

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А. В. Думанського

На правах рукопису

Колбасіна Ольга Іванівна

ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ
МЕХАНІЗМІВ КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ
СПОЛУК ОЗОНОМ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

02.00.23 – охорона навколишнього середовища та
раціональне використання природних ресурсів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1995



00779372 (Z)

Цькому технологічному ін-
ституту НАН України Державного університету Міністер-
ства освіти України.

- Науковий керівник - доктор хімічних наук, професор,
ТЮПАЛО М.Ф.
- Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор,
ВИСОЦЬКИЙ Ю.Б.
- кандидат фізико-математичних наук,
ГОРЧЕВ В.Ф.
- Провідна організація - Державний науково-дослідний і
проектний інститут хімічних тех-
нологій "ХІМТЕХНОЛОГІЯ"

Захист відбудеться "21" лютого 1996 року о 10⁰⁰ год. на
засіданні спеціалізованої вченої ради D 01.55.01. Інституту
колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН Украї-
ни за адресою:

252680, м.Київ - 142, пр.Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту.

Автореферат розісланий "18" січня 1996р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Третинник В.Ю.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Для очистки природних і стічних вод, а також газових викидів від шкідливих органічних домішок широко використовують процеси озонування. Ароматичні речовини легко розкладаються під дією озону, але продукти, що утворюються (кислоти, альдегіди, кетони), окислюються озоном значно трудніше. Одним із можливих шляхів інтенсифікації процесів окислення органічних сполук озоном у водних розчинах, збільшення ступеня його використання є введення в систему каталізаторів - солей і комплексів металів змінної валентності (МЗВ). В цьому випадку поряд з процесом прямого окислення або озонолізу органічних сполук можуть протікати також процеси їх каталітичного окислення за двома напрямками: глибокого руйнування і утворення продуктів селективного окислення. Цей ефект має важливе значення як для організації процесів очистки природних і стічних вод від органічних домішок, так і для створення екологічно чистих процесів синтезу органічних кисневомістких сполук. Більшість описаних в літературі робіт у цій галузі присвячено, головним чином, пошуку ефективних каталізаторів та оптимальних умов проведення процесів. Механізм каталізу не з'ясований, а дані, що описані в літературі, не дозволяють прогнозувати ефективність тих чи інших каталітичних систем. У зв'язку з цим, вивчення фізико-хімічних властивостей озону у водних розчинах, а також механізму реакцій озону з іонами та комплексами МЗВ являється актуальним.

МЕТА РОБОТИ - вивчення фізико-хімічних властивостей озону та механізмів реакцій озону з органічними сполуками у водних розчинах; вивчення механізмів реакцій озону з іонами і комплексами МЗВ, механізмів окислювально-відновного і металоконкомплексного каталізу окислення органічних сполук озоном у водних розчинах та розробка принципів підбору каталітичних систем для озонної очистки води від органічних домішок і їх селективного окислення.

НАУКОВА НОВИЗНА. На основі аналізу даних про розчинність озону в різних рідинах висловлено припущення про можливість специфічної сольватації озону у водних розчинах. Вперше неемпіричним методом з урахуванням електронної кореляції за теорією Меллера-Плессета четвертого порядку (МР 4)

показана можливість гідратації озону в водних розчинах. Знайдено експериментальні підтвердження прояви ефектів специфічної сольватації при озонуванні ароматичних та ненасичених сполук у водних розчинах. На прикладі озонування заліза(II) вивчено механізм взаємодії озону з МЗВ. Вперше за програмою GAUSSIAN-90 розраховані шляхи взаємодії озону з аквакомплексом заліза(II). Показано, що взаємодія МЗВ з озоном в первинному акті протікає за двоелектронним механізмом. Розглянуті механізми окислювально-відновного та металокомплексного каталізу при озонуванні ароматичних сполук і формальдегіду у водних розчинах.

ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ. Сформульовані в роботі уявлення про сольватацію озону у водних розчинах, результати квантово-хімічних розрахунків, а також про механізм окислювально-відновного та металокомплексного каталізу при озонуванні органічних сполук у водних розчинах в ряді випадків дозволяють передбачати характер первинних продуктів, що утворюються при озонуванні ароматичних і ненасичених n - і π -донорних систем у водних розчинах та підбирати ефективні каталітичні системи для окислення органічних сполук в потрібних напрямках.

Одержані в роботі дані можуть бути використані для розробки процесів глибокої очистки стічних і природних вод та екологічно чистих процесів синтезу органічних сполук за участю озону.

Робота виконувалась у рамках республіканської програми "Здоров'я людини і екологія", на основі рішення комісії Президії Ради Міністрів УРСР щодо питань науково-технічного прогресу (протокол № 51 від 24.04.91 р., розпорядження Президії АН УРСР № 596 від 13.06.91 р.).

ПУБЛІКАЦІЇ. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей, тези двох доповідей.

СТРУКТУРА ТА ОБ'ЄМ РОБОТИ. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури (128 найменування). Роботу викладено на 117 сторінках машинописного тексту, вона включає 14 рисунків та 9 таблиць.

ДЕКЛАРАЦІЯ ОСОБИСТОЇ УЧАСТІ. Дисертантом розглянуті та проаналізовані дані наукової літератури щодо тематики роботи; вивчені відомі та розроблені особисті теоретичні та практичні підходи до її виконання; одержано та інтерпретова-

но експериментальний матеріал дисертації.

НА ЗАХИСТ ВІНОСЯТЬСЯ. 1. Нові теоретичні та експериментальні дані про будову і властивості озону в водних розчинах. 2. Нові уявлення про механізм реакцій озону з МЗВ і про механізми окислювально-відновного та металокомплексного каталізу окислення озonom органічних сполук у водних розчинах. 3. Принципи підбору ефективних каталітичних систем для деструктивного та селективного окислення органічних сполук озonom у водних розчинах.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність роботи, сформульована її мета, наукова новизна, практична цінність і положення, що захищаються автором.

В огляді літератури проаналізовано дані про будову озону та його стан в розчинах; про реакції озону з органічними сполуками у водних розчинах; про каталітичне окислення органічних сполук озonom і про реакції озону з МЗВ. Показано, що на стан озону і його реакційну здатність помітно впливає природа розчинника: у ряді випадків при переході від неполярних розчинників до полярних змінюється напрямок реакцій озонування органічних сполук. Показано, що використання процесів озонування для очистки стічних і питних вод від шкідливих органічних домішок не приводить до помітного зниження загальної кількості органічного вуглецю, тому що у воді накопичуються продукти первинної деструкції. Методи каталітичного озонування є більш ефективними, але вимагають систематичних досліджень кінетики і механізму каталітичних реакцій.

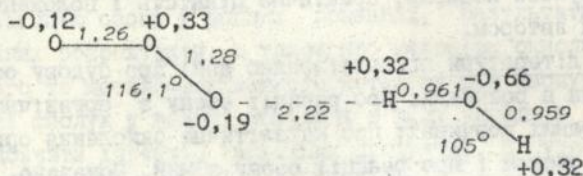
Показано, що солі і комплекси МЗВ являються ефективними каталізаторами як селективного так і деструктивного окислення органічних сполук озonom у водних розчинах, але механізм каталізу залишається не ясним.

Квантово-хімічна оцінка будови озону і його стану в розчинах

Вважається, що розчинення озону не супроводжується специфічною сольватацією (Разумовский С.Д.). На користь цього приводяться такі аргументи: у переважній більшості органічних рідин, особливо неполярних з низькою діелектричною проникливістю, ентальпія розчинення та коефіцієнти розподілу озону ($\alpha = [O_3]_p / [O_3]_r$) приблизно однакові і складають відпо-

відно $-(11\pm 13)$ кДж/моль та $1,8\pm 2,0$. Розчинність озону у воді на порядок нижча (0,252), ніж в органічних рідинах, а ентальпія розчинення складає $-20,5$ кДж/моль. Разом з цим, розчинність озону у воді на порядок вища, ніж неполярних газів, наприклад кисню та азоту ($0.015\pm 0,02$ а ентальпія $-(11\pm 13)$ кДж/моль). Ці порівняння дозволяють вважати, що розчинення супроводжується специфічною сольватацією.

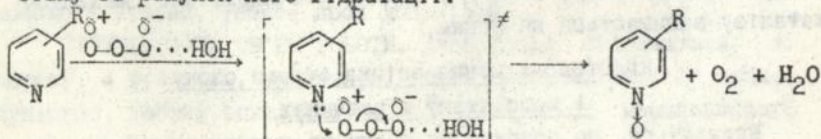
Цей висновок узгоджується з результатами проведених нами спільно з Інститутом каталізу Сибірського відділення РАН (ІК СВ РАН) квантово-хімічних розрахунків на рівні MP 4 у базисі 4-31G(d,p) можливих молекулярних комплексів озону з водою. Найстабільнішим є комплекс:



в якому розраховане значення $R_{O-H...O} = 0,318$ нм добре узгоджується з типовою величиною $R_{O-H...O} = 0,317$ нм. Дані про розподіл електронної густини свідчать про помітну поляризацію молекули озону в моногідраті, що може приводити до суттєвого проявлення ефектів сольватації.

Експериментальним підтвердженням прояви цих ефектів є наступні дані.

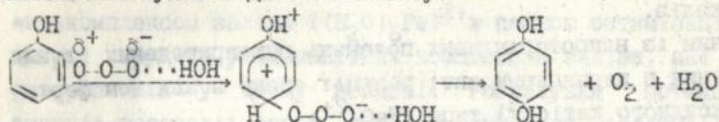
1. На відміну від реакцій озонолізу гомологів піридину в органічних рідинах, при їх озонуванні у водних розчинах основним напрямком реакції є N-оксидування. Можливість протікання даної реакції у водному розчині поряд з озонолізом гетероциклу може бути обумовлена стабілізацією перехідного стану за рахунок його гідратації:



Аналогічно, як показано нами, протікає N-оксидування ізохіноліну при його озонуванні у водних розчинах. Проведений нами аналіз кінетичних даних по озонуванню гомологів піридину у водних розчинах показує, що їх реакційна здатність в реакціях N-оксидування залежить від основності і відповідає рів-

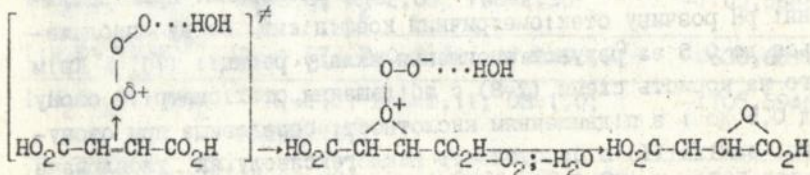
нянню: $\lg k_N = 0.52pK_c - 2.15$. Ці дані однозначно свідчать про те, що піридин-N-оксиди у водних розчинах утворюються в результаті прямої атаки озону на гетероатом. Аналогічно пояснюються дані Бейлі (1969) про озонування триалкіламінів у різних розчинниках: при озонуванні трибутиламіну вихід N-оксиду в пентані складає 6%, а в метанолі, який має велику здатність до утворення водневого зв'язку, - 53%.

2. При озонуванні фенолів у водних розчинах поряд з озонолітичною деструкцією бензольного ядра протікає реакція гідроксилювання з утворенням гідрохінону та пірокатехіну, що узгоджується з механізмом, який виключає утворення стабілізованого молекулою води σ -комплексу:



Нами показано, що при озонуванні бензопіразолу та бензотриазолу у водних розчинах утворюються відповідно 4-оксисенназоли, а при озонуванні хіноліну в аналогічних умовах - 8-оксихінолін. Утворення цих оксипохідних також добре узгоджується з вищеприведеною схемою гідроксилювання.

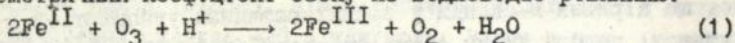
3. Яскравим прикладом прояви ефектів специфічної сольватації є утворення мезовинної кислоти при озонуванні водного розчину винної кислоти (Семенюк Т.М., 1995). Її утворення пояснюється схемою, яка допускає існування сольватованого перехідного стану з утворенням та наступним гідролізом епоксималеїнової кислоти:



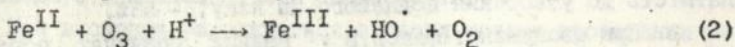
Про механізми каталітичного окислення органічних сполук у водних розчинах

Раніше було показано, що введення в систему озон-субстрат іонів або комплексів МЗВ при озонуванні ароматичних сполук приводить до значного збільшення швидкості реакцій і, в ряді випадків, до зміни їх напрямків (Якобі В.О.). Ключовою стадією каталітичного озонування є реакція озону з МЗВ.

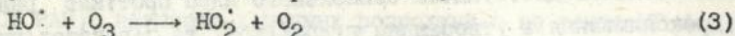
При озонуванні Fe(II) в 0,1 М розчині сірчаної кислоти стехіометричний коефіцієнт озону не відповідає рівнянню:



і збільшується з підвищенням концентрації озону і зниженням концентрації заліза рис.1 (Тюпало М.Ф., 1978). Цей ефект, постульований в рамках одноелектронного механізму і враховує утворення HO-радикалів за реакцією

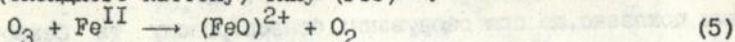


які обумовлюють ланцюговий розпад озону:

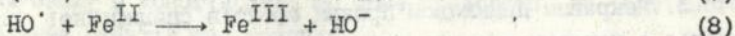
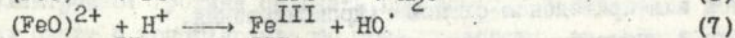
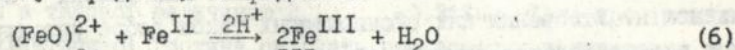


Але бруто реакція (2) не розкриває шляхів утворення HO-радикалів.

Одним із непротирічливих пояснень вищепроведених даних є утворення в первинному акті реакції озону з залізом ферітону (оксидного катіону) типу $(\text{FeO})^{2+}$:



який може швидко відновлюватись залізом(II), або генерувати в кислому середовищі HO-радикали:



Реалізація цієї схеми передбачає суттєвий вплив кислотності середовища на вихід HO-радикалів за реакцією 7 і, істотно, на стехіометричний коефіцієнт озону (за рахунок реакцій 3,4). Проведені нами досліді з вивчення стехіометрії реакції в області рН 1-6 добре узгоджуються з цим висновком: при збільшенні рН розчину стехіометричний коефіцієнт озону наближається до 0,5 за рахунок зменшення вкладу реакції (7). Крім того на користь схеми (2-8) є збільшення стехіометрії озону від 0,5 до 1 з підвищенням кислотності середовища при озонуванні заліза(II) в присутності циклогексанолу як уловлювача HO-радикалів (рис.1).

Враховуючи ці дані, можна запропонувати загальну схему реакцій озону з МЗВ, що включає на першій стадії утворення оксидних катіонів $(\text{MO})^+$, в яких ступінь окислення металу на дві одиниці більша ніж в вихідному стані.

Нами спільно з ІК СВ РАН за програмою GAUSSIAN-90 були проведені квантово-хімічні дослідження взаємодії озону з

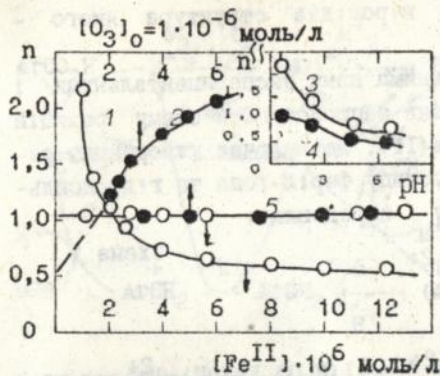


Рис.1. Залежність стехіометричного коефіцієнту озону (n) від концентрації:

- 1 - заліза(II);
- 2 - озону;
- 3,4 - від pH при $[Fe^{II}] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л;
- 4,5 - в присутності циклогексанолу ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

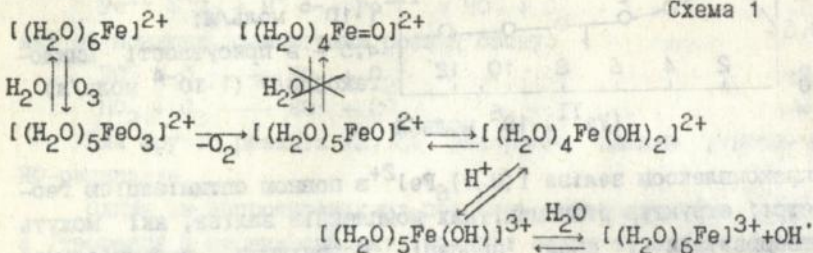
аквакомплексом заліза $[(H_2O)_6Fe]^{2+}$ з повною оптимізацією геометрії структур різноманітних комплексів заліза, які можуть утворюватися у цьому процесі. Розрахунки потенціальної енергії взаємодії озону з аквакомплексом заліза(II) підтверджують стабілізацію продуктів реакції в напрямку утво-

Таблиця 1. Структура і енергія елементів системи $Fe^{II,III} - O_3 - H_2O$. ($R_1 = Fe-OH_2$; $R_2 = Fe-OH_2$; $r = H-O$ у ангстремах)

Елемент системи	Оптимізована геометрія	Енергія, а.о.
$[(H_2O)_6Fe]^{2+}$	$R_1=2,04; R_2=2,00; r=0,978; HOH=103^0$	-1706,84326
$[(H_2O)_5FeO_3]^{2+}$	$R_1=2,04; R_2=2,00; r=0,978; HOH=103^0$ $FeO=2,08; OO_1=1,331; OO_2=1,255;$ $FeOO=122,5^0; OOO=115^0$	-1853,13780
$[(H_2O)_5FeO]^{2+}$	$R_1=2,0; R_2=2,05; FeO=2,30$	-1705,58883
$[(H_2O)_4Fe=O]^{2+}$	$R_1=1,97; FeO=2,32; OFeO=92,5^0$	-1630,60910
$[(H_2O)_4Fe(OH)_2]^{2+}$	$R_1=2,0; FeO=2,11; OH=1,0;$ $FeOH=174,7^0$	-1705,59466
$[(H_2O)_5Fe(OH)]^{3+}$	$R_1=1,884; R_2=1,886; FeO=1,98;$ $OH=1,0$	-1705,59549
H_2O	$HO=0,99; HOH=100^0$	-74,36370
HO	$OH=1,014$	-74,36370
O_2	$OO=1,217$	-147,63417
O_3	$OO1=OO2=1,285; OOO=116,2^0$	-221,28962

рення ферил-іона, найбільш вірогідна структура якого - $[(H_2O)_4Fe(OH)_2]^{2+}$.

У відповідності з одержаними нами експериментальними і теоретичними результатами можна запропонувати схему реакцій озону з аквакомплексом заліза(II), що включає утворення реакційно здатного інтермедіату типу ферил-іона та гідроксильних радикалів у кислому середовищі:



Із цієї схеми витікають два можливих механізми каталітичного окислення органічних сполук у водних розчинах.

1. Окислювально-відновний каталіз. Найявністю в системі озон-метал окисленної і відновної форм металу, гідроксильних та гідропероксидних радикалів вказує на її надзвичайну схожість (табл.2) із системою пероксид водню - Fe^{II} (реагент Фентона) і дозволяє висловити гіпотезу про схожість також і механізмів окислення органічних сполук в цих системах.

Таблиця 2.

Склад систем $(O_3 + M^+)$ та $(H_2O_2 + Fe^{II})$

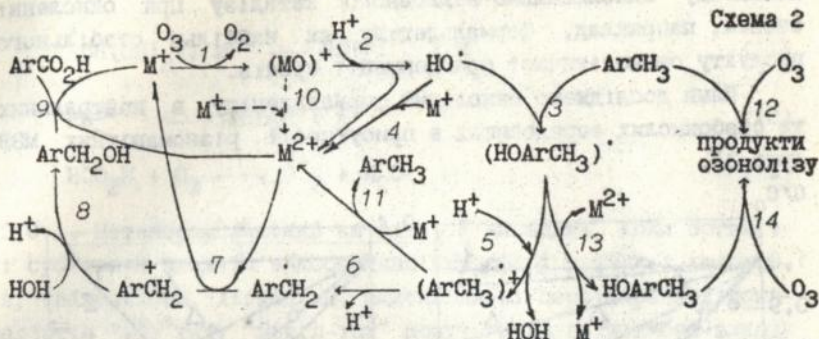
Система $O_3 + M^+$	Система $H_2O_2 + Fe^{II}$ (Реагент Фентона)
$M^+; M^{2+}; HO \cdot; HO_2 \cdot; O_3$	$Fe^{II}; Fe^{III}; HO \cdot; HO_2 \cdot; H_2O_2$

M^+ - відновна; M^{2+} - окислена форма металу.

На схемі 2 приведено запропонований нами механізм, який враховує уявлення Уолінга(1975), каталітичного окислення алкіларенів озonom.

Аналіз даної схеми дозволяє зробити наступні висновки відносно контролювання можливих напрямків окислення:

1. В залежності від необхідного напрямку при виборі МЗВ в якості каталізаторів потрібно враховувати співвідношення швидкості їх окислення озonom (реакція 1) і швидкості озono-



лізу речовини (реакція 12).

2. Варіювання кислотністю середовища дозволяє направляти реакцію як в сторону селективного окислення, так і в сторону глибокого руйнування речовини: підвищення кислотності середовища повинно приводити до переваги реакції: кислотно-каталітичної дегідратації аддукту $(\text{HOArCH}_3)^\bullet$ (реакція 5) в порівнянні з втрачанням його по реакції 13 з утворенням оксипохідних; взаємодія яких з озоном (реакція 14) приводить до глибокої деструкції окислюємої сполуки.

3. На напрямок каталітичного окислення органічної речовини істотно впливає значення окислювально-відновного потенціалу (ОВП) пари M^{2+}/M^+ : при низьких значеннях ОВП метал може виводитись із каталітичного циклу за рахунок його повного переходу в малоактивну окислену форму; а при високих значеннях ОВП может протікати як селективне (реакція 7-9), так і деструктивне окислення (реакція 13), яке залежить від співвідношення швидкостей реакцій 9 та 13.

4. Головним каналом селективного окислення алкіларенів, наприклад, до ароматичних кислот, є така послідовність реакцій: 1-2-3-5-6-9., а деструктивного 1-2-3-13-14 та 12.

Незважаючи на складність схеми 2 і недостатність кінетичних даних про деякі реакції, вона принаймі дозволяє прогнозувати шляхи каталітичного окислення алкіларенів озоном. Відмітимо також, що система озон-метал-субстрат в цьому розумінні має більш широкі можливості в порівнянні з реагентом Фентона, так як вона дозволяє використовувати різні МЗВ і, таким чином, варіювати значеннями окислювально-відновних потенціалів M^{2+}/M^+ в системі.

З врахуванням цих даних можна також представити схему

механізму окислювально-відновного каталізу при окисненні озonom, наприклад, формальдегіду як найбільш стабільного продукту озонолітичної фрагментації аренів.

Нами досліджено окислення формальдегіду в нейтральних та слабкокислих середовищах в присутності різноманітних МЗВ (рис.3).

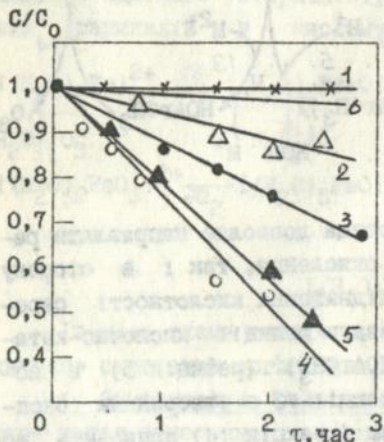


Рис.3. Окислення формальдегіду озonom: 1 - без катализатора; в присутності 2 - VOSO_4 , 3 - $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 4 - MnSO_4 , 5 - FeSO_4 , 6 - FeSO_4 при $\text{pH}6$, $T=293\text{K}$, $[\text{Kt}]=0,0044\text{M}$, $[\text{O}_3]=1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$

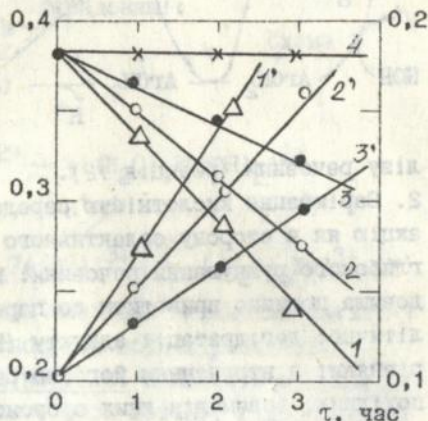
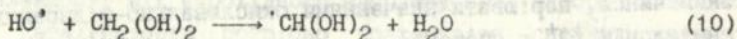
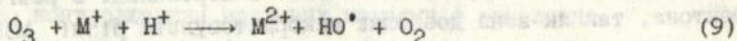
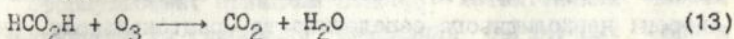
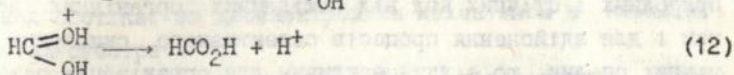
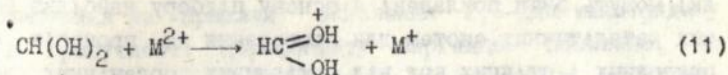


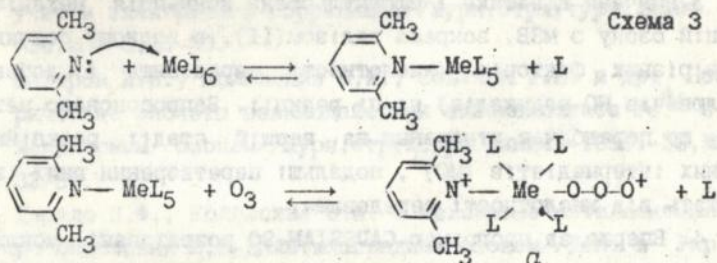
Рис.4. Зміна концентрацій 2,6-лутідину (1,2,3) та 6-метилпіколінової кислоти (1',2',3') при каталітичному озонуванні 2,6-лутідину. $T=273\text{K}$; $[\text{O}_3]=1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; $[\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7]=5 \cdot 10^{-2}\text{M}$; 2,2'- $[\text{Py}]_0=0,31\text{M}$; 3,3'- $[\text{Py}]_0=0,62\text{M}$

Як видно із рис.3, формальдегід практично не окислюється озonom. В нейтральному середовищі, наприклад, в присутності заліза(II), окислення протікає з невеликою швидкістю, що пов'язано з відсутністю гідроксильних радикалів в зв'язку з протіканням реакції 6. При переході до кислого середовища швидкість реакцій істотно залежить від ОБП пари. Найбільшу каталітичну активність в цій системі має марганець(III), ОБП пари $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ складає 1,5V. Ці дані погоджуються з такою схемою окислювально-відновного каталізу у кислому середовищі:





2. Металокомплексний каталіз. У випадках, коли органічні субстрати входять в координаційну сферу металу і являються, таким чином, лігандами, окислювальні перетворення інтермедіатів (MO)⁺ типу "ферил-іон" можуть відбуватися без виходу гідроксильного радикалу із координаційної сфери. Реакції такого типу розглянуті раніше (Тюпало М.Ф., 1987) на прикладі низькотемпературного окислення алкілпіридинів в присутності різних МЗВ. Найбільш ефективно каталітичне окислення, зокрема 2,6-диметилпіридину до піридин-2,6-дикарбонової кислоти, протікає в присутності пірофосфату марганцю (III). Ним було зроблено припущення, що окислення 2,6-диметилпіридину в присутності цього каталізатора протікає за механізмом металокомплексного каталізу, що включає утворення комплексу α:



Для перевірки цієї схеми нами проведено окислення 2,6-лутідину з добавками піридину, який з марганцем(III) утворює стійкі комплекси. Як видно із рис.4, добавки піридину в досліджувану систему знижують швидкість реакції пропорційно кількості введеного піридину. Введення в досліджувану систему надлишків пірофосфату натрія також зменшує швидкість окислення 2,6-лутідину і накопичення 6-метилпіколінової кислоти.

Таким чином, на основі експериментального та теоретичного дослідження механізму реакцій озону з МЗВ нами розглянуті та сформульовані нові уявлення про механізм каталітичного окислення озonom органічних сполук у водних розчинах,

які можуть бути покладені в основу підбору найбільш ефективних каталітичних систем для проведення як процесів очистки природних і стічних вод від шкідливих органічних домішок, так і для здійснення процесів селективного окислення органічних сполук, що є дуже важливим для організації заходів по охороні навколишнього середовища та раціональному використанню природних ресурсів.

ВИСНОВКИ

1. На основі порівняльних даних про розчинність озону в різних розчинниках сформульована гіпотеза про специфічну сольватацію озону в водних розчинах.

2. Вперше неемпіричним методом за теорією збурення Меллера-Плессета четвертого порядку з урахуванням електронної кореляції: МР 4/4-31G(d,p) проведені квантово-хімічні дослідження молекулярного комплексу озону з водою. Результати розрахунків підтверджують можливість утворення гідрату озону, будова якого добре узгоджується з експериментальними даними про реакції озону з π - і π -донорними органічними сполуками в водних розчинах.

3. Вивчена кінетика і сформульована концепція механізму реакцій озону з МЗВ, зокрема залізом(II), в водному розчині, вплив різних факторів (кислотності середовища і добавок уловлювачів NO-радикалів) на ці реакції. Запропоновано механізм, що передбачає утворення на першій стадії реакційно-здатних інтермедіатів $(MO)^+$, подальші перетворення яких залежать від кислотності середовища.

4. Вперше за програмою GAUSSIAN-90 розраховані можливі шляхи взаємодії озону з аквакомплексом заліза і показано, що реакція протікає за внутрішньосферним механізмом із заміною однієї молекули води з координаційної сфери металу на молекулу озону з наступним відривом молекули кисню, реорганізацією координаційної сфери і утворенням інтермедіату $Fe(IV)$, будова якого відповідає катіону $[(H_2O)_4Fe(OH)_2]^{2+}$.

5. На основі результатів вивчення реакції озону з МЗВ запропонована схема механізмів окислювально-відновного та металокомплексного каталізу окислення органічних речовин озоном у водних системах.

6. Вивчено механізм металокомплексного каталізу окислення π -донорних систем і вплив π -донорних лігандів на швид-

кість окислення на прикладі окислення 2,6-диметилпіридину озonom в присутності пірофосфату марганцю. Показано, що окислення протікає за двоелектронним механізмом в комплексі озон-метал-субстрат.

7. Сформульовані принципи підбору каталітичних систем для селективного та глибокого окислення органічних сполук озonom у водних системах, які можуть бути використані для розробки процесів очистки природних і стічних вод від органічних домішок та розробки екологічно чистих технологічних процесів озонних синтезів кисневомістких похідних.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНІ В РОБОТАХ:

1. Тупало Н.Ф., Семенюк Т.Н., Колбасина О.И. Реакции озона с гетаренами // Журн. физ. химии. - 1992. - 66, №4. - С. 871-874.
2. Захаров И.И., Колбасина О.И., Семенюк Т.Н. и др. Анион-радикальная и протонированная форма молекулярного озона. Неэмпирический расчет с учетом электронной корреляции // Журн. структурн. химии. - 1993. - 34, №2. - С. 28-32.
3. Захаров И.И., Колбасина О.И., Семенюк Т.Н. и др. Молекулярный комплекс озона с водой. Неэмпирический расчет с учетом электронной корреляции // Журн. структурн. химии. - 1993. - 34, №3. - С. 26-30.
4. Захаров И.И., Колбасина О.И., Семенюк Т.Н. и др. Неэмпирические расчеты взаимодействия аквакомплекса Fe^{2+} с молекулярным озonom // Журн. структурн. химии. - 1994. - 35, №2. - С. 32-39.
5. Тупало Н.Ф., Колбасина О.И. О механизме металлокомплексного окисления 2,6-диметилпиридина озonom // Деп. в Укр НИИ НТИ, №1412.-УК 91Ю-1991.- 10с.
6. Колбасина О.И., Тупало Н.Ф., Семенюк Т.Н. и др. О механизме окисления озonom металлов переменной валентности // Тез. докл. Всероссийской конф. Озон-94.-Уфа.-1994.-С.31.
7. Колбасина О.И., Тупало Н.Ф., Семенюк Т.Н. и др. Озонно-каталитическая очистка питьевой воды от органических примесей // Тез. докл. Всероссийской конф. Озон-94.-Уфа.-1994.-С.102.

АННОТАЦІЯ

Колбасина О.И. Теоретическое и экспериментальное изучение механизмов каталитического окисления органических соединений озonom в водных растворах.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических

наук по спеціальності 02.00.23. - "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов", Институт коллоидной химии и химии воды им.А.В.Думанского НАН Украины, Киев, 1995 г.

Проведено експериментальне і теоретичне вивчення фізико-хімічних властивостей озона в водному розчині, механізму реакцій озона з солями і комплексами металів змінної валентності, а також механізмів каталітичного окислення органічних сполучень в водних системах.

Полученные данные использованы для разработки принципов подбора каталитических систем для полного и селективного окисления органических соединений озоном в водных системах.

SUMMARY

Kolbasina O.I. Theoretical and experimental studies of mechanisms catalytic oxidation of organic compounds by ozone in aqueous solutions.

Thesis, Candidate of Science (Chemistry), speciality - Environmental Protection and Rational use of Natural Resources, A.V.Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Chemistry of Water of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1995
Theoretical studies of physical and chemical properties of ozone in aqueous solutions, mechanisms of the reactions of ozone with salt and complexes of metals of variable valency as well as the mechanisms of the reactions of catalytic oxidation of organic compounds in aqueous solution have been carried out both experimentally and theoretically.

The obtained data are used to work out the selection principles of catalytic systems for full and selective oxidation of organic compounds in aqueous solutions.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: озон, будова, окислення, специфічна сольватація, метали змінної валентності, каталіз, очистка, органічні сполуки.

АВ 33.697

Підписано до друку 27.12.95 р. Завадження № 4

Тираж 100. Спосіб друку офсетний.

РП АТ "Імпульс", м.Свердловський, пл.Перемоги, 5