

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

**КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЙ ОЗОНУ З АЦЕТАТОМ Mn(II)
У СИСТЕМІ ОЦТОВА КИСЛОТА—СИЛЬНА КИСЛОТА**

Досліджено процес окиснення ацетату Mn(II) озоном в оцтовій кислоті в присутності сильних кислот. Показано, що ступінь окиснення ацетату Mn(II) залежить від природи сильної кислоти: в присутності H₂SO₄ або HClO₄ утворюється Mn(III), а при використанні H₃PO₄ або CHAl₃COOH — Mn(IV). Встановлено кінетичні параметри реакції та запропоновано механізм окиснення.

ВСТУП. У ряді робіт показано, що висока ефективність використання ацетату Mn(II), як каталізатора окиснення алкілбензенів озоном, спостерігається при проведенні реакції в системі оцтова кислота—сильна кислота [1–3]. Однак ті нечисельні публікації, які мають місце в літературі, стосуються досліджень взаємодії озону зі сполуками мангану в оцтовій кислоті [4] або в розчинах сульфатної кислоти [5] і тому доцільним є вивчення впливу сильних кислот на кінетику та механізм озонування ацетату Mn(II) в оцтовій кислоті.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Дослідження проводили в реакторі типу “каталітична качка”, в якому змішування газової і рідкої фаз досягалося за рахунок його струшування зі швидкістю, що дозволяє працювати в кінетичній області. Концентрацію озону на виході з реактору у газовій фазі визначали спектрофотометрично по поглинанню в області 254–259 нм. Константу швидкості взаємодії озону зі сполуками мангану встановлювали по методиці, описаній в роботі [6].

Проведені спектральні дослідження реакції озону з ацетатом Mn(II) показали, що в оцтовій кислоті окиснення проходить з утворенням Mn(IV) (рис. 1, крива 1), який починає накопичуватися за умов присутності в реакційній суміші Mn(II), а Mn(III) вдається зафіксувати лише на перших секундах реакції (крива 2). У присутності сильних кислот склад продуктів озонування ацетату Mn(II) залежить від природи введеної кислоти. Так, при використанні сульфатної або хлорної кислот у концентрації 0.8–1.5 моль·л⁻¹ кінцевим продуктом реакції є Mn(III) (рис. 1, крива 3), Mn(IV) в цих умовах не утворюється. В присутності H₃PO₄ або CCl₃COOH (CF₃COOH) з концен-

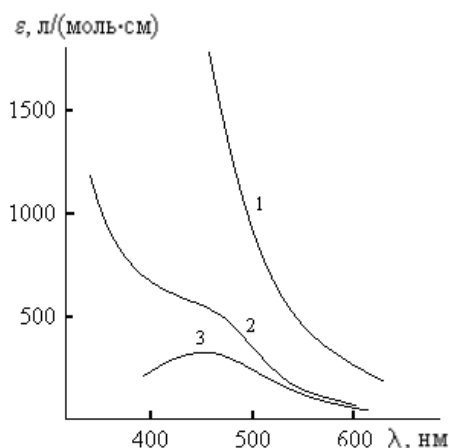


Рис. 1. Спектри поглинання сполук мангану в оцтовій кислоті. 1 — Mn(III); 2 — суміш Mn(II) і Mn(III); 3 — Mn(IV).

трацією 1.0–2.0 моль·л⁻¹ окиснення перебігає в два етапи, які чітко розмежовано у часі: на першому утворюється Mn(III), а на другому Mn(III) переходить у Mn(IV). При цьому колір розчину змінюється з темно-бузкового, який має Mn(III), на буро-коричневий, що відповідає кольору розчину Mn(IV).

Незалежно від наявності та концентрації сильної кислоти швидкість витрачання озону в реакції з ацетатом Mn(II) підпорядковується бімолекулярному закону і має перший порядок по кожній з реагуючих сполук:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k[Mn^{2+}][O_3].$$

На реакційну здатність ацетату Mn(II) впливає природа сильної кислоти, константа швидкості знижується в ряду CCl₃COOH > H₃PO₄ > H₂SO₄ > HClO₄ (табл. 1).

