

Потапенко Е.В., Андреев П.Ю., Ісаєнко І.П., Андреева Н.С.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ РОЗЧИННИКА НА ПРОЦЕС ВЗАЄМОДІЇ ОЗОНУ З АЦЕТАТОМ Co(II)

*Досліджено процес окиснення ацетату(II) кобальту озоном в оцтовій кислоті в присутності мінеральних та органічних сильних кислот. Встановлено, що незалежно від природи сильної кислоти реакція супроводжується утворенням Co(III). Проведені кінетичні дослідження при різних концентраціях сильних кислот показали, що взаємодія озону з Co(II) підпорядковується бімолекулярному закону і швидкість реакції залежить від концентрацій реагуючих речовин в першому ступеню. Знайдено, що швидкість реакції залежить від природи сильної кислоти та знижується в ряду: трихлороцтова кислота > трифтороцтова кислота > фосфатна кислота > сульфатна кислота. Встановлено константи швидкості реакцій при різних концентраціях сильних кислот. На підставі отриманих експериментальних результатів запропоновано схему окисації, відповідно до якої окиснення ацетату(II) кобальту реалізується в рамках одно електронного механізму. Досліджено вплив кислотності середовища на стехіометрію процесу. Показано, що кількість витраченого озону на моль Co(II) зростає з одного моля, у випадку відсутності сильних кислот, до 2,3 моля, при додаванні 0,1 моль/л сульфатної кислоти. Також доведено, що наявність в реакційній суміші сильних кислот впливає не тільки на стехіометричний коефіцієнт витрачання озону, але й на вихід Co(III). За відсутності сильних кислот 100% Co(II) переходить в Co(III). В присутності тригалогеноцтових кислот вихід Co(III) складає 87 – 93 % в залежності від її концентрації. Використання мінеральних кислот призводить до ще більш низького вмісту Co(III) в оксидаті. Показано, що в процесі утворення Co(III) здатен взаємодіяти з оцтовою кислотою. При чому активність кобальту в реакції з розчинником в першу чергу залежить від природи сильної кислоти і зростає в ряду: трифтороцтова кислота > трихлороцтова кислота > фосфатна кислота > сульфатна кислота.*

**Ключові слова:** озон, ацетат кобальту, окисація, кінетика, механізм реакції

**Актуальність дослідження.** Безпосереднє використання озону для отримання оксигенвмісних ароматичних сполук окиснення метилбензенів суттєво обмежене його здатністю до руйнування ароматичної системи (озонолізу). Змінити напрям реакції в бік окиснення метильної групи стає можливим при використанні каталізаторів – сполук перехідних металів [1].

В ряді робіт показано, що висока ефективність використання ацетату Co(II), як каталізатора окиснення алкілбензенів озоном, спостерігається при проведенні реакції в системі «оцтова кислота – сильна кислота» [2 - 4]. Однак, ті не чисельні публікації, які мають місце в літературі, стосуються досліджень взаємодії озону зі сполуками кобальту в оцтовій кислоті [5]. Тому, доцільним є вивчення впливу сильних кислот на кінетику та механізм озонування ацетату Co(II) в оцтовій кислоті.

**Методика експерименту.** Дослідження проводилися в реакторі типа «каталітична качка», в якому змішання 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 спектрофотометричним методом, який базується на вимірі оптичної щільності газового потоку в УФ-області. Вимір проводили в проточній кюветі з довжиною оптичного ходу від 10 до 70 мм в діапазоні УФ-спектру 254 – 290 нм. Визначення концентрації озону проводили наступним чином. Через кювету пропускали озонвмісну суміш і на діаграмній стрічці фіксували показання оптичної щільності, які відповідають певній концентрації озону. Концентрацію озону визначали за допомогою калібрувальної діаграми, яку побудовано у відповідності з формулою:

$$[O_3] = \frac{D}{\epsilon l}, \text{ моль/л}$$

де D – оптична щільність;  $\epsilon$  – коефіцієнт екстинції см<sup>2</sup>/моль; l – довжина кювети, см.

