

УДК 542.924:541.127:546.26

Т. Л. Ракитская¹, А. С. Труба¹, А. А. Голуб², Е. А. Радченко²¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко кафедра неорганической химии ул. Владимирская, 60, Киев, 01033, Украина

РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА АЭРОСИЛЕ ОКСИАЛЬДИМИНАМИ

Впервые изучена кинетика низкотемпературного разложения озона иммобилизованными оксиальдимидами, отличающимися природой заместителя в бензольном кольце. Установлено, что с усилением электронно-акцепторных свойств в ряду заместителей $3\text{-OCH}_3 > \text{H} > 5\text{-Br} > 3,5\text{-Cl}$ наблюдается линейная зависимость в координатах уравнения Гаммета с отрицательным значением реакционной константы $\rho = -0,70$.

Ключевые слова: основания Шиффа, озон, разложение, уравнение Гаммета.

Озон, как сильный окислитель, взаимодействует с газообразными и растворенными органическими соединениями различных классов. Полнота окисления (степень минерализации) органических соединений может быть повышена благодаря применению пористых носителей, особенно АУ и УВМ [1–8], способных не только адсорбировать органическое соединение, тем самым концентрируя его, но и самостоятельно разлагать озон, инициируя появление $\text{OH}\cdot$ -радикалов — более сильных окислителей, чем озон. Данные о кинетике взаимодействия озона иммобилизованными на аэросиле оксиальдимидами ограничены.

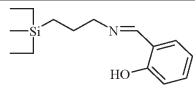
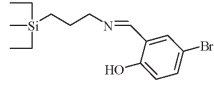
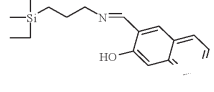
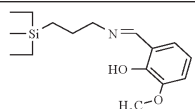
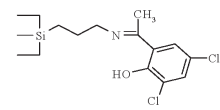
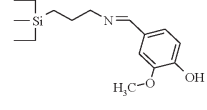
Цель работы — изучить влияние заместителей в бензольном кольце на кинетику низкотемпературного разложения озона иммобилизованными на аэросиле оксиальдимидами.

Методика эксперимента

Методики иммобилизации на аэросиле оснований Шиффа, исследования кинетики разложения озона, расчета скорости реакции (W , моль/г·с), констант скорости реакции на начальном этапе (k_1 , с^{-1}) и на время полупревращения ($\tau_{1/2}$) озона ($k_{1/2}$, с^{-1}), а также количества озона, вступившего в реакцию ($Q_{\text{он}}$, моль O_3), описаны подробно в работах [9–12]. Используемые для исследования кинетики разложения озона образцы описаны в табл. 1.

Таблица 1

**Характеристика поверхностных соединений, иммобилизованных
на аэросиле А-300 (L/\overline{Si})**

Матрица	Название лиганда	$C_L \cdot 10^4$, моль/г	Окраска
 L1	салицилальдиминопропил	7,0	ярко-желтая
 L2	5-бромсалицил- альдиминопропил	7,0	ярко-желтая
 L3	2-гидроксиафтаальдимино- пропил	7,0	светло-желтая
 L4	2-гидрокси-3- метоксибензальд- иминопропил	7,2	ярко-желтая
 L5	2-гидрокси-3,5- дихлорацетофенон- иминопропил	5,0	лимонная
 L6	4-гидрокси-3- метоксибензальд- иминопропил	7,0	ярко-желтая

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны кинетические кривые $W - \tau$, полученные для иммобилизованных на аэросиле лигандов L/\overline{Si} , где $L = L1, L3-L6$. Видно, что, независимо от природы лиганда, характер кинетических кривых сохраняется, кроме $L5$, когда скорость реакции резко уменьшается в течение первых 20 мин. Начальная скорость реакции мало зависит от природы лиганда, однако уже через 30 мин, в ряду $L5 < L1 < L3 < L6 < L4$ скорость реакции возрастает в 2 раза.

