

УДК 541.49:542.97

В.Е. Дюк, А.А. Горлова, В.Г. Маханькова, В.Н. Кокозей

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА РАЗНОМЕТАЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ  $Cu^{II}/Mn^{II}$  С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (1:1)**

Изучено влияние электролитов  $KNO_3$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KNCS$  на кинетику реакции разложения  $H_2O_2$ , катализируемую комплексными соединениями  $Cu^{II}/Mn^{II}$  с этилендиамином. Установлено, что анионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $SCN^-$  обратимо ингибируют катализатор. Эффективность ингибирования растет в ряду  $Cl^- < Br^- < SCN^-$ . Получены основные кинетические характеристики процессов на основе математической модели, учитывающей обратимое и необратимое ингибирование катализатора.

При изучении каталитических свойств разнометалльных комплексных соединений (РКС)  $[Cuen_2][MnCl_4]$  (I) и  $\{[Cuen_2]_3Mn(NCS)_6\}(NCS)_2$  (II) была установлена [1] их высокая активность в реакции разложения  $H_2O_2$ . Активность исследованных РКС вызвана присутствием комплексной частицы  $[Cuen_2]^{2+}$  и существенно изменяется со временем, что связано как с обратимым (наличие индукционного периода в случае соединения II), так и необратимым ингибированием. Продолжая исследовать каталитические свойства РКС, мы изучили влияние различных электролитов (1:1) —  $KNO_3$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KSCN$  — на процесс разложения пероксида водорода, катализируемый РКС I и II.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ.** Исследованные РКС были получены по методикам [2]. Реакцию разложения пероксида водорода изучали газометрическим методом [3] при температуре 298 К. Температуру реакционной смеси определяли с точностью  $\pm 0.1$  К, температуру окружающей среды — с точностью  $\pm 0.2$  К, объем выделяющегося при реакции кислорода — с точностью  $\pm 0.05$  мл. Начальная концентрация  $H_2O_2$  составляла 0.36 моль/л, концентрация РКС —  $3.25 \cdot 10^{-4}$  моль/л, концентрация электролитов изменялась в интервале  $1.6 \cdot 10^{-4}$ — $4.88 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Концентрацию исходных растворов  $H_2O_2$  периодически контролировали методом перманганатометрического титрования.

Концентрацию пероксида водорода в любой момент времени определяли по формуле:

$$c_{H_2O_2} = \frac{2\Delta V P}{V_p RT}, \quad (1)$$

где  $\Delta V = V_{O_2, max} - V_{O_2}$ ,  $V_{O_2, max}$  и  $V_{O_2}$  — максимальный и текущий объемы выделившегося кислорода соответственно;  $V_p$  — объем реакционной

смеси;  $P$  — атмосферное давление;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура окружающей среды.

На рис. 1 приведены типичные кривые разложения пероксида водорода во времени в присутствии соединения I с добавлением 10-кратного избытка  $KNO_3$ ,  $KCl$ ,  $KBr$  или  $KSCN$ . Кинетические

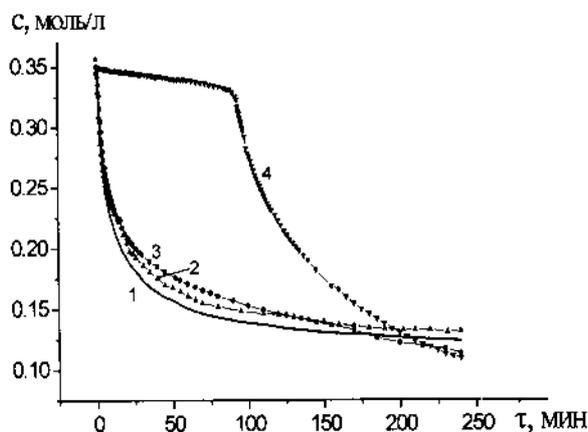


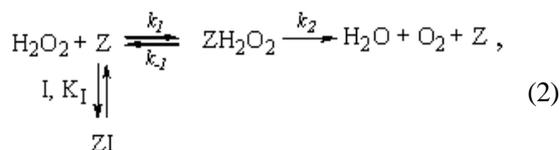
Рис. 1. Типичные кинетические зависимости разложения пероксида водорода в присутствии  $[Cuen_2][MnCl_4]$  ( $3.25 \cdot 10^{-4}$  моль/л): без электролита или с добавкой  $KNO_3$  (1),  $KCl$  (2),  $KBr$  (3),  $KNCS$  (4). Концентрация электролитов  $3.25 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

