

## ОБНАРУЖЕНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ «ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – АНОД»

*Ключевые слова:* пероксид водорода, графитовый анод, свободные радикалы, ингибиторы, метод конкурирующих акцепторов.

*Кинетическими методами установлено образование свободных радикалов в системе «пероксид водорода – графитовый анод» под действием постоянного электрического тока. Установлено, что в условиях анодного окисления скорость взаимодействия фурфурола с пероксидом водорода в присутствии ингибиторов свободнорадикальных процессов существенно замедляется. Константа гидроксилирования этанола в изученной системе, полученная методом конкурирующих акцепторов, сопоставима по своей величине с константами его гидроксилирования радикалами HO·, генерируемыми из H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии FeSO<sub>4</sub> и VO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

*Keywords:* hydrogen peroxide, black lead anode, free radicals, inhibitors, method of competitive acceptors.

*Formation of free radicals in the system «hydrogen peroxide – black lead anode» under influence of a constant current has been established by kinetic methods. The rate of reaction of furfural with hydrogen peroxide under conditions of anodic oxidation has been found to slow down in the presence of inhibitors of free radical processes. The constant of ethanol hydroxylation in the system studied has been defined by the method of competitive acceptors and is to be compared with the constants of hydroxylation ethanol by HO· radicals generated from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of FeSO<sub>4</sub> and VO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

### Введение

Известно, что окислительно-восстановительные процессы с участием пероксида водорода и соединений некоторых переходных металлов (Fe<sup>+3</sup>, V<sup>+4</sup> и др.) приводит к образованию частиц с высокой реакционной способностью – гидроксильных (HO·) и пергидроксильных (HOO·) радикалов [1-3]. Ранее было установлено, что свободные радикалы HOO· могут образовываться из пероксида водорода при воздействии постоянного электрического тока [4, 5], например, в ходе электрохимического окисления пероксида водорода на графитовых анодах в кислых водных растворах [5]. Известно также, что радикалы HOO· способны активно взаимодействовать с кратными связями и различными функциональными группами органических соединений [4, 5], в том числе с соединениями фуранового ряда [6, 7].

Создание эффективных способов генерации радикалов HO· и HOO· является актуальной научной проблемой, поскольку их использование позволяет во многих случаях значительно расширить синтетические возможности окислительных процессов и усовершенствовать методологию органического синтеза [4-7]. Нами проведено экспериментальное исследование состава продуктов анодного разложения пероксида водорода с целью их последующего использования в процессе окисления фурфурола.

В данной работе представлены результаты по обнаружению радикалов HO· и HOO· в системе «пероксид водорода – анод» в присутствии ингибиторов свободнорадикальных процессов (триэтанолламина, гидрохинона, пирогаллола), а также с помощью метода конкурирующих акцепторов. Введение небольших добавок таких ингибиторов используется при изучении особенностей механизмов органических реакций, в том числе с участием фурфурола [8]. Заметное или полное замедление процесса является признаком радикального харак-

тера окисления. Роль ингибиторов заключается в связывании ими активных радикалов, в том числе HO· и HOO·, с образованием менее реакционноспособных частиц.

Метод конкурирующих акцепторов используется для количественной оценки роли свободных гидроксильных радикалов в различных реакционных системах [9, 10]. В нашем случае он использован при изучении состава продуктов разложения пероксида водорода на графитовом аноде. Проверка полученных результатов производилась также графическим и расчетным путем.

### Экспериментальная и расчетная часть

В качестве анодной и катодной ячеек использовали химические цилиндрические плоскодонные стаканы из термостойкого стекла объемом 150 мл, снабженные герметичными крышками из органического стекла с уплотнением. В крышках предусмотрены пять отверстий для электрода, электролитического ключа, термометра, мешалки и отбора проб.

Для проведения электролиза применяли электроды из прессованного пористого графита квадратной формы сечения и длиной 100 мм.

Для предотвращения разрушения поверхности графитовых электродов в процессе электролиза [11], приводящего к увеличению ее шероховатости, площади и, как следствие, нежелательной адсорбции компонентов реакционной смеси, перед каждым опытом поверхность электродов обезжиривали и активировали прокаливанием в муфельной печи при 600 °С, после чего зачищали мелкой наждачной бумагой и полировали фильтровальной бумагой.

Электролитическим ключом служила стеклянная U-образная трубка, заполненная гелеобразным агар-агаром (3 % масс.) в 1 М растворе NaCl.

Для контроля температуры реакционной смеси в крышку анодной ячейки устанавливали поверенный и градуированный до 100 °С ртутный стеклянный термометр.

Процесс электрохимического взаимодействия фурфурола и  $\text{H}_2\text{O}_2$  проводился при постоянном перемешивании реакционной смеси посредством электрической вертикальной мешалки 8 – ER 10, снабженной регулятором оборотов мотора от 10 до 900 об/мин.