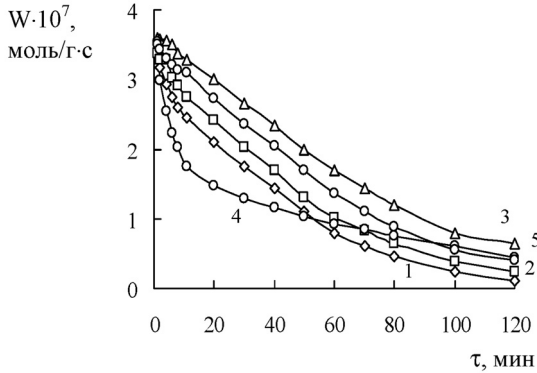


Рис. 1. Изменение W во времени при разложении озона лигандами L/\bar{Si} : 1 — L1; 2 — L3; 3 — L4; 4 — L5; 5 — L6 ($C_{L1, L3, L6} = 7,0 \cdot 10^{-4}$; $C_{L4} = 7,2 \cdot 10^{-4}$; $C_{L5} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{O_3}^H = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Учитывая подобие кинетических кривых при разложении озона иммобилизованными основаниями Шиффа, в качестве примера представим графические данные по влиянию $C_{O_3}^H$ и C_L только для L4 (рис. 2, 3). Кинетические и стехиометрические характеристики, полученные при разных $C_{O_3}^H$ и C_L для всех исследуемых лигандов, обобщены в табл. 2 и 3.

Кинетические данные (табл. 2) свидетельствуют о том, что с увеличением начальной концентрации озона W_n пропорционально возрастает, а константа скорости k_1 имеет практически постоянное значение. Обе эти зависимости подтверждают, что на начальном этапе реакции наблюдается первый порядок реакции по озону, который ко времени полупревращения озона изменяется — константа $k_{1/2}$ уменьшается примерно на порядок и изменяется внутри серии.

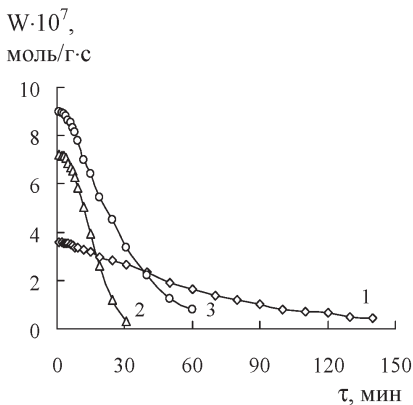


Рис. 2

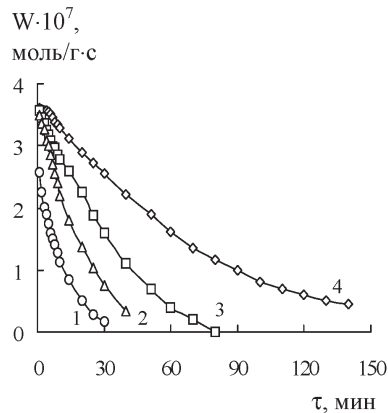


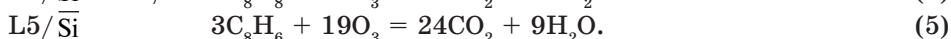
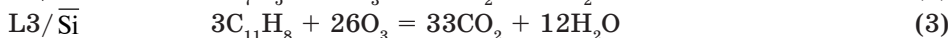
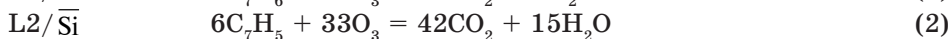
Рис. 3

Изменение W во времени при разложении озона лигандом L4 при:

$C_{O_3}^H \cdot 10^6$, моль/л: 1 — 4,2; 2 — 8,4; 3 — 10,5 ($C_{L4} = 7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г) (рис. 2);

$C_{L4} \cdot 10^4$, моль/г: 1 — 0,9; 2 — 1,7; 3 — 3,6; 4 — 7,2 ($C_{O_3}^H = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) (рис. 3)

Полученные результаты свидетельствуют о взаимодействии L/\overline{Si} с озоном по радикально-цепному механизму. Стехиометрический анализ проводили с учетом реакций (1)–(5).