Методика визначення констант швидкостей реакції озону зі сполуками полягала в безперервному пропусканні озонвмісної суміші через термостатований з розчинником, після насичення якого вводився точно вимірний об'єм субстрату. Змішання газової і рідкої фаз досягалося за рахунок струшування реактора зі швидкістю, яка дозволяє працювати в кінетичній області. Початкова швидкість витрачання озону вимірювалася по зміні концентрації озону на виході з реактора [6].

**Результати досліджень та їх обговорення.** Реакційна суміш в процесі озонування ацетату Co(II) міняє свій колір зі слабо-рожевого на зелений. Спектри поглинання у видимій області вказують на утворення Co(III)

(рис. 1). Причому спектри розчинів, які озоновані в присутності різних сильних кислот ідентичні і відповідають находженню кобальту у вигляді Co(III).

Кінетика взаємодії озону з ацетатом Co(II) в оцтовій кислоті в присутності сильних кислот має перший порядок по кожній з реагуючих речовин:

$$-\frac{d[O_3]}{d\tau} = k[Co^{2+}][O_3]$$

В якості прикладу на рисунку 2 наведено залежність початкової швидкості витрачання озону від концентрації компонентів в присутності трихлороцтової кислоти.

Як і у випадку озонування ацетату Mn(II) [7] швидкість реакції визначається природою сильної кислоти і знижується в ряду  $CCl_3COOH > CF_3COOH > H_3PO_4 > H_2SO_4$  (таблиця).

На стехіометрію процесу суттєвий вплив має кислотність середовища. Так, кількість витраченого озону на моль Co(II) зростає з 1 моля, у випадку відсутності сильних кислот, до 2,3 моля, при додаванні 0,1 моль/л сульфатної кислоти (рис. 3).

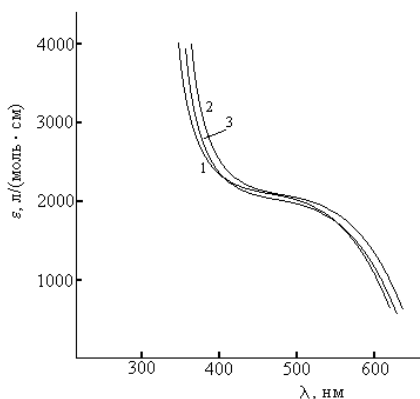


Рисунок 1 – Спектри поглинання Co(III) в оцтовій кислоті  
1 – Co(III); 2 – озонований Co(II) в присутності 2,0 моль/л трихлороцтової кислоти; 3 – озонований Co(II) в присутності 0,1 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

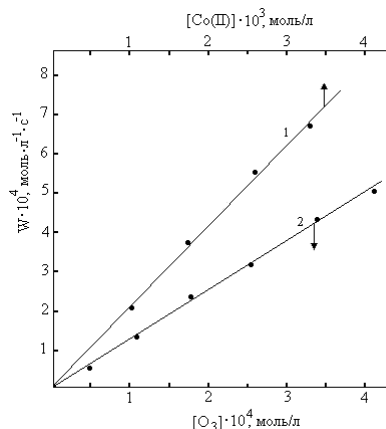


Рисунок 2 – Залежність початкової швидкості витрачання озону в реакції з Co(II) в оцтовій кислоті при 20 °С в присутності 1,5 моль/л трихлороцтової кислоти: від [Co(II)] при [O<sub>3</sub>] = 4 · 10<sup>-4</sup> моль/л (1) та від [O<sub>3</sub>] при [Co(II)] = 3 · 10<sup>-3</sup> моль/л (2).