Постоянный электрический ток подавался от сети в регулируемый источник питания «DAZHENG DC POWER SUPPLY PS-305 D». Данный прибор позволял преобразовывать вольт-амперные характеристики постоянного электрического тока до необходимой величины (сила тока 0,01 – 5 А, напряжение 0,1 – 20 В).

Прибор снабжен жидкокристаллическими дисплеями для визуального контроля характеристик тока и зажимами для крепления клемм-скоб или клемм-штеккеров с токоотводящими соединительными проводами. Провода соединялись с электродами с помощью клемм.

Влияние ингибиторов свободнорадикальных процессов на скорость превращения фурфурола изучали в следующих условиях анодного окисления. В анодную ячейку, снабженную термометром, при перемешивании вносили 39,3 мл 0,1 М раствора  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Далее в анолит при 50 °С вносили 4,3 мл (0,052 моль) свежеперегнанного фурфурола и сразу же добавляли 8,4 мл (0,083 моль) 30 %-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$  с такой же температурой. В катодную ячейку помещали 50 мл 0,1 М раствора  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Электролитические ячейки погружали в водяную баню и собирали электрическую цепь. Электроды помещали соответственно в анолит и католит, электроды вели при постоянном перемешивании, температуре 50 °С, силе тока 0,03 А, в присутствии 0,005 моль ингибитора (триэтаноламина, гидрохинона или пирогаллола) на моль фурфурола. За расходом фурфурола наблюдали методом УФ-спектроскопии при  $\lambda_{\text{max}} = 278$  нм.

Обнаружение радикалов  $\text{HO}\cdot$  проводили в системе «пероксид водорода – анод» в условиях анодного окисления фурфурола, без внесения последнего в реакционную систему, с помощью метода конкурирующих акцепторов. В качестве конкурирующих акцепторов  $\text{HO}\cdot$  использовали этанол (модельный акцептор) и тимин (эталонный акцептор) [9, 10]. Концентрацию этанола в кинетических опытах варьировали, тогда как концентрацию тимина оставляли постоянной.

В мерную колбу на 50 мл вносили 1 мл раствора тимина с начальной концентрацией ( $[\text{T}]_0$ ), равной  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 25 мл 0,1 М раствора перхлората лития, 1 мл раствора  $\text{HClO}_4$  с исходной концентрацией 0,5 моль/л и 1 мл 30 %-ного раствора пероксида водорода с начальной концентрацией ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ), равной  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Раствор доводили до метки 0,1 М раствором  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , перемешивали, нагревали на водяной бане до 25 °С и выдерживали при этой температуре 1 мин.

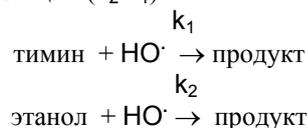
В другую мерную колбу на 50 мл вносили 1 мл раствора этанола с начальной концентрацией ( $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0$ ), равной  $2,04 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 25 мл 0,1 М раствора перхлората лития и 1 мл  $\text{HClO}_4$  с исходной концентрацией 0,5 моль/л. Концентрацию эта-

нола изменяли в пределах  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Полученные растворы доводили до метки 0,1 М раствором  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , перемешивали, нагревали на водяной бане при 25 °С и выдерживали при этой температуре 1 мин.

Оба полученных раствора сливали в коническую колбу объемом 250 мл с пробкой и перемешивали 1 мин, термостатируя при  $25 \pm 0,1$  °С.

После перемешивания с помощью УФ-спектроскопии определяли величину оптической плотности тимина в растворе при максимуме поглощения  $\lambda = 264$  нм. Концентрацию тимина определяли, учитывая его молярный коэффициент поглощения  $\epsilon = 7890$  моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при pH = 2 [9].

Расчет отношения констант скорости конкурирующих реакций ( $k_2/k_1$ )



проводили по уравнению [10]:

$$\frac{1}{\Delta[\text{T}]} = A \cdot \left[ 1 + \frac{k_2 [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0}{k_1 [\text{T}]_0} \right],$$

где  $\Delta[\text{T}]$  – изменение концентрации тимина в присутствии этанола,  $A$  – эмпирический коэффициент, одинаковый при постоянных условиях опыта.

Согласно уравнению данному, зависимость  $1/\Delta[\text{T}]$  от  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0/[\text{T}]_0$  представляет собой прямую с углом наклона, равным  $A \cdot k_2/k_1$ . Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен величине  $A$ .

Константу скорости гидроксирования этанола ( $k_2$ ) определяли графически по тангенсу ( $\text{tg}\alpha$ ) угла наклона прямой (рис. 1), с учетом  $\text{tg}\alpha = k_2/k_1$  и известного значения константы скорости гидроксирования тимина при pH = 2 ( $k_1 = 4,3 \cdot 10^9$  л/моль·с) [12].