Аналіз кінетичних кривих витрачання озо-

Т а б л и ц я 1

Кінетичні параметри реакцій озону зі сполуками мангану в присутності сильних кислот при 20 °С

Реакція	Кислота	$C_{\text{кисл}} \cdot 10^{-1}$ моль·л ⁻¹	k , л·(моль·с) ⁻¹	E , кДж·моль ⁻¹
$O_3 + Mn^{2+}$	—	—	$3.5 \cdot 10^3$	—
	H_2SO_4	0.8 ± 1.5	$1.3 \cdot 10^2$	24.2
	$HClO_4$	0.4 ± 1.5	$0.95 \cdot 10^2$	28.3
	CCl_3COOH	1.0 ± 2.0	$2.3 \cdot 10^3$	19.3
	CF_3COOH	1.0 ± 2.0	$1.4 \cdot 10^3$	—
$O_3 + Mn^{3+}$	H_3PO_4	1.0 ± 1.5	$9.2 \cdot 10^2$	21.6
	H_3PO_4	1.0 ± 1.5	12.3	22.6
	CCl_3COOH	1.0 ± 2.0	34.5	20.8
	CF_3COOH	1.0 ± 2.0	38.2	23.2

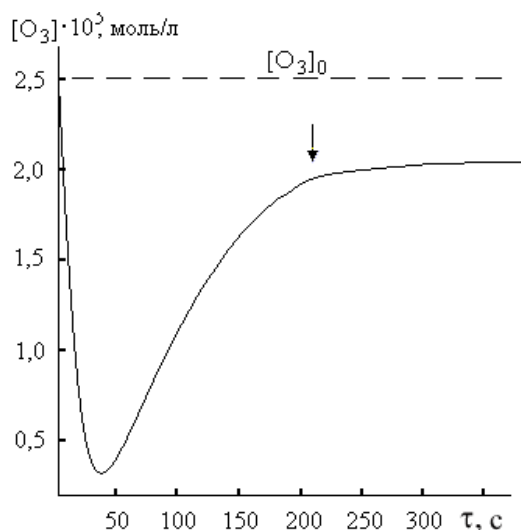
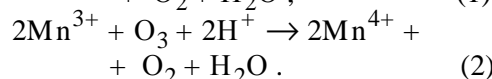
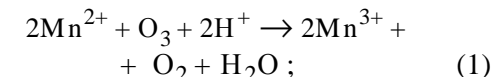


Рис. 2. Озонограма окиснення ацетату Mn(II) в оцтовій кислоті в присутності H_3PO_4 при 20 °С. $[Mn(II)] = 1.0 \cdot 10^{-3}$, $[H_3PO_4] = 1.0$ моль·л⁻¹.

ну в реакції з ацетатом Mn(II) у присутності сильних кислот свідчить про стадійність його поглинання (рис. 2, 3). Дві стадії, які спостерігаються при озонуванні ацетату Mn(II) у присутності H_3PO_4 та CCl_3COOH , пов'язані з послідовними переходами $Mn(II) \rightarrow Mn(III) \rightarrow Mn(IV)$ (рис. 2) і є наслідком відмінності в реакційній здатності Mn(II) та Mn(III) (табл. 1). Кількість озону, яка прореагувала на кожній стадії, є приблизно однаковою і складає близько 0.6 моль озону на моль

металу і відповідає наступним стехіометричним рівнянням:



У присутності сульфатної (або хлорної) кислоти, після переходу мангану (II) в тривалентний стан, також має місце подальше повільне поглинання озону на другому етапі (рис. 3). Характерно, що швидкість витрачання озону на першій ділянці залежить переважно від температури (рис. 3,а), а на другій — від температури і від концентрації сильної кислоти (б), яка, до речі, суттєво впливає і на стехіометричний коефіцієнт