Количественными критериями служили: стехиометрический коэффициент $n_L = Q_{он}/Q_L$, характеризующий число молей озона на один моль соответствующих лигандов и коэффициент $n_{CH} = Q_{он}/Q_{CH}$, показывающий степень минерализации (в %) углеводородной части лигандов. Из анализа данных (табл. 2) следуют такие выводы. С увеличением $C_{O_3}^H$ коэффициент n_L постоянен для L1 и мало изменяется для остальных лигандов; при $C_{O_3}^H = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л коэффициент n_L возрастает в ряду $L1 = L2 < L3 < L6 < L4 \approx L5$; для L3 — L6 $n_L > 1$.

Таблица 2

Обобщенные данные по кинетике разложения озона L/ при разных

$C_{O_3}^H \cdot 10^6$, моль/л	$W_n \cdot 10^7$, моль/(г·с)	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$\tau_{1/2}$, с	$k_{1/2} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$Q_{он} \cdot 10^5$, моль O ₃	$Q_{CH} \cdot 10^5$, моль O ₃	n_L	n_{CH} , %
L1 ($C_L = 7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 1,40 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,4	3,8	1800	3,8	11,1	74,7	0,8	15,0
6,3	5,4	3,7	1380	5,0	11,8	74,7	0,8	16,0
8,4	7,1	3,7	1080	6,4	11,5	74,7	0,8	15,0
L2 ($C_L = 7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 1,40 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,6	2,8	960	7,2	10,6	72,3	0,8	15,0
L3 ($C_L = 7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 1,40 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,4	3,2	1600	4,3	17,0	116,7	1,2	14,5
L4 ($C_L = 7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 1,44 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,6	6,2	3300	2,2	25,4	86,4	1,8	29,0
6,3	5,4	6,2	1320	5,2	16,8	86,4	1,2	19,0
8,4	7,2	6,5	960	7,2	14,0	86,4	1,0	16,0
10,5	9,0	6,4	1320	5,2	23,0	86,4	1,6	27,0
L5 ($C_L = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 0,75 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,5	1,3	240	28,8	13,2	45,0	1,8	29,0
L6 ($C_L = 7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $Q_L = 1,40 \cdot 10^{-4}$ моль)								
4,2	3,5	5,6	2820	2,4	19,6	84,0	1,4	23,0
6,3	5,4	5,6	1200	5,8	12,2	84,0	0,9	14,5
8,4	7,0	5,6	840	8,2	11,3	84,0	0,8	13,0

Для всех лигандов коэффициент n_{CH} , характеризующий полноту окисления органической части молекулы, при $C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = (4,2 \div 10,5) \cdot 10^{-6}$ моль/л не превышает 30%. С увеличением содержания иммобилизованных лигандов L1–L6 (табл. 3) наблюдаются такие закономерности: с возрастанием C_L почти в 8 раз константа скорости реакции k_1 изменяется незначительно в случае L1, а для L4 и L6 увеличивается почти в два раза; с увеличением C_L количество разложившегося озона ($Q_{\text{он}}$) возрастает практически пропорционально, а коэффициенты n_L и n_{CH} мало изменяются.

Таблица 3

Влияние C_L на кинетические и стехиометрические параметры реакции разложения озона иммобилизованными лигандами $L/\overline{\text{Si}}$ ($C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

