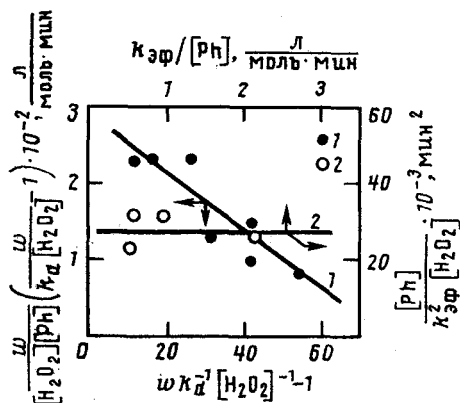


Рис. 15. Зависимости скоростей окисления пероксидом водорода феруловой кислоты (1) и ванилинового спирта (2) от концентрации реагентов в координатах уравнений (137) (1) и (138) (2) при 70° С. Экспериментальные данные взяты из [78, 81]

свидетельствует о том, что в исследуемой системе индуцированный распад H_2O_2 по реакции (124) практически не происходит. Это позволяет исключить из кинетической схемы (116)–(123) реакцию (124), что согласуется со схемой окисления феноксикарбоновых кислот, приведенной в гл. V. При условии $k_{in1} = 0$ общее уравнение (132) преобразуется в выражение (97).

Исследование кинетики взаимодействия H_2O_2 с ЛСК и ее метилированными производными показало, что в данной системе протекает инду-

цированный цепной распад пероксида на радикалах в боковой цепи и феноксирадикалах (см. гл. V). В этом случае наблюдается линейная зависимость (134), причем прямая не проходит через начало координат (рис. 13, зависимость 3). Это отвечает случаю 1 (табл. 5) и свидетельствует о том, что в исследуемой системе реакция (119) не играет существенной роли. Сказанное позволяет исключить из общей схемы (116)—(123) реакцию (119), что согласуется с кинетической схемой окисления ЛСК, рассмотренной в гл. V.

При окислении ванилина пероксидом водорода наблюдаются линейные зависимости (134), (135), причем построенная по экспериментальным данным прямая в координатах уравнения (134) проходит через начало координат, а прямая в координатах уравнения (135) не параллельна оси абсцисс (рис. 13, зависимость 2; рис. 14, зависимость 2). Это отвечает случаю 2 (табл. 5) и позволяет полагать, что реакции (119) и индуцированного распада H_2O_2 под действием радикала с неспаренным электроном на атоме углерода карбонильной группы (121) не вносят заметного вклада в кинетику процесса. Эти выводы подтверждаются данными по кинетике разложения пероксида водорода в растворах бензальдегида, гваякола и их смеси (см. гл. V). Следовательно, из общей кинетической схемы в данном случае можно исключить реакции (119), (121), что согласуется со схемой окисления ванилина, приведенной в гл. V. При условиях $k_r = 0$, $k_{in1} = 0$ общее уравнение (132) упрощается до выражения (71).

Анализ функционального состава продуктов окисления ванилинового спирта пероксидом водорода показал, что содержание фенольных гидроксидов и метоксигрупп в процессе окисления практически не изменяется, тогда как спиртовая группа окисляется до карбонильной (см. гл. V). Это свидетельствует, что реакция индуцированного распада (120) не вносит существенного вклада в кинетику процесса. Линейность зависимости (138) (рис. 15, прямая 2) подтверждает этот вывод, что позволяет отнести данную систему к случаю 5 (табл. 5) и исключить из общей кинетической схемы (116)—(123) реакцию (120) в согласии со схемой окисления ванилинового спирта, представленной в гл. V. При условии $k_{in} = 0$ с учетом (86) общее уравнение (132) преобразуется в выражение (87).

