



УДК 547.28:541.183.2

Закономерности сорбции этилванилина и ванилина низкоосновным полифункциональным сорбентом в равновесных условиях

Родионова Д.О., Лобова Н.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 29.11.2013 г.

Аннотация

Установлено влияние кислотности среды на поглощение ванилина и этилванилина из водных растворов с использованием в качестве сорбента низкоосновного анионообменника с полиаминами в качестве функциональных групп. Исследованы особенности сорбции этилванилина в равновесных условиях. Проведена оценка механизма поглощения гидроксibenзальдегида на основе формального подбора уравнений сорбции для описания полученной изотермы.

Ключевые слова: этилванилин, ванилин, гидроксibenзальдегид, сорбция, низкоосновный анионообменник

The influence of acidity on vanillin and ethylvanillin sorption from aqueous solutions by weak-base anion-exchange resin with polyamines as functional groups is revealed. The features of ethylvanillin sorption in equilibrium conditions are studied. The sorption mechanism of hydroxybenzaldehyde uptake is estimated based on a formal selection of sorption equations.

Keywords: ethylvanillin, vanillin, hydroxybenzaldehyde, sorption, weak basic anion-exchange resin

Введение

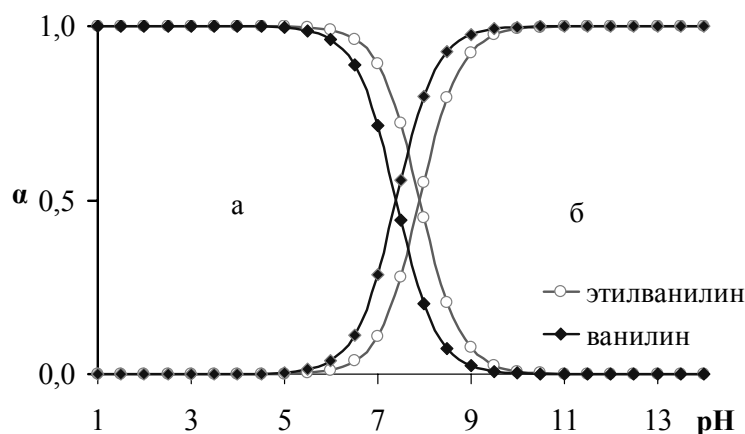
Этилванилин и ванилин относятся к классу ароматических гидроксibenзальдегидов, являющихся ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности в качестве ароматизаторов [1-2]. Получение данных веществ осуществляется, в основном, путем химического синтеза из гваякола, эвгенола и лигнинсодержащего сырья [3-5]. В продуктах обработки природного сырья находится смесь ароматических соединений, в том числе гидроксibenзальдегидов. Для выделения данных соединений может использоваться сорбционный метод с применением в качестве сорбентов таких функциональных полимерных материалов как ионообменники. Цель настоящей работы заключалась в установлении особенностей сорбции этилванилина и ванилина низкоосновным анионообменником с первичными, вторичными и третичными функциональными аминогруппами.

Теоретическая часть

Возможность применения функциональных полимеров с привитыми первичными аминогруппами для извлечения из водных растворов этилванилина (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид) и ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) определяется тем, что данные соединения относятся к классу альдегидов. Ранее установлена селективность подобных сорбентов к метанолу и этанолу [6-8], а также исследованы некоторые равновесные характеристики поглощения ванилина [9-10]. Взаимодействие первичного амина в структуре анионообменника с карбонильной группой сорбата по пути образования иминов является основой хемосорбционного выделения как алифатических, так и ароматических карбонильных соединений [6-12].

При рассмотрении в качестве объектов исследования ванилина и этилванилина необходимо учитывать присутствие в их строении заместителей в мета- и параположении (алкоксильная и гидроксильная группы). OH-группа в молекулах рассматриваемых бензальдегидов сообщает им кислотные свойства. Причем способность к ионизации в растворе ванилина и этилванилина определяется взаимным влиянием эфирной и карбонильной групп на распределение электронной плотности в молекуле. Наличие C=O группы повышает кислотность гидроксиальдегидов вследствие электроакцепторных свойств. В то же время алкоксильная группа, напротив, является электронодонорным заместителем и снижает кислотные свойства гидроксиальдегидов. Константа кислотности рассматриваемых сорбатов на два порядка выше фенола ($pK_a=9.98$), при этом больше склонен к ионизации в растворе ванилин ($pK_a=7.40$), чем этилванилин ($pK_a=7.90$).