Незважаючи на те, що перенос двох електронів в елементарному окисно-відновному акті є термодінамічно більш пріоритетним, отримані експериментальні результати свідчать, що окиснення ацетату Co(II) реалізується в рамках одно електронного механізму [1]:

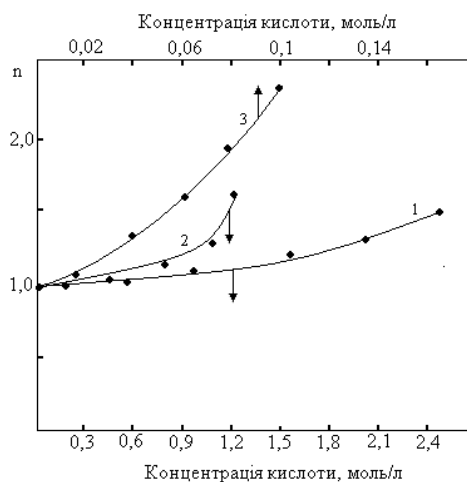


Рисунок 3 – Залежність стехіометрії озону від концентрації CF<sub>3</sub>COOH (1), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2) та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3) при 20 °С. [O<sub>3</sub>] = 4 · 10<sup>-4</sup> моль/л, [Co(II)] = 3 · 10<sup>-3</sup> моль/л

Наявність в реакційній суміші сильних кислот здійснює вплив не тільки на стехіометричний коефіцієнт витрачання озону, але й на вихід Co(III). За відсутності сильних кислот 100% Co(II) переходить в Co(III) (рис. 4, крива 1). В присутності тригалогеноцтових кислот вихід Co(III) складає 87 – 93 % в залежності від її концентрації (рис. 4, криві 2, 3). Використання мінеральних кислот призводить до ще більш низького вмісту Co(III) в оксидаті (рис. 4, криві 4, 5).

Слід зазначити, що при концентраціях сульфатної кислоти 0,5 моль/л і вище візуально спостерігати утворення Co(III) не можливо, оскільки колір розчину впродовж всього часу озонування залишається рожевим, характерним для відновленої форми кобальту. Але озон в цих умовах активно поглинається (рис. 4, крива 6).

Аналогічним чином впливають кислоти і на стабільність Co(III) в оцтовій кислоті. Якщо в присутності CCl<sub>3</sub>COOH за 50 хвилин концентрація Co(III) знижується лише на 4% (рис. 5, крива 1), то в присутності H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> або сульфатної кислотицей процес перебігає в десятки разів швидше (рис. 5, криві 3 – 5).

Таблиця - Кінетичні параметри реакцій озону з ацетатом Co(II) в присутності сильних кислот

t, °C	$\alpha$	$\omega$ , с <sup>-1</sup>	Назва кислоти	Концентрація кислоти, моль/л	k, л/моль · с	E, кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7
20	1,58	0,184	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 ÷ 0,5	$(0,53 \pm 0,03) \cdot 10^2$	22,4 ± 1,8
30	1,48	$(0,72 \pm 0,05) \cdot 10^2$				
40	1,37	$(0,96 \pm 0,08) \cdot 10^2$				
50	1,24	$(1,25 \pm 0,1) \cdot 10^2$				
60	1,11	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$				
20	1,61	0,173	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5 ÷ 1,0	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^2$	25,5 ± 2,1
30	1,50	0,173			$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^2$	
40	1,38	0,173			$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^2$	
50	1,27	0,173			$(5,6 \pm 0,4) \cdot 10^2$	
60	1,18	0,173			$(7,4 \pm 0,5) \cdot 10^2$	
20	1,65	0,184	CCl <sub>3</sub> COOH	0,5 ÷ 2,0	$(5,2 \pm 0,3) \cdot 10^2$	26,7 ± 2,1
30	1,52	0,184			$(7,4 \pm 0,6) \cdot 10^2$	
40	1,43	0,184			$(10,4 \pm 1,1) \cdot 10^2$	
50	1,32	0,184			$(14,4 \pm 1,1) \cdot 10^2$	
60	1,21	0,184			$(19,4 \pm 1,6) \cdot 10^2$	
20	1,65	0,184	CF <sub>3</sub> COOH	1,0 ÷ 2,5	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^2$	30,6 ± 2,7
30	1,52	0,184			$(7,45 \pm 0,5) \cdot 10^2$	
40	1,43	0,184			$(11,0 \pm 1,0) \cdot 10^2$	
50	1,32	0,184			$(15,9 \pm 1,2) \cdot 10^2$	
60	1,21	0,184			$(22,1 \pm 1,7) \cdot 10^2$	