Таким образом, приведенные в гл. V уравнения скорости окисления фенольных соединений пероксидом водорода являются частными случаями общей зависимости (132), полученной анализом кинетической схемы (116)—(123). Это подтверждает достоверность кинетических схем, выбранных для описания процессов окисления фенольных соединений пероксидом водорода в водной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.
2. Emsley J. // New Sci. 1987. V. 113. N 1548. P. 41.
3. Пат. 4656043 США // РЖХим. 1988, 6Р613.
4. Пат. 61-88259 Япония // РЖХим. 1988, 6Н274.
5. Пат. 61-80150 Япония // РЖХим. 1987, 24Н255.
6. Crandall R. A. // J. Environ. Health. 1986. V. 49. P. 16.
7. Пат. 3442399 ФРГ // РЖХим. 1987, 6Ф193.
8. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1964. Т. 3. С. 929.
9. Соколов В. П., Кудрина Л. А., Чукунова Л. А., Забешлов Ю. Д. // Химия и технология воды. 1987. Т. 9. С. 364.
10. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М. // Химия древесины. 1980. № 2. С. 43.
11. Долгоплюк Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972. 240 с.
12. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 295 с.

13. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала. М.: Мир, 1974. Т. 2. 510 с.
14. Берлин Ад. А. // Химия древесины. 1982. № 1. С. 3.
15. Денисов Е. Т., Муцкевич Н. И., Агабеков В. Е. Механизмы жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975. 334 с.
16. Казарновский И. А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. С. 353.
17. Greiner N. R. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 406.
18. Weinstein J., Bielski B. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 58.
19. Fricke H., Thomas J. K. // Radiat. Res. 1964. N 4. P. 35.
20. Harris G. W., Pitts J. N. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 2581.
21. Броунштейн Б. И., Денисов Е. Т., Слуцкер Б. М., Штейнберг А. С. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 1121.
22. Кисленко В. Н., Положинцев В. В., Берлин Ад. А. // Химия древесины. 1985. № 1. С. 110.
23. McLane C. K. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 379.
24. Берлин Ад. А., Чернявская С. Б., Черняк Б. И. и др. // Химия древесины. 1981. № 4. С. 58.
25. Шибалева Л. В., Метелица Д. И., Денисов Е. Т. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 1239.
26. Эмануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола (модельная реакция). М.: Наука, 1984. 376 с.
27. Спирин Ю. Л., Грищенко В. К., Кочетова Г. И. // Теор. и эксперим. химия. 1972. Т. 8. С. 532.
28. Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 76.
29. Foley W. T., Giguere P. A. // Canad. J. Chem. 1951. V. 29. P. 123.
30. Вознесенская О. М., Заславский И. И. // Журн. общ. химии. 1946. Т. 41. С. 1189.
31. Gross P. M., Taylor R. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 2075.
32. Денисов Е. Т., Харитонов В. В. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 781.
33. Денисов Е. Т., Соляников В. М. // Нефтехимия. 1964. Т. 4. С. 458.
34. Денисов Е. Т., Харитонов В. В., Распопова Е. Н. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 981.
35. Saner M. C., Edwards J. O. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 1283.
36. Шапилов О. Д., Костюковский Я. Л. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 1065.
37. Шапилов О. Д., Костюковский Я. Л. // Там же. 1974. Т. 15. С. 1593.
38. Ogada Y., Sawaki Y. // Tetrahedron. 1965. V. 21. P. 3381.
39. Sudzuki C., Sudzuki S. // J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Soc. 1966. V. 87. P. 476; РЖХим. 1967, 8Б716.
40. Dorfman L. M., Taub I. A., Buhler R. E. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 3051.
41. Dorfman L. M., Taub J. A., Harter D. A. // Ibid. 1964. V. 41. P. 2954.
42. Anbar M., Meyerstein D., Neta P. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 2660.
43. Jefcoat C. R. E., Norman R. O. C. // J. Chem. Soc. B. 1968. P. 48.
44. Norman R. O. C., Storey P. M. // Ibid. 1970. P. 1099.
45. Походенко В. Д., Дегтярев Л. С., Кошечко В. Г., Куц В. С. Проблемы химии свободных радикалов. Киев: Наук. думка, 1984. 261 с.
46. Stone T. J., Waters W. A. // J. Chem. Soc. A. 1964. P. 213.
47. Походенко В. Д., Гнатюк Л. Н., Бродский А. И. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. С. 815.
48. Походенко В. Д., Гнатюк Л. Н., Яковлева Е. А. и др. // Там же. 1963. Т. 148. С. 1314.
49. Рагимов А. В., Рагимов И. И., Мамедов Б. А. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 37.
50. Steelink C. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 2056.
51. Takahisa I., Keiji K. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1969. V. 42. P. 2208.
52. Hellebrand J., Wunsche P. // Faserforsch. und Textiltechn. 1976. B. 27. S. 589.
53. Пикаев А. К., Кабакчи С. А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды: Справочник. М.: Энергоиздат, 1982. 201 с.
54. Dixon W. T., Norman R. O. C., Buley A. L. // J. Chem. Soc. 1964. P. 3625.
55. Simic M., Neta P., Hayon E. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3794.
56. Anbar M., Meyerstein D., Neta P. // J. Chem. Soc. B. 1966. P. 742.
57. Scholes G., Willson R. L. // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. N 540. P. 2983.
58. Lewis E. L., Sicilio F. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 2590.
59. Jams R. E., Sicilio F. // Ibid. 1970. V. 74. P. 1166.
60. Burchill C. E. // Ibid. 1971. V. 75. P. 167.
61. Czapski G., Samuni A., Meisel D. // Ibid. 1971. V. 75. P. 3271.
62. Burchill C. E., Jones P. W. // Canad. J. Chem. 1971. V. 49. P. 4005.
63. Meisel D., Czapski G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1973. P. 1702.
64. Федоров В. К., Бердников В. М. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 870.
65. Походенко В. Д., Белодед А. А., Кошечко В. Г. // Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наук. думка, 1977. С. 133.