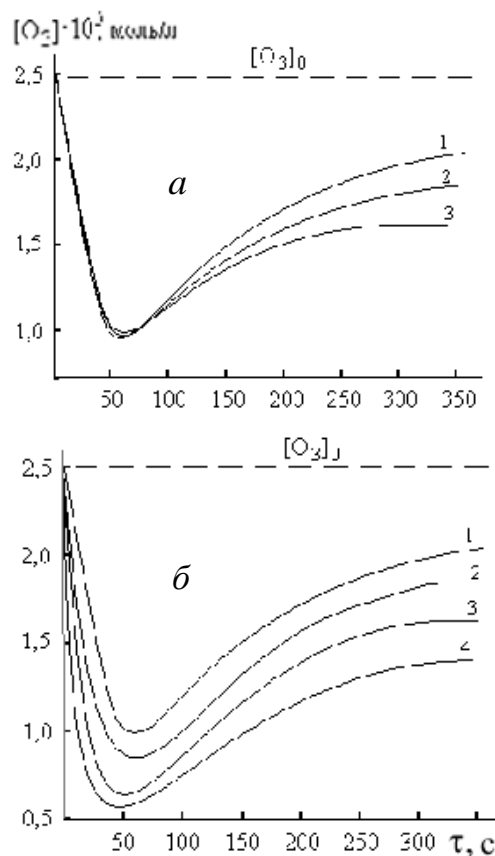


Рис. 3. Озонограми окиснення ацетату Mn(II) в оцтовій кислоті: а — при різних концентраціях H_2SO_4 моль·л⁻¹: 1 — 1.0; 2 — 1.2; 3 — 1.5. $[Mn(II)] = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, 20 °С; б — різних температурах, °С: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50. $[Mn(II)] = 1.5 \cdot 10^{-3}$, $[H_2SO_4] = 1.0$ моль·л⁻¹.

озону. Так, при $[H_2SO_4] = 0.8\text{--}1.5$ моль·л⁻¹ він коливається в межах 0.85—1.25 моль озону на моль ацетату мангану (II) відповідно. Причому ці результати добре корелюють з кінетикою накопичення Mn(III) (рис. 4) — з ростом концентрації H₂SO₄ швидкість накопичення Mn(III) та вихід окисованої форми мангану падає.

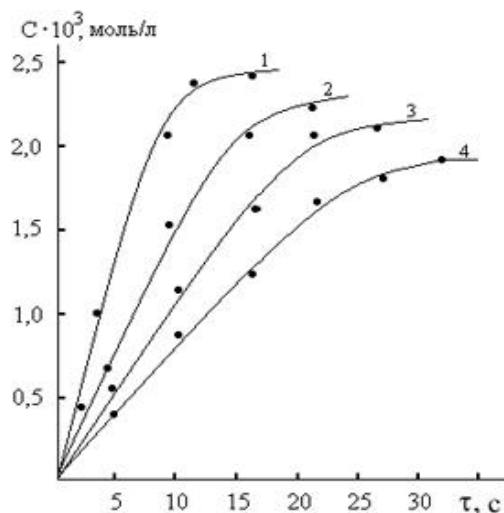


Рис. 4. Кінетика накопичення Mn(III) при 20 °C і різних концентраціях H₂SO₄, моль·л⁻¹: 1 — 0.8; 2 — 1.0; 3 — 1.2; 4 — 1.5. $[Mn(II)] = 2.5 \cdot 10^{-3}$, $[O_3] = 3.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

Т а б л и ц я 2

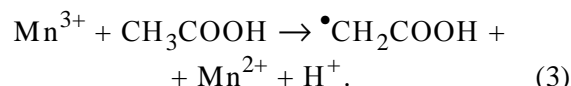
Вплив концентрації сильних кислот на здатність Mn(III) відновлюватися в оцтовій кислоті ($[Mn(III)] = 8.5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, $V_p = 30$ мл)

$t, ^\circ C$	Кислота	$C_{\text{кисл}}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\tau_{\text{окисн}}, \text{ хв}$	Mn(III)*, %
20	—	—	120	—
70	—	—	90	—
20	H ₂ SO ₄	0.8	25	1.5
20	H ₂ SO ₄	1.2	20	4.0
20	H ₂ SO ₄	1.5	20	6.3
20	НСЮ ₄	0.4	35	—
20	НСЮ ₄	1.0	15	4.1
20	НСЮ ₄	1.5	15	7.2
60	НСЮ ₄	1.5	15	10.3

* Кількість відновленого Mn(III).

Отже, причиною повільного витрачання озону після вичерпного окиснення Mn(II) у Mn(III) (рис. 3) є здатність окисованої форми мангану

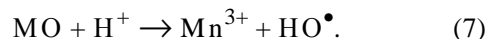
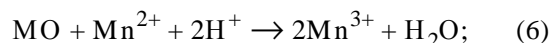
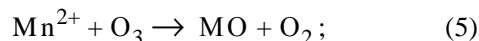
відновлюватися по реакції з оцтовою кислотою (1), що підтверджується і результатами досліджень, які наведено в табл. 2:



Для “чистоти експерименту” було досліджено стехіометрію реакції за відсутністю сильних кислот. При концентраціях ацетату Mn(II) $(1.2\text{--}7.4) \cdot 10^{-4}$ та O₃ $(2.1\text{--}8.5) \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ кількість поглинутого озону не залежить від концентрації реагуючих сполук і становить при 20 °C 1.1 моль O₃ на моль ацетату Mn(II), за умови, що кінцевим продуктом реакції є Mn(IV):