Таким образом, рассматриваемые карбонильные соединения, в отличие от алифатических альдегидов, являются слабыми электролитами, поэтому при рассмотрении процесса их сорбционного извлечения с применением ионообменных материалов следует учитывать присутствие в растворе депротонированной формы этих веществ. На рис. 1 представлена диаграмма распределения ионной и молекулярной форм ванилина и этилванилина.



а — молекулярная форма; б — ионная форма

Рис. 1. Диаграмма распределения молекулярной и ионной форм гидроксибензальдегидов

Как видно из зависимостей, в случае работы с растворами при $pH < 6$ для этилванилина и $pH < 5.5$ для ванилина можно практически исключить наличие ионов этилванилата и ванилата соответственно, а, следовательно, пренебречь

возможностью их сорбции полимерными анионообменными материалами по механизму ионного обмена.

Эксперимент

В качестве сорбента в работе использовали полифункциональный низкоосновный анионообменник Purolite A 830, представляющий собой полиакриловую матрицу с привитыми первичными, вторичными и третичными аминогруппами в форме свободного основания.

Исследование сорбции гидроксibenзальдегидов проводили в статических условиях при постоянном перемешивании раствора со скоростью 220 оборотов/мин ($T=297\pm 1$ К). Для оценки влияния кислотности среды на сорбцию этилванилина и ванилина низкоосновным анионообменником навеску набухшего сорбента 0.5 ± 0.0002 г заливали растворами альдегидов с различными значениями pH в диапазоне 2-12 и выдерживали до установления равновесия в системе сорбент – раствор. Концентрацию этилванилина определяли спектрофотометрическим методом по градуировочной зависимости на приборе спектрофотометр «СФ-2000» при длине волны 278 нм.

Равновесные характеристики сорбции этилванилина исследуемым сорбентом устанавливали по данным изотермы сорбции, полученной методом переменных концентраций. Коэффициент распределения этилванилина в системе анионообменник - раствор рассчитывался как отношение его концентрации в сорбенте к равновесной концентрации в растворе.

Обсуждение результатов

Изучение зависимости сорбционной способности низкоосновного анионообменника к этилванилину и ванилину от кислотности среды проводилось на основе анализа его емкостей по альдегидам в диапазоне pH от 2 до 12 (рис. 2).

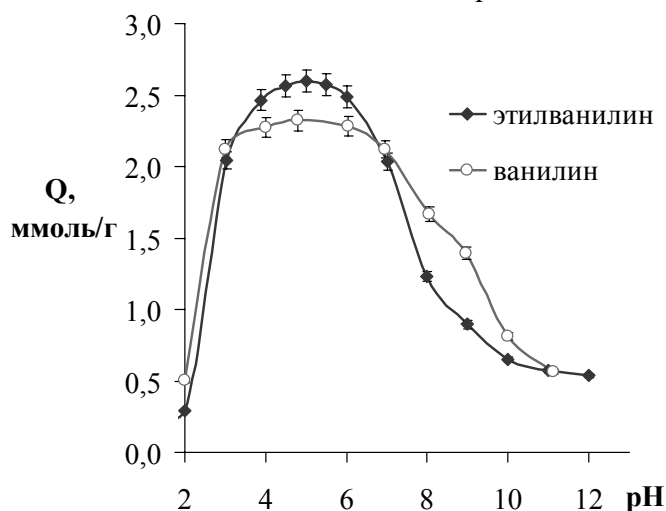


Рис. 2. Зависимость емкости низкоосновного анионообменника А830 от pH растворов гидроксibenзальдегидов ($C_0= 6.0\cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

Отмечено, что pH оказывает существенное влияние на сорбционную способность анионообменника к извлечению ароматических гидроксальдегидов.