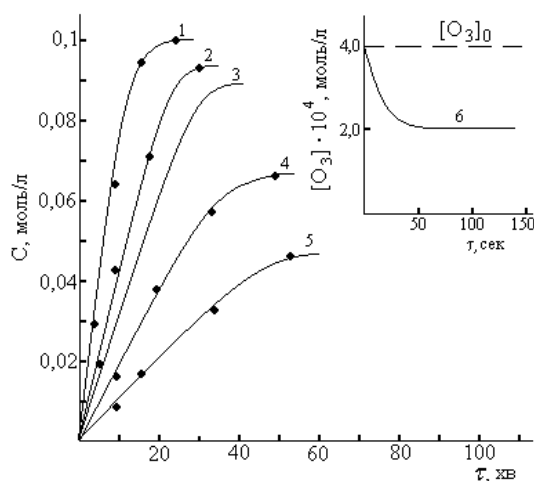


Рисунок 4 – Кінетика накопичення Co(III) при озонуванні в присутності сильних кислот при 20 °C. [Co(II)] = 0,1 моль/л, [O<sub>3</sub>] = 4 · 10<sup>-4</sup> моль/л. 1 – у відсутності кислоти; 2 – [CF<sub>3</sub>COOH] = 2,0 моль/л; 3 – [CF<sub>3</sub>COOH] = 2,5 моль/л; 4 – [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 0,5 моль/л; 5 – [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,1 моль/л; 6 – крива поглинання озону в присутності [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,5 моль/л.

Отримані результати вказують на здатність Co(III) активно взаємодіяти з розчинником [8] (реакція 5). При чому активність кобальту в реакції з оцтовою кислотою в першу чергу залежить від природи сильної кислоти

і знижується в ряду  $\text{CF}_3\text{COOH} > \text{CCl}_3\text{COOH} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$ . В такій же послідовності змінюється і стехіометричний коефіцієнт озону.

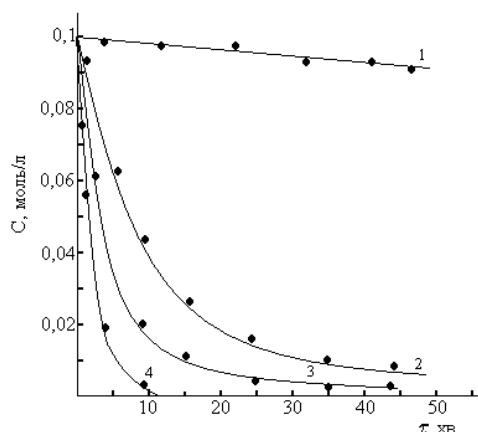
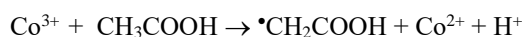


Рисунок 5 – Кінетика витрачання  $\text{Co(III)}$  в оцтовій кислоті при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  в присутності сильних кислот. 1 –  $[\text{CCl}_3\text{COOH}] = 2,0$  моль/л; 2 –  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,5$  моль/л; 3 –  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1$  моль/л; 4 –  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5$  моль/л.

Отже, причиною збільшення кількості поглинутого озону при окисненні ацетату  $\text{Co(II)}$  в присутності сильних кислот є здатність тривалентного кобальту в процесі утворення відновлюватися по реакції з оцтовою кислотою (реакція 5).

**Висновок.** Таким чином, проведені дослідження показали, що окиснення ацетату  $\text{Co(II)}$  перебігає в рамках одно електронного механізму. Реакційна здатність  $\text{Co(II)}$  та швидкість накопичення  $\text{Co(III)}$  в значній мірі залежить від природи сильної кислоти. Виявлено здатність  $\text{Co(III)}$  швидко відновлюватися в реакції з оцтовою кислотою при високих концентраціях сильних кислот, особливо в присутності  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Література