66. Burchill . E., Ginns J. S. // Canad. J. Chem. 1970. V. 48. P. 2628.
67. Gilbert B. C., Norman R. O. C., Sealy R. C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1974. P. 824.
68. Моравский А. П., Шувалов В. Ф. // Тр. Моск. физ.-техн. ин-та. Сер. общей и молекулярной физики. 1975. № 7. С. 135.
69. Seddon W. A., Allen A. O. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 1914.
70. Buxton G. V., Wilmarth W. K. // Ibid. 1963. V. 67. P. 2835.
71. Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесная пром-сть, 1973. 400 с.
72. Розенберг Л. В., Берлин А. Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. С. 293.
73. Nam C., Maeki T., Saito M., Koshijima T. // Celluloid Chem. and Technol. 1974. V. 8. N 3. P. 263.
74. Phillips R. B., Brown W., Stannett V. T. // J. Appl. Polym. Chem. 1973. V. 17. P. 443.
75. Берлин А. Д., Кисленко В. Н. // Тез. докл. 7-й Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина. Рига, 1987. С. 77.
76. Кисленко В. Н., Берлин А. Д., Гитман А. Я. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. С. 742.
77. Кисленко В. Н., Берлин А. Д. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Теоретические проблемы новых методов делигнификации древесины». Братск, 1985. С. 61.
78. Кисленко В. Н., Берлин А. Д., Гитман А. Я. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 4. С. 96.
79. Bennett J. E. // Nature. 1960. V. 186. N 4722. P. 385.
80. Кисленко В. Н., Берлин А. Д. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 239.
81. Кисленко В. Н., Берлин А. Д. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. С. 975.
82. Гитман А. Я., Кисленко В. Н., Берлин А. Д. // Тез. докл. IV Межреспубликанской науч. конф. «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Казань, 1988. С. 7.
83. Кисленко В. Н., Берлин А. Д., Гитман А. Я. // Химия древесины. 1989. № 3. С. 49.
84. Берлин А. Д., Медведевских Ю. Г., Кучер Р. В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. Геологические, химические и биологические науки. 1986. № 6. С. 32.
85. Лазман М. З., Яблонский Г. С., Быков В. И. // Хим. физика. 1983. Т. 2. С. 239.

Львовский политехнический институт