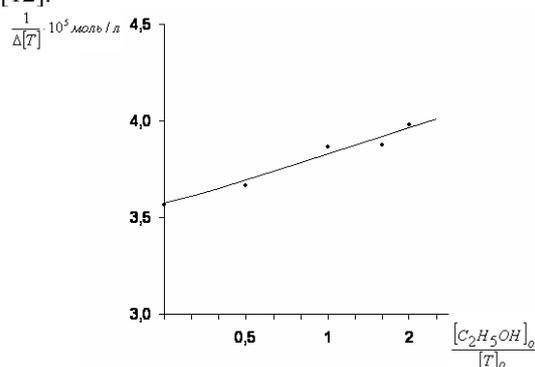


Рис. 1 – Зависимость изменения концентрации тимина  $\Delta[\text{T}]$  от соотношения начальных концентраций этанола и тимина в их конкурентной реакции с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в условиях анодного окисления

Полученная прямая отражает зависимость изменения концентрации тимина  $1/\Delta[\text{T}]$  ( $\Delta[\text{T}] = [\text{T}]_0 - [\text{T}]_{\text{опыта}}$ ) по оси ординат от отношения концентраций конкурирующих акцепторов  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 / [\text{T}]_0$  по оси абсцисс.

Коэффициент корреляции  $r$  для прямой рассчитывали по формуле [13]:

$$r = \frac{\frac{1}{N} \sum x \cdot y - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sigma_x \cdot \sigma_y},$$

где  $N$  – число пар  $x - y$ ;  $x$  – отношение концентраций конкурирующих акцепторов  $[C_2H_5OH]_0 / [T]_0$ ;  $y$  – изменение концентрации тимина  $1/\Delta[T] \cdot 10^5$ , моль/л;  $\sigma$  – стандартные отклонения  $x$  и  $y$ .

Для проверки достоверности полученной корреляции использовали «тест экспериментатора» [13]:

$$t = \frac{r\sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Полученное значение  $t = 0,23$  % приближается к 0,1 %, что соответствует уровню – «наиболее реально» [13].

Стандартная ошибка вычисления  $a$  значений  $y$  по  $x$  вычислена по формуле [13]:

$$a = \sigma_y \sqrt{1-r^2}$$

Возможная ошибка вычисления  $y$  по  $x$  составила 0,002.

### Результаты и их обсуждение

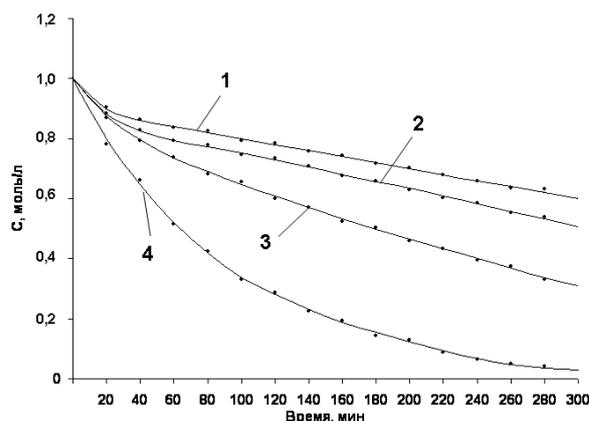
Нами экспериментально установлено, что введение добавок ингибиторов свободнорадикальных процессов (триэтанолamina, гидрохинона или пирогаллола) в реакционную систему «фурфурол – пероксид водорода – анод» существенно замедляет расход фурфурола в условиях его анодного окисления по сравнению с реакцией, проходящей в отсутствие ингибиторов (табл. 1).

В присутствии ингибиторов время превращения фурфурола в разные периоды реакции ( $T_{1/4}$ ,  $T_{1/3}$ ,  $T_{1/2}$ ) возрастает в 2 – 10 раз, общая продолжительность реакции, определяемая на момент полного расхода пероксида водорода, увеличивается в 6 – 6,7 раз, при этом степень превращения фурфурола снижается в 2 – 5,8 раз (табл. 1).

Методом УФ-спектрометрии получены данные о характере расхода фурфурола в изучаемой реакции (рис. 2).

**Таблица 1 – Влияние ингибиторов свободнорадикальных процессов на реакцию фурфурола (Фл) с пероксидом водорода в условиях анодной реакции**

Ингибитор	Фл $T_{1/4}$ , мин	Фл $T_{1/3}$ , мин	Фл $T_{1/2}$ , мин	Продолжительность реакции, ч	Степень превращения Фл, %
–	27	32	45	8	100
Триэтаноламин	156	220	450	54	17
Гидрохинон	107	160	320	50	20
Пирогаллол	55	80	180	49	20



**Рис. 2 – Кривые расхода фурфурола в условиях анодной реакции с  $H_2O_2$  в присутствии ингибиторов свободнорадикальных процессов: 1 – триэтаноламин, 2 – гидрохинон, 3 – пирогаллол; 4 – без ингибитора**

Вид кинетических кривых, представленных на рис. 2, подтверждает существенное замедление расхода фурфурола в присутствии всех трех изученных ингибиторов по сравнению с анодной реакцией в их отсутствие, что является признаком образования свободных радикалов в изучаемой реакции.