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озонном. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2009. – 415 с.
2. Andreev P.Yu., Galstyan G.A., Galstyan A.G. Oxidation of 2,4-dinitrotoluene with ozone in acetic acid in the presence of transition metal salts. // *Petroleum Chemistry*. – 2005. – vol. 45. – P. 319 – 322.
3. Potapenko E.V. Catalytic ozonation of alkylnaphthalenes in acetic acid. // *Kinetics and Catalysis*. – 2012. – vol. 53. – P. 36 – 41.
4. Potapenko E.V., Andreev P.Yu., Isayenko, I.P. Catalytic oxidation of 4-nitrotoluene with ozone in the system «acetic anhydride–trichloroacetic acid». // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2018. – № 4. – P. 43 – 47.
5. Переплетчиков М.Л., Тарунина В.Н., Тарунин Б.И., Александров Ю.А. Окисление уксуснокислых растворов кобальта (II) и марганца (II) озонном. // *Журн. Общей химии*. – 1985. – Т.55. – №3. – С. 487 – 491.
6. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. – Луганск: ВНУ им. В. Даля, 2004. – 272 с.
7. Потапенко Е.В., Андреев П.Ю., Погорелова І.П. Кінетика і механізм реакції озону з ацетатом  $\text{Mn(II)}$  в системі оцтова кислота – сильна кислота. // *УКР. ХИМ. ЖУРН.* – 2015. – Т. 81. – № 8. – С. 101 – 104.
8. Nanotier J., Nanotier- Bridoux M., de Radzitzky P. Effekt of strong acids on the oxidation of alkylarenes by manganic and cobaltic acetates in acetic acid // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*. – 1973. – №4. – P. 381 – 386.

### References

1. Galstyan G.A., Tyupalo N.F., Galstyan A.G. Zhidkofaznoe kataliticheskoe okislenie aromaticeskikh soedinenii ozonom. Dal' VNU Publishers, Lugansk, 2009. 415 p.
2. Andreev P.Yu., Galstyan G.A., Galstyan A.G. Oxidation of 2,4-dinitrotoluene with ozone in acetic acid in the presence of transition metal salts. *Petroleum Chemistry*, 2005, vol. 45, pp. 319 – 322.
3. Potapenko E.V. Catalytic ozonation of alkylnaphthalenes in acetic acid. *Kinetics and Catalysis*, 2012, vol. 53, pp. 36 – 41.
4. Potapenko EV, Andreev PY, Isayenko IP. Catalytic oxidation of 4-nitrotoluene with ozone in the system «acetic anhydride–trichloroacetic acid». *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, №4, pp. 43 – 47.
5. Pereplyotchev M.L., Tarunina V.N., Tarunin B.I., Aleksandrova Yu.A. Okislenie uksynokislih rastvorov kobalta(II) i margantsa(II) ozonom. *Zhurnal Obschey Khimii*, 1985, vol. 55, pp. 487 – 491.

6. Galstyan G.A., Tyupalo N.F., Razumovskij S.D., Ozon i ego reaktcii s aromatcheskimi soedineniyami v zhidkoi faze. V. Dal' VNU Publishers, Lugansk, 2004. 272 p.
7. Potapenko E.V., Andreev P.Y., Pogorelova I.P. Kinetika i mekhanizm reaktcii ozonu z atsitatom Mn(II) v sistemi otstova kislota – silna rislota. Ukr. Khim. Zhurnal, 2015, vol. 81, № 8, pp. 101 – 104.
8. Hanotier J., Hanotier- Bridoux M., de Radzitzky P. Effekt of strong acids on the oxidation of alkylarenes by manganic and cobaltic acetates in acetic acid. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1973, №4, pp. 381 – 386.