Максимальная емкость полимерного сорбента наблюдается в диапазоне показателя кислотности среды от 4 до 6. В сильнокислых и сильноосновных средах применение исследуемого анионообменника для извлечения альдегидов не так эффективно. Очевидно, что подобное поведение в системе раствор ароматического альдегида – сорбент связано с природой механизма поглощения сорбата. Хемосорбционное извлечение осуществляется преимущественно при участии в реакции неионизированных форм функциональной группы сорбента (первичной аминогруппы) и C=O группы сорбата [13], что и обуславливает существование максимума на рис. 2. В области pH от 4 до 6 в молекулярной форме находятся как альдегиды (рис. 1), так и первичные амины анионообменника, что благоприятствует протеканию взаимодействия между ними по пути нуклеофильного присоединения с образованием иминов. В сильнокислых средах наблюдается резкое снижение емкости по ванилину и этилванилину, что связано с протонированием реакционноспособных функциональных групп сорбента. В то же время в щелочных средах (pH>8) происходит ионизация гидроксibenзальдегидов (рис. 1), что приводит к смене механизма извлечения с хемосорбционного на ионообменный за счет взаимодействия анионов гидроксibenзальдегидов с протонированными формами более основных аминогрупп (вторичных и третичных). Также отмечено, что длина алкильного радикала в эфирной группе практически не оказывает влияние на сорбционное поведение ванилина и этилванилина в системе раствор – полифункциональный материал, однако емкость по этилванилину несколько выше.

Для оценки влияния строения молекулы замещенного гидроксibenзальдегида на равновесные характеристики его сорбции в работе проводили исследование изотермы сорбции этилванилина низкоосновным анионообменником А830 (рис. 3) и сравнение с поведением ванилина в той же системе [9-10].

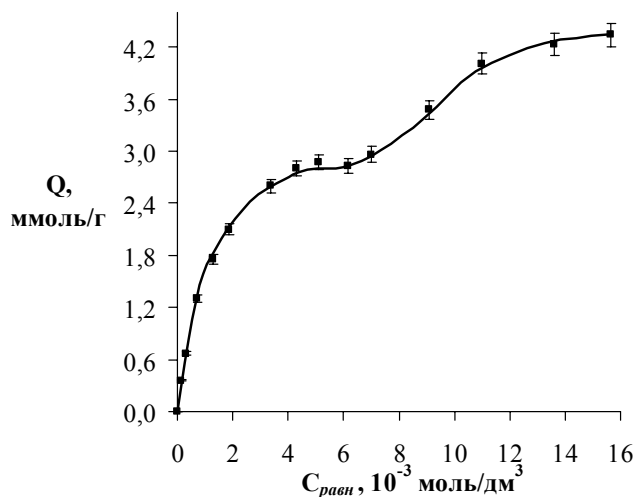


Рис. 3. Изотерма сорбции этилванилина из водного раствора анионообменником А 830 (Т=297 К)

Согласно формальной классификации Гильса [14], полученная зависимость относится к классу Ленгмюра L3. Отметим, что изотерма по виду аналогична изотерме сорбции ванилина [10] и имеет перегиб, свидетельствующий о полимолекулярном характере поглощения. Можно предположить, что первый подъем характеризует протекание хемосорбции за счет нуклеофильного присоединения карбонильной группы по первичным аминам. При исходной концентрации этилванилина большей, чем 10 ммоль/дм^3 , отмечается дополнительное

поглощение ароматического альдегида, связанное с возможностью физической сорбции в системе сорбат-сорбент.

Реализация двух механизмов поглощения этилванилина в области больших концентраций обуславливает высокие значения коэффициента распределения в системе раствор – сорбент (рис. 4).

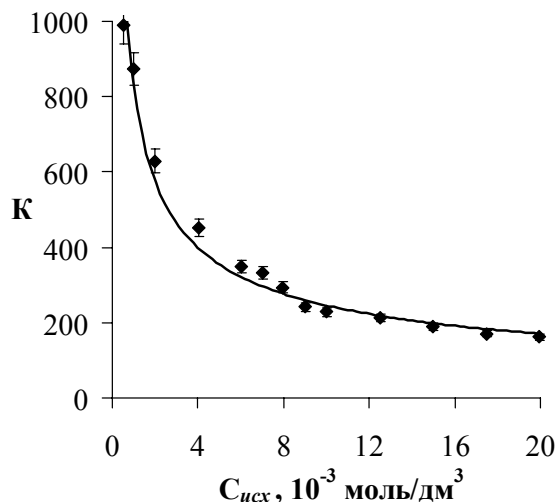


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения этилванилина в системе раствор – анионообменник А 830