Методом конкурирующих акцепторов, с использованием графического и расчетного способов получены следующие величины: соотношение констант скоростей гидроксилирования этанола и тимина ( $k_2/k_1$ ) и константа скорости гидроксилирования этанола ( $k_2$ ) в условиях анодного окисления на графитовом электроде (табл. 2).

**Таблица 2 – Константы скорости реакции этанола с радикалами  $HO\cdot$ , образующимися при разложении  $H_2O_2$  в различных условиях**

Катализатор	$k_2/k_1$	$k_2 \cdot 10^{-9}$ , л/моль · с	Литература
- <sup>a</sup>	$0,087 \pm 0,002$	0,367	[14]
$FeSO_4^b$	$0,260 \pm 0,006$	1,180	[15]
$VOSO_4^b$	$0,285 \pm 0,0011$	1,226	[3]

<sup>a</sup> в условиях окисления на графитовом аноде

<sup>b</sup> в отсутствие постоянного электрического тока

Из таблицы 2 видно, что величина  $k_2$ , полученная в условиях анодного окисления, приближается по значению к константе свободнорадикального гидроксилирования этанола реактивом Фентона « $FeSO_4 - H_2O_2$ » в отсутствие постоянного электрического тока и системой « $VOSO_4 - H_2O_2$ » в аналогичных условиях. Это свидетельствует о достаточно активном образовании свободных радикалов  $HO\cdot$  в процессе разложения пероксида водорода на графитовом аноде.

Полученные результаты позволяют говорить о перспективности использования электрохимической системы «пероксид водорода – графитовый анод» для генерации из  $H_2O_2$  свободно-радикальных частиц. Таким образом, данная реакционная система может найти применение в синтезе различных орга-

нических соединений, в том числе продуктов перекисного окисления фурфурола.

### Литература

1. Л.А. Бадовская, В.М. Латашко, В.В. Посконин, *ХГС*, 9, 1194-1203 (2002).
2. А.Е. Гехман, Г.Е. Амеличкина, Н.И. Моисеева, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев, *Кинетика и катализ*, 42, 4, 549-559 (2001).
3. В.В. Посконин. Дисс. докт. хим. наук, Кубанский государственный технологический ун-т, Краснодар, 2001. 388 с.
4. Ю.Н. Огибин, М.Н. Элинсон, Г.И. Никишин, *Успехи химии*, 78, 2, 99-150 (2009).
5. В.П. Гультей, А.Г. Кривенко, А.П. Томилов, *Электрохимия органических соединений в начале XXI века*. Компания Спутник+, Москва, 2008, С. 165-168.
6. В.И. Мильман. Дисс. канд. хим. наук, Новочеркасский политехнический ин-т, Новочеркасск, 1969. 118 с.
7. В.А. Зверев. Дисс. канд. хим. наук, Краснодарский политехнический ин-т, Краснодар, 1978. 120 с.
8. А.А. Щербаков, *Фурфурол*. Гос. изд-во технич. литературы УССР, Киев, 1962, С. 108-111.
9. Э.И. Чупка, О.В. Шадьнская, Ф.М. Гизатдинов, И.М. Лужанская, *Химия древесины*, 3, 67-75 (1988).
10. Л.Г. Шевчук, Н.А. Высоцкая, *Доклады АН СССР*, 191, 5, 1099-1101 (1970).
11. А.С. Фиалков, *Электрохимия*, 36, 4, 389-413 (2000).
12. H. Mimoun, M. Mignard, P. Brechot, L. Saussine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108, 3711-3718 (1986).
13. К. Лейдлер, *Кинетика органических реакций*. Мир, Москва, 1966, С. 345.
14. М.М. Яковлев. Дисс. канд. хим. наук, ФГБОУ ВПО Кубанский государственный технологический ун-т, Краснодар, 2012. 171 с.
15. С.П. Гаврилова, Л.А. Бадовская, В.Г. Кульневич, *Кинетика и катализ*, 27, 5, 1338-1341 (1980).

---

© М. М. Яковлев - канд. хим. наук, доц. каф. общей химии Куб ГТУ, [mischel80@mail.ru](mailto:mischel80@mail.ru); В. В. Посконин - д-р хим. наук, проф., зав. каф. общей химии Куб ГТУ, [vposkonin@mail.ru](mailto:vposkonin@mail.ru).