

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 546.214:66.094.3+544.47:546.3

ОКИСНЕННЯ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ОЗОНОМ В РІДКІЙ ФАЗІ
В ПРИСУТНОСТІ БРОМІДУ НАТРІЮ

Андреев П.Ю., Потапенко Е.В., Ісаєнко І.П.

OXIDATION OF COMPOUNDS OF TRANSITION METALS OF OZONE
IN THE LIQUID PHASE IN THE PRESENCE OF SODIUM BROMIDE

Andreiev P.Iu., Potapenko E.V., Isaienko I.P.

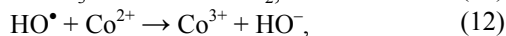
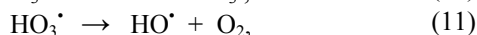
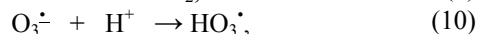
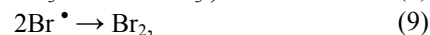
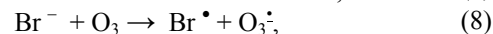
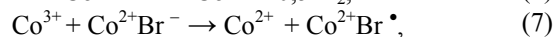
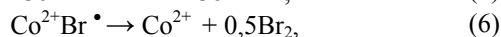
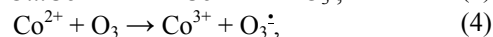
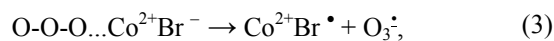
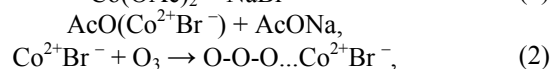
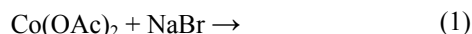
Досліджено реакцію окиснення сполук перехідних металів озonom в присутності броміду натрію в оцтовій кислоті і в системі «оцтова кислота – сильна кислота». Встановлено кінетичні параметри реакції та запропоновано механізм окиснення.

Ключові слова: озон, окиснення, бромід натрію, ацетат Со(II), оцтова кислота, ацетат Mn(II), метал(II)бромідний комплекс.

Здатність бромідів лужних металів позитивно впливати на швидкість та селективність каталітичного окиснення алкіларенів озonom як в оцтовій кислоті, так і в системі «оцтова кислота – сильна кислота» в присутності сполук перехідних металів (ПМ) було продемонстровано в ряді робіт [1 – 4]. На жаль в літературі недостатньо уваги приділено вивченню механізму окиснення сполук ПМ озonom в присутності бромідів лужних металів [5], тому дослідження зазначеної проблеми є актуальною задачею.

При подачі озону в розчин оцтової кислоти, що містить суміш ацетату Со(II) та броміду натрію, спостерігається швидка зміна кольору оксидату з рожевого на синьо-фіолетовий (озонований розчин Со(II) має зелений колір). В роботі [5] було відмічено, що спектр поглинання розчину кобальт(II)бромідного комплексу після взаємодії з озonom відрізняється від спектру до озонування і не містить області індивідуального поглинання, які характерні для Со(III).

Враховуючи наявні літературні дані [5 – 7] можна запропонувати наступну схему реакції озону з Со(II) в присутності NaBr:



Для розуміння механізму взаємодії озону з ацетатом Со(II) в присутності Br⁻ було проведено кінетичні дослідження, які засвідчили наступні результати: швидкість поглинання озону при взаємодії з ацетатом Со(II) в оцтовій кислоті при 20 °С (при [O₃] = 4 · 10⁻⁴ моль/л; [Со(II)] = 1,2 · 10⁻⁴ моль/л) складає 4,4 · 10⁻⁵ моль/(л · с); з бромідом натрію – 1,5 · 10⁻⁴ моль/(л · с) (при [O₃] = 4 · 10⁻⁴ моль/л; [Br⁻] = 1,3 · 10⁻⁴ моль/л, попередньо було встановлено, що як і взаємодія озону з ацетатом Со(II) [5], реакція має перший порядок по O₃ і перший порядок по Br⁻ (рис. 1)), а з ацетатом Со(II) в присутності бромідіону – 5,8 · 10⁻⁵ моль/(л · с) (при [O₃] = 4 · 10⁻⁴ моль/л; [Br⁻] = 1,3 · 10⁻⁴ моль/л; [Со(II)] = 1,2 · 10⁻⁴ моль/л).