В работе проведена оценка равновесных характеристик сорбции 4-гидрокси-3-этоксibenзальдегида с применением формального подхода, основанного на выборе уравнений сорбции, максимально близко описывающих полученную графическую зависимость (рис. 3). Анализ изотермы сорбции на начальном участке, характерном для хемосорбционного поглощения сорбата, осуществлялся с помощью известных уравнений сорбции: Ленгмюра (1), Темкина (2) и Фрейндлиха (3)

$$Q = Q_{\max} \frac{b \cdot C_{\text{равн}}}{1 + b \cdot C_{\text{равн}}}, \quad (1)$$

$$F = \frac{1}{\alpha} \ln b \cdot C_{\text{равн}}, \quad (2)$$

$$Q = \beta_{\phi} \cdot C_{\text{равн}}^{1/n}, \quad (3)$$

где $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация сорбата в растворе, моль/дм³; $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация сорбата в растворе, моль/дм³; Q – величина сорбции при равновесной концентрации $C_{\text{равн}}$, ммоль/г; Q_{\max} – величина предельной сорбции, соответствующая заполнению мономолекулярного слоя, $F=Q/Q_{\max}$ – степень завершенности процесса, b – константа сорбционного равновесия; α , β_{ϕ} и n – константы сорбции.

Для выбора модели сорбции наиболее полно описывающей изучаемый процесс проводили линеаризацию полученной зависимости в линеаризованных координатах уравнения каждой модели (рис. 5).

$$\frac{C_{\text{равн}}}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} C_{\text{равн}} + \frac{1}{b \cdot Q_{\max}}, \quad (4)$$