На підставі отриманих результатів можна припустити перенос двох електронів при взаємодії в одному елементарному окисно-відновному акті [7—10] та запропонувати схему окиснення ацетату Mn(II) озоном в оцтовій кислоті, яка включає проміжне утворення реакційного інтермедіату (МО), ступінь окиснення металу в якому на дві одиниці вище, ніж у вихідному стані [7]. Останній у присутності сильних кислот здатен швидко відновлюватись по реакції з Mn(II) або генерувати гідроксильні радикали [7]:



Реалізація цієї схеми передбачає суттєвий вплив кислотності середовища на стехіометричний коефіцієнт озону. Отже, відповідно до запропонованого механізму, зміни концентрацій озону та Mn(II) описуються наступними кінетичними рівняннями:

$$W_1 = -\frac{d[O_3]}{d\tau} = k_5[O_3][Mn^{2+}]; \quad (8)$$

$$W_2 = -\frac{d[Mn^{2+}]}{d\tau} = k_5[O_3][Mn^{2+}] + k_6[MO][Mn^{2+}]. \quad (9)$$

За умов стаціонарності концентрація МО становить:

$$[MO] = \frac{k_5[O_3][Mn^{2+}]}{k_6[O_3][Mn^{2+}] + k_7[H^+]}$$

Враховуючи, що стехіометричний коефіцієнт озону $n = W_1/W_2$, отримуємо рівняння:

$$n = \frac{w_1}{W_2} = \frac{k_6[\text{Mn}^{2+}] + k_7[\text{H}^+]}{2k_6[\text{Mn}^{2+}] + k_7[\text{H}^+]}, \quad (10)$$

Його аналіз свідчить, що при $k_6[\text{Mn}^{2+}] \gg k_7[\text{H}^+]$ n дорівнює 0.5, а у випадку, якщо $k_7[\text{H}^+] \gg k_6[\text{Mn}^{2+}]$, стехіометричний коефіцієнт озону стає близьким до 1.

Однак збільшення n у присутності сильних кислот спостерігається тільки для сульфатної та хлорної кислот. Очевидно, на імовірність реалізації реакції (7) визначальний вплив має сила кислоти. Таким чином, проведені дослідження показали, що окиснення ацетату Mn(II) перебігає в рамках двохелектронного механізму, на реакційну здатність Mn(II) та ступінь окиснення мангану значний вплив має природа сильної кислоти.

РЕЗЮМЕ. Исследован процесс окисления ацетата Mn(II) озоном в уксусной кислоте в присутствии сильных кислот. Показано, что степень окисления ацетата Mn(II) зависит от природы сильной кислоты: в присутствии H_2SO_4 или HClO_4 образуется Mn(III), а при использовании H_3PO_4 или CH_3COOH — Mn(IV). Установлены кинетические параметры реакции и предложен механизм окисления.

SUMMARY. Study of the process of oxidation acetate Mn(II) with ozone in acetic acid in the presence of strong acids. It is shown that the degree of oxidation acetate Mn(II) depends on the nature of the strong acid: in the presence of H_2SO_4 or HClO_4 formed Mn(III), and when using H_3PO_4 or CH_3COOH — Mn(IV). Installed the kinetic parameters of the reaction and the mechanism of oxidation.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Потапенко Э.В., Андреев П.Ю., Погорелова И.П.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2010. -№ 6. -С. 27—30.
2. *Потапенко Э.В., Андреев П.Ю.* // Журн. прикл. химии. -2011. -**84**. -Вып.6. -С. 960—963.
3. *Потапенко Э.В.* // Журн. общ. химии. -2012. -**82**, № 6. -С. 982—987.
4. *Переплетчиков М.Л., Тарунина В.Н., Тарунин Б.И., Александров Ю.А.* // Там же. -1985. -**55**, № 3. -С. 487—491.
5. *Тюпало Н.Ф., Якоби В.А.* // Журн. неорган. химии. -1980. -**25**, № 6. -С. 1557—1560.
6. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
7. *Тюпало Н.Ф.* Дисс. ... докт. хим. наук. -М.: МХТИ, 1987.
8. *Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П.* // Тр. Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. -М.: Наука. 1978. -Т. 2. -С. 82—89.
9. *Микитина Г.П., Иванов Ю.Е., Егорова В.П.* // Кинетика и катализ. -1974. -**15**, № 4. -С. 873—878.
10. *Copocchioli T.J., Hamilton E.J., Sutin N.* // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 4. -P. 926—927.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В.Дала

Надійшла 27.03.2015