Таблиця

**Швидкість поглинання озону в реакції з компонентами метал(II)бромідного каталізатора при 20 °С
в оцтовій кислоті в присутності сильних кислот**

Концентрація реагуючих сполук · 10 ⁴ , моль/л				Концентрація кислоти, моль/л		W _{O₃} , моль/(л · с)	k _{O₃} , л/(моль · с)
[O ₃]	[Co(II)]	[Mn(II)]	[NaBr]	[CCl ₃ COOH]	[H ₂ SO ₄]		
4,00	1,20	–	–	1,50	–	2,5 · 10 ⁻⁵	5,2 · 10 ²
4,00	–	–	1,30	1,50	–	1,1 · 10 ⁻⁴	2,1 · 10 ³
4,00	1,20	–	1,30	1,50	–	3,1 · 10 ⁻⁵	6,4 · 10 ²
4,00	1,40	–	1,50	1,50	–	3,6 · 10 ⁻⁵	6,4 · 10 ²
4,00	1,10	–	1,20	1,50	–	2,8 · 10 ⁻⁵	6,4 · 10 ²
4,00	0,90	–	1,00	1,50	–	2,3 · 10 ⁻⁵	6,4 · 10 ²
4,00	0,65	–	0,70	1,50	–	1,7 · 10 ⁻⁵	6,4 · 10 ²
4,00	–	1,20	–	–	1,20	6,2 · 10 ⁻⁶	1,3 · 10 ²
4,00	–	–	1,30	–	1,20	9,9 · 10 ⁻⁵	1,9 · 10 ³
4,00	–	1,20	1,30	–	1,20	1,2 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ²
4,00	–	1,40	1,50	–	1,20	1,5 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ²
4,00	–	1,10	1,20	–	1,20	1,1 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ²
4,00	–	0,90	1,00	–	1,20	9,4 · 10 ⁻⁶	2,6 · 10 ²
4,00	–	0,65	0,70	–	1,20	6,8 · 10 ⁻⁶	2,6 · 10 ²

В присутності тригалогеноцтових кислот має місце зниження швидкості витрачання озону із зазначеними вище сполуками, однак загальні тенденції зберігаються (таблиця).

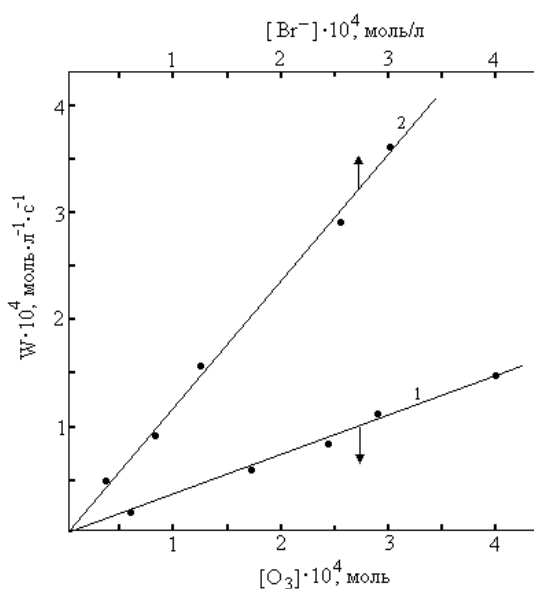
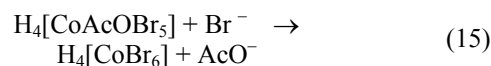
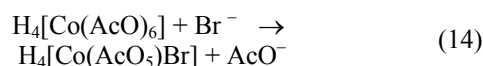


Рис. 1 Залежність початкової швидкості витрачання озону в реакції з Br⁻ в оцтовій кислоті при 20 °С: від [O₃] при [Br⁻] = 1,3 · 10⁻⁴ моль/л (1) та від [Br⁻] при [O₃] = 4 · 10⁻⁴ моль/л (2)

Аналіз отриманих кінетичних результатів вказує на високу вірогідність взаємодії озону не з індивідуальними сполуками Co(II) або Br⁻, а з комплексом Co(II)Br⁻ (реакція 2), можливість утворення якого доведено в роботі [7] (реакція 1). Автори показали, що в оцтовій кислоті ацетат Co(II) з бромідами лужних металів в залежності від мольного співвідношення здатен утворювати ряд комплексів, в яких бром послідовно витісняє аніони оцтової кислоти із внутрішньої координаційної сфери кобальту у від-

повідності зі схемою (14 – 15). Причому максимальна активність притаманна монобромиду металу, оскільки такий комплекс має підвищену мобільність, яка полегшує заміщення AcO⁻, що знаходиться у внутрішній координаційній сфері.