$C_L \cdot 10^4$, моль/г	$Q_L \cdot 10^5$, моль	$W_n \cdot 10^7$, моль/г·с	$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	$Q_{\text{он}} \cdot 10^5$, моль O ₃	$Q_{\text{CH}} \cdot 10^5$, моль O ₃	n_L	n_{CH} , %
L1							
1,80	3,60	3,6	3,0	2,6	19,2	0,7	13,5
3,70	7,40	3,6	3,6	5,1	39,5	0,7	13,0
7,00	14,0	3,4	3,8	11,1	74,7	0,8	15,0
L2							
7,00	14,00	3,6	2,8	10,6	72,3	0,8	15,0
L3							
7,00	14,00	3,4	3,2	17,0	116,7	1,2	14,5
L4							
0,90	1,80	2,6	2,6	2,6	10,8	1,5	24,0
1,70	3,40	3,5	4,6	4,9	20,4	1,4	24,0
3,60	7,20	3,6	5,2	10,0	43,2	1,4	23,0
7,20	14,40	3,6	6,2	25,4	86,4	1,8	29,0
L5							
5,0	7,5	3,5	1,3	13,2	45,0	1,8	29,0
L6							
0,98	1,96	3,6	2,9	1,9	11,8	1,0	16,0
1,80	3,60	3,6	3,5	6,9	21,6	1,9	32,0
3,70	7,40	3,6	5,0	7,3	44,4	1,0	16,0
7,00	14,00	3,5	5,6	19,6	84,0	1,4	23,0

В табл. 4 обобщены данные, демонстрирующие влияние заместителей в альдегидной составляющей основания Шиффа на реакционную способность иммобилизованных лигандов $L/\overline{\text{Si}}$ при разложении озона. Анализ осуществляли с помощью уравнения Гаммета [13]

$$\lg \frac{k_x}{k_0} = \rho\sigma, \quad (6)$$

где k_x/k_0 — отношение констант скорости; ρ — реакционная константа исследуемой реакции; σ — константа, характеризующая электронный эффект заместителя.

Установлено, что в ряду замещенных лигандов L/\overline{Si} наблюдается линейная зависимость ($R^2 = 0,99$) в координатах уравнения Гаммета. Видно, что с усилением электроноакцепторного эффекта за счет увеличения числа заместителей (3,5-Cl) в альдегидной компоненте лиганда существенно понижается его реакционная способность в реакции разложения озона.

Таблица 4

Влияние заместителей на реакционную способность иммобилизованных лигандов L/\overline{Si} в реакции разложения озона

Лиганд	Заместитель	σ	$k_1 \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$	$\lg \frac{k_x}{k_H}$	Графическая зависимость
L/\overline{Si}					
L4	3-OCH ₃	-0,268	6,2	0,21	
L1	H	0	3,8	0	
L2	5-Br	+0,230	2,8	-0,13	
L5	3,5-Cl	+0,681	1,3	-0,46	

Для иммобилизованных лигандов L/\overline{Si} реакционная константа ρ имеет отрицательное значение ($\rho = -0,70$), на основании чего можно сделать вывод, что реакционным центром является атом или группа атомов с избыточным отрицательным зарядом, уменьшение электронной плотности на которых вследствие введения электроноакцепторных заместителей приводит к понижению константы скорости с π -акцепторной молекулой озона. При определении природы реакционного центра руководствовались общими представлениями о взаимодействии озона с соединениями, содержащими бензольное кольцо и кратные связи, в том числе и азотиновый фрагмент $>C=N$ [14, 15]. Один из возможных путей взаимодействия включает

образование интермедиата $\left[\begin{array}{c} R-N \equiv C^+-R \\ | \\ O-O-O \end{array} \right]$, в результате распада которого образуются кислород и другие продукты распада. Поскольку кинетические константы скорости, рассчитанные на начало реакции (k_1) и на время по-

лупреращения озона ($k_{1/2}$), отличаются между собой (табл. 2), то не исключен и радикально-цепной механизм разложения озона иммобилизованными лигандами.