*Исследован процесс окисления ацетата (II) кобальта озоном в уксусной кислоте в присутствии минеральных и органических сильных кислот. Установлено, что независимо от природы сильной кислоты реакция сопровождается образованием Co(III). Проведенные кинетические исследования при различных концентрациях сильных кислот показали, что взаимодействие озона с Co(II) подчиняется бимолекулярному закону и скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ в первой степени. Найдено, что скорость реакции зависит от природы сильной кислоты и снижается в ряду:  $CCl_3COOH > CF_3COOH > H_3PO_4 > H_2SO_4$ . Установлены константы скоростей реакций при различных концентрациях сильных кислот. На основании полученных экспериментальных результатов предложена схема реакций, согласно которой окисление ацетата(II) кобальта реализуется в рамках одноэлектронного механизма. Исследовано влияние кислотности среды на стехиометрию процесса. Показано, что количество затраченного озона на моль Co(II) растет с 1 моля, в случае отсутствия сильных кислот, до 2,3 моля, при добавлении 0,1 моль/л  $H_2SO_4$ . Также доказано, что наличие в реакционной смеси сильных кислот влияет не только на стехиометрический коэффициент расходования озона, но и на выход Co(III). При отсутствии сильных кислот Co(II) полностью переходит в Co(III). В присутствии тригалогенуксусных кислот степень превращения Co(II) в Co(III) составляет 87 – 93% в зависимости от ее концентрации. Использование минеральных кислот приводит к еще более низкому содержанию Co(III) в реакционной смеси. Показано, что в процессе образования Co(III) способен взаимодействовать с уксусной кислотой. Причем активность кобальта в реакции с растворителем в первую очередь зависит от природы сильной кислоты и увеличивается в ряду:  $CF_3COOH > CCl_3COOH > H_3PO_4 > H_2SO_4$ .  
**Ключевые слова:** озон, ацетат кобальта, окисление, кинетика, механизм реакции.*

*The process of oxidation of cobalt(II) acetate by ozone in acetic acid in the presence of mineral and organic strong acids has been studied. It was found that regardless of the nature of the strong acid the reaction is accompanied by the formation of Co(III). The conducted kinetic studies at different concentrations of strong acids showed that the interaction of ozone with Co(II) obeys a bimolecular law and the reaction rate depends on the concentration of the reacting substances in the first degree. It was found that the reaction rate depends on the nature of the strong acid and decreases in the series:  $CCl_3COOH > CF_3COOH > H_3PO_4 > H_2SO_4$ . The rate constants of reactions at different concentrations of strong acids were established. Based on the experimental results obtained the scheme of reactions according to which the oxidation of cobalt acetate(II) is realized within the framework of the one-electron mechanism has been proposed. The influence of the acidity of the medium on the stoichiometry of the process has been studied. It was shown that the amount of ozone consumed per mole of Co(II) increases from 1 mole, in the absence of strong acids, to 2.3 mole when 0.1 mole/l  $H_2SO_4$  is added. It was also proved that the presence of strong acids in the reaction mixture affects not only the stoichiometric ozone consumption factor but also the yield of Co(III). In the absence of strong acids, Co(II) completely converts to Co(III). In the presence of  $CCl_3COOH$  the degree of conversion of Co(II) to Co(III) is 87 - 93% depending on its concentration. The use of mineral acids leads to an even lower content of Co(III) in the reaction mixture. It was shown that in the process of formation Co(III) is able to interact with acetic acid. Moreover, the activity of cobalt in the reaction with the solvent primarily depends on the nature of the strong acid and increases in the series:  $CF_3COOH > CCl_3COOH > H_3PO_4 > H_2SO_4$ .*

**Keywords:** ozone, cobalt acetate, oxidation, kinetics, reaction mechanism.

**Потапенко Е.В.**, д.х.н., профессор кафедры лабораторної діагностики, хімії та біохімії ДЗ "Луганський національний університет імені Тараса Шевченка", e-mail: [potapenko.eduard@gmail.com](mailto:potapenko.eduard@gmail.com)

**Андрєв П.Ю.**, к.х.н., доцент кафедри олімпійського і професійного спорту ДЗ "Луганський національний університет імені Тараса Шевченка", e-mail: [panyaa1979@gmail.com](mailto:panyaa1979@gmail.com)

**Ісаєнко І.П.**, к.т.н., доцент кафедри лабораторної діагностики, хімії та біохімії ДЗ "Луганський національний університет імені Тараса Шевченка", e-mail: [i0509459231@gmail.com](mailto:i0509459231@gmail.com)

**Андрєєва Н.С.**, інженер-програміст навчального відділу з забезпечення роботи ЄДЕБО ДЗ "Луганський державний медичний університет" e-mail: [natalochcaa@gmail.com](mailto:natalochcaa@gmail.com)