В іншому випадку озон мав би реагувати з іонами бромиду (реакція (8)) (оскільки k₍₈₎ значно вище k₍₄₎), особливо в присутності сильної кислоти), що свою чергу повинно приводити до утворення з самого початку реакції молекулярного бромиду (реакція 9), і зміна кольору розчину мала б місце лише після того, як прореагувала б значна частина Br⁻, оскільки лише в цих умовах можливе утворення кобальтбромідного радикалу за рахунок реалізації реакцій (4, 5, 7). Але на практиці Br₂ з'являється лише після вичерпного окиснення Co(II)Br⁻ за рахунок реакції (6), а колір розчину змінюється з перших секунд подачі O₃.

Отже, виходячи з припущень, що ацетат Co(II) утворює з NaBr монобромідний комплекс (реакція (1)), було досліджено вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість поглинання O₃ при взаємодії з Co(II)Br⁻. Отримані результати показали, що реакція перебігає за бімолекулярним законом і має перший порядок по озону і Co(II)Br⁻ (рис. 2) (рівняння (16)). Значення констант швидкості наведено в таблиці.

$$W_{\text{O}_3} = k[\text{O}_3][\text{Co(II)Br}^-] \quad (16)$$

При взаємодії озону з ацетатом Mn(II) в присутності NaBr в системі «CH₃COOH – H₂SO₄» с перших секунд реакції розчин набуває коричневого кольору, а кінетичні закономірності (таблиця), що спостерігаються, аналогічні вище наведеним. Це дає змогу стверджувати, що окиснення метал(II)бромідних комплексів відбувається за схожими механізмами:

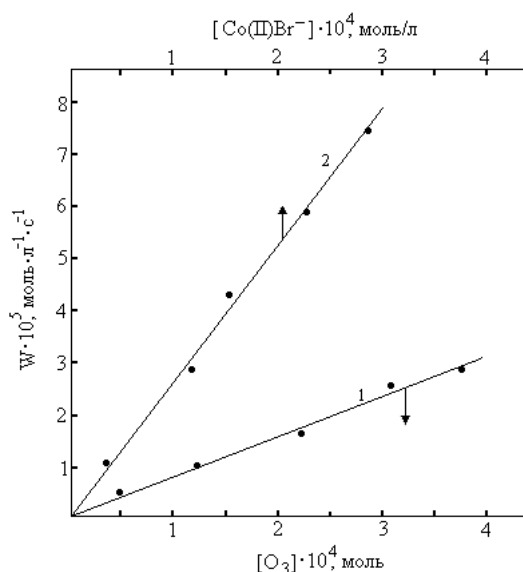
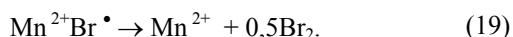
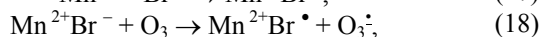


Рис. 2 Залежність початкової швидкості витрачання озону в реакції з Co(II)Br⁻ в оцтовій кислоті при 20 °С в присутності CCl₃COOH: від [O₃] при [Co(II)Br⁻] = 1,2 · 10⁻⁴ моль/л (1) та від [Co(II)Br⁻] при [O₃] = 4 · 10⁻⁴ моль/л (2)

Л и т е р а т у р а

1. Каталітична оксидація 2-метилнафталіну озоніоповітряною сумішшю в середовищі льодяної оцтової кислоти / О.В. Мамчур, Г.А. Галстян, Е.В. Потапенко // Український хімічний журнал. – 2003. – Т.69, № 9. – С. 63 – 66.
2. Кинетика і механізм окислення 4-ацетокситолуола озonom в растворе уксусного ангидрида в присутствии марганецбромидного катализатора / А.Г. Галстян, А.А. Седых // Кинетика и катализ. – 2009. – Т.50, №5. – С. 698-702.
3. Каталітичне окиснення метилбензенів озonom в системі CH₃COOH – CF₃COOH / Е.В. Потапенко, П.Ю. Андреев, І.П. Погорелова // Вісник СХУ ім. В. Даля. – 2011. – № 15, Ч2. – С. 33 – 36.
4. Каталитическое окисление кумола озonom в уксусной кислоте / Э.В. Потапенко // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2011. – Т.16. – С. 40 – 46.
5. Галстян Г.А. Реакции окисления алкилбензолов и их кислородпроизводных с озonom: Дис... док. хим. наук: 02.00.03 / Галстян Генри Аршавирович – Львов: ЛПИ, 1992. – 368с.

6. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine / Gunten U. // Water Research. – 2003. – V.37. – P. 1469–1487.
7. Исследование состава и структуры кобальтбромидного катализатора жидкофазного окисления углеводов / В.Ф. Гаевский, Н.П. Евмененко, Л.Н. Бударин // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17. – №. 2. – С. 353 – 356.

References

1. Katalitychna oksydatsiia 2-metylnaftalynu ozonopovitrianoi sumishshiu v seredovyshchi lodianoї otstovoi kysloty / O.V. Mamchur, H.A. Halstian, E.V. Potapenko // Ukrainskyi khimichnyi zhurnal. – 2003. – T.69, № 9. – S. 63 – 66.
2. Kinetika i mekhanizm okisleniya 4-acetoksitoluola ozonom v rastvore uksusnogo ангидрида v prisutstvii marganecebromidnogo katalizatora / A.G. Galstyan, A.A. Sedyh // Kinetika i kataliz. – 2009. – T.50, №5. – S. 698-702.
3. Katalitychne okysnennia metylbenzeniv ozonom v systemi CH₃COOH – CF₃COOH / E.V. Potapenko, P.Iu. Andreiev, I.P. Pohorielova // Visnyk SNU im. V. Dalia. – 2011. – № 15, Ch2. – S. 33 – 36.
4. Kataliticheskoe okislenie kumola ozonom v uk-susnoj kislothe / E.H.V. Potapenko // Visnik Odes'kogo nacional'nogo universitetu. Himiya. – 2011. – T.16. – S. 40 – 46.
5. Galstyan G.A. Reakcii okisleniya alkilbenzolov i ih kislorodproizvodnyh s ozonom: Dis... dok. him. nauk: 02.00.03 / Galstyan Genri Arshavirovich – L'vov: LPI, 1992. – 368s.
6. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine / Gunten U. // Water Research. – 2003. – V.37. – P. 1469–1487.
7. Issledovanie sostava i struktury kobal'tbro-midnogo katalizatora zhidkofaznogo okisleniya uglevo-dorodov / V.F. Gaevskij, N.P. Evmenenko, L.N. Budarin // Kinetika i kataliz. – 1976. – T. 17. – №. 2. – S. 353 – 356.

Андреев П.Ю., Потапенко Е.В., Ісаєнко І.П. Окиснення сполук перехідних металів озonom в рідкій фазі в присутності броміду натрію

Досліджено реакцію окиснення сполук перехідних металів озonom в присутності броміду натрію в оцтовій кислоті і в системі «оцтова кислота – сильна кислота». Встановлено кінетичні параметри реакції та запропоновано механізм окиснення.

Ключові слова: озон, окиснення, бромід натрію, ацетат Co(II), оцтова кислота, ацетат Mn(II), метал(II)бромідний комплекс.

Andreiev P.Iu., Potapenko E.V., Isaienko I.P. Oxidation of compounds of transition metals of ozone in the liquid phase in the presence of sodium bromide

Investigated the oxidation of transition metal compounds with ozone in the presence of sodium bromide in acetic acid and in system «acetic acid – strong acid». Fitted kinetic parameters of the reaction and the proposed mechanism of oxidation.

Key words: ozone, oxidation, sodium bromide, acetate Co(II), acetic acid, acetate Mn(II), metal(II)bromanil complex.

Андрєєв Павло Юрійович – к.х.н., доцент, доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне).
e-mail: panyaa1979@gmail.com, panyaa@rambler.ru

Потапенко Едуард Володимирович - д.х.н., доцент, проректор з наукової роботи Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля.

Ісаєнко Ірина Петрівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне).

Рецензент: д.х.н., професор **Кондратов С. О.**

Стаття подана 22. 09. 2016