Литература

1. *Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R.* Ozonation of aniline promoted by activated carbon // *Chemosphere*. — 2007. — Vol. 67, N 4. — P. 809–815.
2. *Decomposition of trichloroethene on ozone-adsorbed high silica zeolites / H. Fujita, J. Izumi, M. Sagehashi, T. Fujii, A. Sakoda // Water Research*. — 2004. — Vol. 38, N 1. — P. 166–172.
3. *Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina / B. Kasprzyk-Hordern, U. Raczky-Stanislawiak, J. Swietlik, J. Nawrocki // Appl. Catal. B: Environ.* — 2006. — Vol. 62, N 3–4. — P. 345–358.
4. *Valdes H., Zaror C.A.* Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach // *Chemosphere*. — 2006. — Vol. 65, N 7. — P. 1131–1136.
5. *Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., Giraldez I.* Gallic acid water ozonation using activated carbon // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2006. — Vol. 63, N 3–4. — P. 249–259.
6. *Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M.* Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2002. — Vol. 39, N 4. — P. 319–329.
7. *Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J.* Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone // *Carbon*. — 2003. — Vol. 41, N 2. — P. 303–307.
8. *Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J.* Ozonation of naphthalenetrisulphonic acid in the presence of activated carbons prepared from petroleum coke // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2006. — Vol. 67, N 1–2. — P. 113–120.
9. *Комплекси купрум(II) з иммобілізованими на кремнеземі основами Шиффа в реакції розкладу озону / Ракитська Т. Л., Підмазко А. С., Голуб О. А., Бандурко О. Ю., Педь Л. Л., Кудренко В. А., Радченко Є. О. // Укр. хім. журн.* — 2004. — Т. 70. — № 1–2. — С. 16–19.
10. *Исследование защитных свойств от микроконцентраций озона комплексов 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле основаниями Шиффа / Ракитская Т. Л., Бандурко А. Ю., Сирветник О. В., Янюк И. Л., Ракитский А. С. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* — 2003. — Т.8, № 7. — С. 14–23.
11. *Влияние строения адсорбированных на поверхности SiO₂ комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. Ю. Бандурко, А. А. Голуб // Теорет. и эксперим. химия.* — 2006. — Т. 42, № 1. — С. 55–60.
12. *Комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле 2-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом и 4-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом при разложении озона // Т. Л. Ракитская, А. Ю. Бандурко, А. С. Труба, Л. А. Раскола, А. А. Голуб // Журн. общ. химии.* — 2006. — Т. 76, № 8. — С. 1320–1325.
13. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. — М.: Мир, 1972. — 534 с.
14. *Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. Кинетика и механизм. — М.: Наука, 1974. — 322 с.
15. *Разумовский С. Д., Раковски С. К., Шопов Д. М., Заиков Г. Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. — София: Изд-во Болгарской АН, 1983. — 287 с.

Т. Л. Ракитська¹, А. С. Труба¹, А. А. Голуб², Є. О. Радченко²

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
кафедра неорганічної хімії,
вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна

РОЗКЛАД ОЗОНУ ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НА АЕРОСИЛІ ОКСИАЛЬДІМІНАМИ

Резюме

Вперше вивчено кінетику низькотемпературного розкладу озону іммобілізованими оксиальдімінами, що відрізняються природою замісника в бензольному кільці. Встановлено, що з посиленням електронно-акцепторних властивостей в ряду замісників $3\text{-OCH}_3 > \text{H} > 5\text{-Br} > 3,5\text{-Cl}$ спостерігається лінійна залежність в координатах рівняння Гаммета з від'ємним значенням реакційної константи $\rho = -0,70$.

Ключові слова: основи Шиффа, озон, розклад, рівняння Гаммета.

T. L. Rakitskaya¹, A. S. Truba¹, A. A. Golub², E. A. Radchenko²

¹ Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

² Kiev Taras Shevchenko National University, Department of Inorganic
Chemistry, Vladimirska St., 60, Kiev, 01033, Ukraine

OZONE DECOMPOSITION BY AEROSIL-IMMOBILIZED OXIALDIMINES

Summary

First, there has been studied the kinetics of low-temperature ozone decomposition by aerosil-immobilized oxyaldimines differing by a nature of a substituent in their benzene ring. In the Hammet equation coordinates, the linear dependence has been found subject to the electron-acceptor properties of substituents increasing in the sequence: $3\text{-OCH}_3 > \text{H} > 5\text{-Br} > 3,5\text{-Cl}$ and the reaction constant ρ has been found to be a negative value, $-0,70$.

Key words: Schiff bases, ozone, decomposition, Hammet equation.