

Введение Известно, что окислительно-восстано-вительные процессы с участием пероксида водорода и соединений некоторых переходных металлов ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{V}^{+4}$  и др.) приводит к образованию частиц с высокой реакционной способностью – гидроксильных ( $\text{HO}\cdot$ ) и пергидроксильных ( $\text{HOO}\cdot$ ) радикалов [1-3]. Ранее было установлено, что свободные радикалы  $\text{HOO}\cdot$  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  $\text{HOO}\cdot$  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  $\text{HO}\cdot$  и  $\text{HOO}\cdot$  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  $\text{HO}\cdot$  и  $\text{HOO}\cdot$  в системе «пероксид водорода – анод» в присутствии ингибиторов свободнорадикальных процессов (триэтаноламина, 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 характера окисления. Роль ингибиторов заключается в связывании ими активных радикалов, в том числе  $\text{HO}\cdot$  и  $\text{HOO}\cdot$ , 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 оС, 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 оС ртутный стеклянный термометр. Процесс электрохимического взаимодействия фурфурола и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 LiClO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Далее в анолит при 50 оС вносили 4,3 мл (0,052 моль) свежеперегнанного фурфурола и сразу же добавляли 8,4 мл (0,083 моль) 30 %-ного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с такой же температурой. В катодную ячейку помещали 50 мл 0,1 М раствора LiClO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Электролитические ячейки погружали в водяную баню и собирали электрическую цепь. Электроды помещали соответственно в анолит и католит, электролиз вели при постоянном перемешивании, температуре 50 оС, 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 λ<sub>max</sub> = 278 нм. Обнаружение радикалов HO· 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 HO· 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 ([T]<sub>0</sub>), равной 4·10<sup>-5</sup> моль/л, 25 мл 0,1 М раствора перхлората лития, 1 мл раствора HClO<sub>4</sub> с исходной концентрацией 0,5 моль/л и 1 мл 30 %-ного раствора пероксида водорода с начальной концентрацией ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>), равной 4·10<sup>-4</sup> моль/л. Раствор доводили

раствор 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 этанола 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  $\text{pH} = 2$  [9]. Расчет отношения констант скорости конкурирующих реакций  $(k_2/k_1)$   $k_1$  тимин +  $\text{HO} \cdot$  ® продукт  $k_2$  этанол +  $\text{HO} \cdot$  ® продукт проводили по уравнению [10]: , где  $\Delta[T]$  – изменение концентрации тимина в присутствии этанола,  $A$  – эмпирический коэффициент, одинаковый при постоянных условиях опыта. Согласно уравнению данному, зависимость  $1/\Delta[T]$  от  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0/[T]_0$  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 гидроксилирования 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 гидроксилирования тимина при  $\text{pH} = 2$  ( $k_1 = 4,3 \cdot 10^{-9}$  л/моль·с) [12]. Рис. 1 – Зависимость изменения концентрации тимина  $\Delta[T]$  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  $1/\Delta[T]$  ( $\Delta[T] = [T]_0 - [T]_{\text{опыта}}$ ) по оси ординат от отношения концентраций конкурирующих акцепторов  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 / [T]_0$  по оси абсцисс. Коэффициент корреляции  $r$  для прямой рассчитывали по формуле [13]: , где  $N$  – число пар  $x - y$ ;  $x$  – отношение концентраций конкурирующих акцепторов  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 / [T]_0$ ;  $y$  – 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]: 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]: 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 ( $\tau_{1/4}$ ,  $\tau_{1/3}$ ,  $\tau_{1/2}$ ) 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      | $\tau_{1/4}$ , мин | $\tau_{1/3}$ , мин | $\tau_{1/2}$ , мин | Продолжительность реакции, ч | Степень превращения Фл, % |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|---------------------------|
| Триэтанолламин | 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 – триэтанолламин, 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 [14] | $0,087 \pm 0,002$  | 0,367                            |
| $FeSO_4$        | $0,260 \pm 0,006$  | 1,180                            |
| $VOSO_4$        | $0,285 \pm 0,0011$ | 1,226                            |

а в условиях окисления на графитовом аноде б в отсутствие постоянного электрического тока. Из таблицы 2 видно, что величина  $k_2$ , полученная в условиях анодного окисления, приближается по значению к константе свободно-радикального 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 органических соединений, в том числе продуктов перекисного окисления фурфурола.