$$F = \frac{1}{\alpha} \ln K + \frac{1}{\alpha} \ln C_{\text{равн}}, \quad (5)$$

$$\ln Q = \ln \beta_{\phi} + \frac{1}{n} \ln C_{\text{равн.}} \quad (6)$$

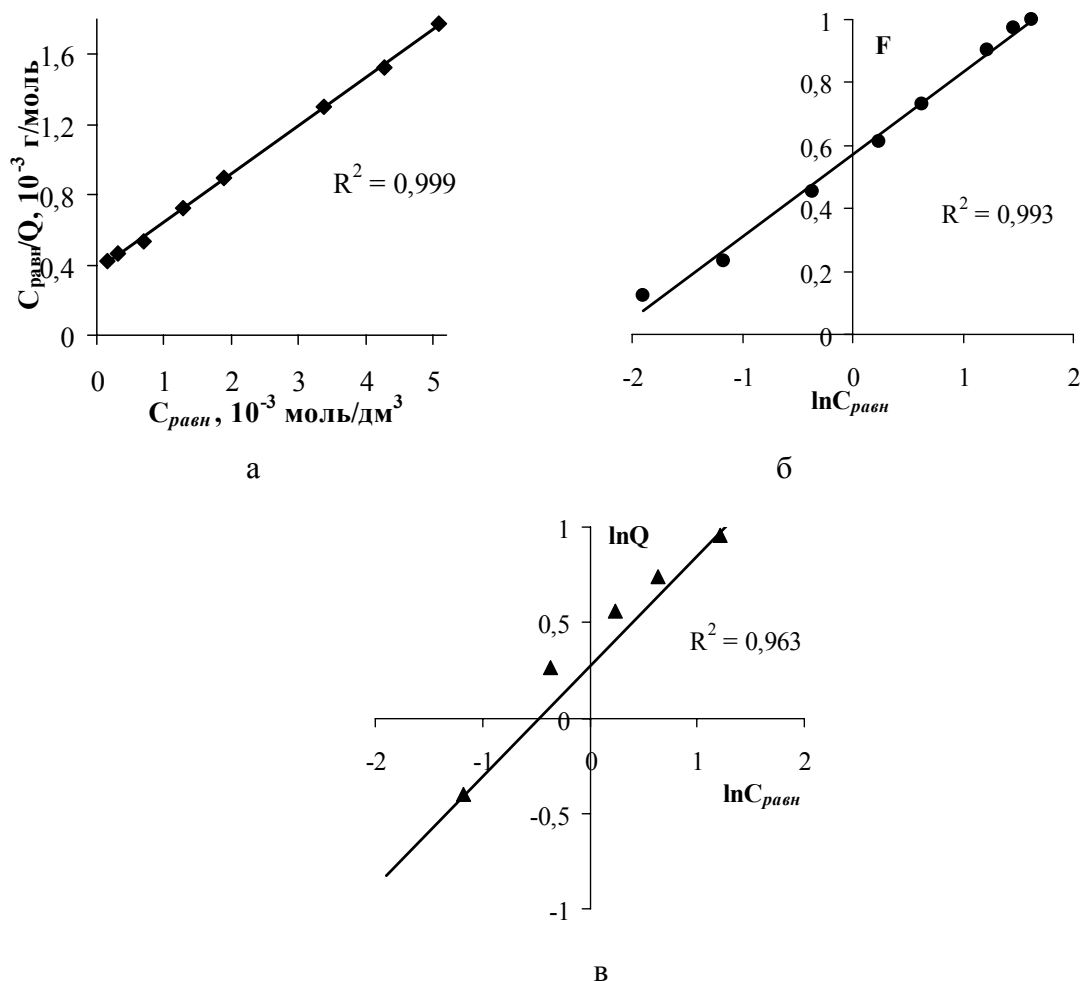


Рис. 5. Изотермы сорбции этилванилина анионообменником А830 в линейных координатах уравнений типа Ленгмюра (а), Темкина (б) и Фрейндлиха (в)

Наибольший коэффициент корреляции наблюдается при представлении изотермы сорбции в координатах $C_{\text{равн}}/Q=f(C_{\text{равн}})$, что говорит о возможности применения уравнения типа Ленгмюра для описания начального участка изотермы сорбции этилванилина, характеризующего заполнение мономолекулярного слоя за счет образования в фазе сорбента иминогрупп.

Заключение

Оценка влияния кислотности среды на сорбцию ванилина и этилванилина низкоосновным полифункциональным сорбентом позволила установить оптимальный диапазон рН для их эффективного извлечения из водных растворов, который составляет 4-6. Подобно алифатическим альдегидам, ароматические гидроксильные альдегиды способны участвовать в механизме хемосорбции с образованием иминов в фазе сорбента. Отличительной особенностью является возможность

ионизации ванилина и этилванилина в щелочных средах, приводящей к участию в ионообменном поглощении сорбата анионообменником, что, однако, снижает общую сорбционную емкость.

Сравнение равновесных характеристик сорбции этилванилина как гомолога ванилина указывает на незначительное влияние длины алкильного радикала в эфирной группе на емкость полимерного материала и механизм извлечения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 13-08-97565
р_центр_а, грант 14-08-31731 мол_а,
Программы стратегического развития ВГУ ПСР-МГ/12-13*

Список литературы

1. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т. Основные направления синтеза функционально замещенных производных альдегидов ванилинового ряда // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 83-98.
2. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии: Справ. изд. М.: Химия. 1994. 256 с.
3. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Ле Туан Ань и др.. Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии: Учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига». 2006. 240 с.
4. Исагулянц В.И. Синтетические душистые вещества. Изд-во академии наук Армянской ССР, Ереван, 1946. 831 с.
5. Гоготов А.Ф., Рыбальченко Н.А., Бабкин В.А. Достижения и проблемы переработки лигнина в ароматические альдегиды (обзор) // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 161-167.
6. Тулупов П.Е., Касперович А.И., Бычков Н.В., Знаменский Ю.П. Аниониты как сорбенты альдегидов из водных растворов // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1968. Вып.2. С. 171-174.
7. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Сорбция метанала низкоосновным анионообменником // Журн. физической химии. 2010. Т. 84, № 8. С. 1555-1560.
8. Воронюк И.В., Елисеева Т.В. Особенности сорбции этанала полифункциональным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 275-280
9. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Ищенко К.Ю., Хмырова А.А. Особенности сорбции ванилина низкоосновным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 260-265.
10. Воронюк И.В., Лобова Н.А., Черникова И.Ю., Елисеева Т.В. Равновесные характеристики сорбции ванилина полифункциональным низкоосновным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 966-972.
11. Babic K. Recovery of benzaldehyde from aqueous streams using extractant impregnated resins / K. Babic, L.G.J. Ham, A.B. Naan // Reactive & Functional Polymers. – 2006. – Vol. 66. – P. 1494–1505.
12. Babic K., Ham A.G.J., Naan A.B. Reactive extraction of aldehydes from aqueous solutions with Primene JM-T // Separation and Purification Technology. 2009. Vol. 66. P. 525–531.
13. Нейланд О.Я. Органическая химия. Москва : Высш. шк. 1990. 751 с.

14. Giles C.H., Smith D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm // Journal of colloid and interface science. 1974. Vol. 47. №3. P. 755-765.

Родионова Дарья Олеговна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Лобова Надежда Алексеевна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Воронюк Ираида Владимировна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Елисева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Rodionova Darya O. - student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Lobova Nadezhda A. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Voronyuk Iraida V. – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: chem.vrn@mail.ru

Eliseeva Tatyana V. – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh