

вуглеводневий аналог: 1,1,3-тригідроперфторпропилметакрилат, 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилат, ди-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторамілфумарат, метилметакрилат та бутилметакрилат.

У молекулах акрилатів переважає асоціація за типом донорно-акцепторних специфічних зв'язків між протонами подвійного зв'язку однієї молекули і атомами кисню естерної групи іншої молекули. Наявність атомів фтору в алкільному заміснику акрилових естерів викликає зміну молекулярних властивостей і структури мономерів, димеризація досліджених мономерів відбувається переважно внаслідок взаємодії фторалкільних фрагментів молекул. Величини енергій міжмолекулярної взаємодії в таких димерах зростають зі збільшенням довжини фторалкільних фрагментів молекул від 10,7 до 40,8 кДж/моль, тоді як енергія взаємодії метакрильних фрагментів становить в середньому $7,4 \pm 0,4$ кДж/моль. Ці дані цілком узгоджуються зі значеннями енергій зв'язку між молекулами фторалкілметакрилатів, які отримані під час вивчення залежності їх в'язкості від температури в інтервалі 293–353 К. При збільшенні кількості CF_2 -груп в алкільному заміснику від 2 до 8 значення $E_{\text{ммв}}$ зростає від 15,4 до 28,5 кДж/моль для фторметакрилатів і від 15,1 до 25,1 кДж/моль для фторакрилатів, що в 1,5–2 рази перевищує відповідні значення для вуглеводневих аналогів. Стійкість асоціатів, які утворені молекулами фторакрилатів, зростає зі збільшенням молекулярної маси естерів і зменшується з ростом температури, причому з підвищенням температури в асоціатах руйнуються зв'язки між віддаленими молекулами і зберігається взаємодія між сусідніми. При температурі 333 К у більшості мономерів у конденсованому стані виявляються ди-, тримери, а для фторакрилатів, що містять до восьми CF_2 -груп в алкільних замісниках, можливі навіть комплекси із десятків молекул. Можлива також участь карбонільних груп фторакрилатів в утворенні незначної кількості асоціативних зв'язків. Цілком ймовірно, що фторалкільний алкоксирадикал зміщує електронну щільність як від безпосередньо пов'язаних з ним протонів OCH_2 -групи, так і у подвійному зв'язку молекули. Це може підсилювати міжмолекулярну взаємодію диполів і протонів CF_2H -груп у порівнянні з алкілакрилатами і приводити до зростання ступеня асоціації, а також змінити реакційну здатність фторакрилатів. Відомо, що заміна Н на F в алкоксирадикалі метакрилатів приводить до збільшення дипольного моменту молекули (від 1,8 до 3 D) у порівнянні з їх нефторованими аналогами. Так, величина дипольного моменту метакрилової кислоти з числом вуглецевих атомів $n = 4$ становить 1,84 D, у той же час відповідний фторований мономер має величину дипольного моменту 2,4 D. Зіставлення дипольних моментів фторованих і вуглеводневих естерів вказує на істотні відмінності як у абсолютних величинах дипольних моментів, так і в характері їх зміни від числа вуглецевих атомів. Із збільшенням числа CF_2 -груп у фторованих мономерах величина дипольного моменту зростає, що свідчить про конформаційні відмінності у молекулах фторованих мономерів і їх вуглеводневих аналогів.

УДК 542.943+547.97

ЗАСТОСУВАННЯ СИСТЕМИ РАФФА В ОКИСЛЮВАЛЬНОМУ ЗНЕБАРВЛЕННІ МЕТИЛОВОГО ФІОЛЕТОВОГО

А. М. Мельнікова, О. В. Плюшко, С. В. Жильцова, Й. О. Опейда

Безперервне надходження важко окислюваних органічних сполук у навколишнє середовище через стічні води (як основне джерело забруднення) призводить до зростання шкідливого впливу на водну систему в цілому. Обробку стічних вод, що містять подібні речовини, зазвичай здійснюють стандартними прийомами очистки, які характеризуються

невисокою ефективністю очищення. Згідно з численними дослідженнями, більш ефективними є процеси окислення органічних сполук пероксидом водню в присутності іонів металів змінної валентності (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Ag^+), зокрема, засновані на використанні систем Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$) і Раффа ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$). Метою даної роботи було дослідити вплив концентрації компонентів, рН, а також добавки аскорбінової кислоти на ефективність знебарвлення водного розчину метилового фіолетового (МФ) реактивом Раффа.

Вимірювання проводилися на спектрофотометрі SPECOL 1500 (Analytik Jena, Німеччина) у скляній кюветі з товщиною шару 1 см при довжині хвилі 585 нм за температури 21 ± 2 °С. Регулювання рН системи здійснювали добавками розчину хлоридної кислоти.

Відомо, що зміна рН суттєво позначається на ефективності системи Раффа. Досліджено вплив цього параметра на конверсію (S) й початкову швидкість (W_0) знебарвлення МФ (Табл. 1). З наведених у таблиці даних видно, що обидва параметри змінюються нелінійно при варіюванні рН, сягаючи максимуму при рН = 3,0.

Таблиця 1

Вплив рН на конверсію (S) та початкову швидкість (W_0) знебарвлення МФ.

$$[\text{МФ}]_0 = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ М}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ М}, [\text{Fe}^{3+}]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

рН	$S, \%$							$W_0 \cdot 10^9,$ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
	1 хв	5 хв	10 хв	15 хв	20 хв	25 хв	30 хв	
3,6	1	5	8	11	14	16	19	1,84
3,4	3	7	11	15	20	23	27	2,11
3,2	1	8	14	20	26	31	35	3,99
3,0	4	12	22	34	38	42	45	6,30
2,6	1	6	12	19	26	32	37	2,95
2,0	2	3	16	22	28	33	37	2,32

Суттєве значення на швидкість перебігу процесу окислювального знебарвлення субстрату мають співвідношення і концентрація компонентів системи Раффа. Показано, що за умов проведення експерименту зі збільшенням вмісту пероксиду водню та іонів Fe^{3+} спостерігається зростання як початкової швидкості процесу, так і конверсії МФ у часі (табл. 2, табл. 3). Найбільші значення обох параметрів характерні при близьких до стехіометричного співвідношеннях компонентів системи Раффа.

Таблиця 2

Вплив початкової концентрації H_2O_2 конверсію (S) та початкову швидкість (W_0)

знебарвлення МФ. $[\text{МФ}]_0 = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ М}, [\text{Fe}^{3+}]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}, \text{рН} = 3,0$

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \cdot 10^3, \text{ М}$	$S, \%$							$W_0 \cdot 10^9,$ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
	1 хв	5 хв	10 хв	15 хв	20 хв	25 хв	30 хв	
0,2	1	5	8	11	14	17	20	1,50
0,4	2	6	11	15	20	24	28	2,17
0,8	3	8	13	18	22	27	32	2,21
1,0	2	6	10	14	17	21	24	3,24
2,0	1	6	12	17	23	27	32	3,33
4,0	3	9	16	23	29	34	39	4,36
6,0	2	8	15	22	28	34	40	4,26
8,0	2	8	16	23	30	36	41	4,28

Таблиця 3

Вплив початкової концентрації Fe^{3+} на конверсію (S) та початкову швидкість (W_0) знебарвлення МФ. $[MФ]_0 = 1,67 \cdot 10^{-5}$ М, рН = 3,0, $[H_2O_2]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ М

$[Fe^{3+}]_0 \cdot 10^3$, М	S , %							$W_0 \cdot 10^9$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
	1 хв	5 хв	10 хв	15 хв	20 хв	25 хв	30 хв	
0,1	1	4	8	11	14	17	19	1,58
0,2	2	6	11	15	20	24	28	1,96
0,4	1	5	10	14	18	22	25	2,28
0,6	2	7	12	17	22	27	31	2,69
0,8	2	8	14	20	25	30	34	2,87
1,0	2	8	14	20	25	30	34	2,69
2,0	2	10	17	25	32	38	43	2,75
4,0	1	9	18	26	33	40	46	4,05
6,0	2	10	19	29	36	43	49	4,09
8,0	2	11	21	30	38	45	51	4,42

Крім зазначених вище параметрів змінювати швидкість перебігу досліджуваного процесу можна введенням добавок речовин, здатних впливати на кількість гідроксильних радикалів у системі. До таких відносяться речовини, що мають властивості відновника, зокрема, аскорбінова кислота (АК). Так, у присутності АК відбувається перехід $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, в результаті зростає кількість $\cdot OH$ -радикалів, утворюваних за реакцією $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + HO^-$, яка зазвичай характеризується більшими значеннями константи швидкості, ніж $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot/O_2\cdot + H^+$.

Встановлено, що при збільшенні вмісту АК у системі відбувається зростання початкової швидкості процесу й конверсії субстрату (Табл. 4). Значення конверсії протягом 30 хв від початку реакції збільшується у 2,5 разів, а W_0 – у 7 разів порівняно з системою без добавок.

Таблиця 4

Вплив вмісту АК на конверсію (S) та початкову швидкість (W_0) знебарвлення МФ. $[MФ]_0 = 1,67 \cdot 10^{-5}$ М, рН = 3,0, $[Fe^{3+}]_0 = 8 \cdot 10^{-4}$ М, $[H_2O_2]_0 = 8 \cdot 10^{-4}$ М

$[AK]_0 \cdot 10^5$, М	S , %							$W_0 \cdot 10^9$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
	1 хв	5 хв	10 хв	15 хв	20 хв	25 хв	30 хв	
0	1	5	9	14	19	23	27	2,41
4	4	11	17	21	26	29	33	5,94
6	5	17	26	32	37	42	46	9,67
8	7	21	31	38	44	49	54	11,5
0,1	6	20	30	37	43	48	52	10,3
0,2	9	30	44	53	59	65	69	17,1

Таким чином, варіюванням рН, співвідношенням і концентрації H_2O_2 і Fe^{3+} , а також введенням добавок АК можна суттєво змінювати ефективність знебарвлення МФ системою Раффа.

УДК 547.422:547.32;544.476

ТЕТРАБУТИЛАМОНІЙ ЙОДИД ЯК ЕФЕКТИВНИЙ КАТАЛІЗАТОР РЕАКЦІЇ АЦИДОЛІЗУ ХЛОРМЕТИЛОКСИРАНУ

О. М. Швед, Є. А. Бахалова, Н. С. Ситник

Ацидоліз хлорметилоксирану в присутності таких органічних основ, як тетраалкіламонієві солі, має широке практичне застосування. Отримані в результаті синтезу карбонових кислот з хлорметилоксираном - гліцидилкарбонові ефіри використовуються як