кривые для соединения II по внешнему виду отличаются от приведенных лишь наличием индукционного периода. В процессе исследования было установлено, что степень протекания реакции находится в интервале 55—80 % для всех систем, а полученные кинетические кривые в зависимости от аниона добавляемого электролита можно разделить на два типа. В случае  $KNO_3$  ход кинетической кривой практически совпадает с полученной

в отсутствие электролита. При добавлении избытка КСІ или КВг начальный участок кривой (для соединения II участок после окончания индукционного периода) является более пологим, а степень протекания реакции несколько увеличивается за счет конечного участка. В присутствии KNCS в случае соединения I появляется, а в случае II существенно увеличивается индукционный период, однако степень превращения спустя 3—4 ч после добавления в реакционную среду любого электролита мало отличается и составляет те же 55—80 %.

Таким образом, данные РКС, по сравнению с исследованными в работах [4—5], обладают высокой каталитической активностью, причем кинетика разложения  $H_2O_2$  осложняется как обратимым ингибированием (в присутствии электролитов), так и необратимым ингибированием катализатора (деактивацией под действием  $H_2O_2$ ) [6]. Как было показано ранее, описание такого сложного процесса требует привлечения адекватных математических моделей [7], основанных на представлениях о существовании в реакционной среде нескольких форм катализатора различной активности с возможностью их превращений.

Процесс каталитического разложения пероксида водорода можно описать, используя следующую схему:



где  $Z$  — свободный катализатор;  $I$  — ингибитор;  $ZH_2O_2$  — комплекс пероксида водорода с катализатором;  $ZI$  — комплекс катализатора с ингибитором;  $K_I$  — константа равновесия образования комплекса катализатора с ингибитором.

Для описания каталитической реакции первого порядка, сопровождающейся образованием промежуточного соединения между катализатором и реагентом, а также осложняющейся обратимым ингибированием [6], справедливо кинетическое уравнение:

$$r = -\frac{dc_{H_2O_2}}{d\tau} = \frac{k_2 K_M^{-1} c_c c_{H_2O_2}}{1 + K_M^{-1} c_{H_2O_2} + K_I c_I}, \quad (3)$$

где  $c_{H_2O_2}$  — концентрация пероксида водорода;  $c_c$  — концентрация катализатора;  $c_I$  — концентрация ингибитора;  $k_2$  — константа скорости вто-

рой стадии схемы (2);  $K_M$  — константа Михаэлиса–Ментен.

В зависимости от соотношения слагаемых в знаменателе уравнения (3), которое определяется соотношением устойчивостей комплексов катализатора с реагентом ( $ZH_2O_2$ ) и ингибитором ( $ZI$ ), а также с учетом необратимой дезактивации катализатора:

$$c_i \xrightarrow{k_d} c_f, \quad (4)$$

кинетические уравнения имеют вид:

$$c_{H_2O_2} = c_{H_2O_2}^0 - k'_2 c_0 \tau - \frac{c_0 (k_2 - k'_2)}{k_d} + \frac{c_0 (k_2 - k'_2)}{k_d} e^{-k_d \tau} = c_{H_2O_2}^0 - k_{0f} \tau - \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} + \frac{k_{0i} - k_{0f}}{k_d} e^{-k_d \tau}; \quad (5)$$

$$\ln c_{H_2O_2} = \ln c_{H_2O_2}^0 - \frac{k'_2 K_M^{-1} c_0 \tau}{1 + K_I c_I} - \frac{k_2 K_M^{-1} c_0 - k'_2 K_M^{-1} c_0}{k_d (1 + K_I c_I)} + \frac{k_2 K_M^{-1} c_0 - k'_2 K_M^{-1} c_0}{k_d (1 + K_I c_I)} e^{-k_d \tau} = \ln c_{H_2O_2}^0 - k_{1f} \tau - \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} + \frac{k_{1i} - k_{1f}}{k_d} e^{-k_d \tau}, \quad (6)$$

где  $k_{0i}$ ,  $k_{1i}$  и  $k_{0f}$ ,  $k_{1f}$  — эффективные константы, которые могут быть использованы для сравнения каталитической активности РКС, поскольку характеризуют активность начальной и конечной формы катализатора соответственно.

Обработку экспериментальных данных с помощью уравнений (5) и (6) проводили нелинейным МНК в программе Matlab [8]. Параметром минимизации служило среднее квадратическое отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по уравнениям (5) и (6), а критерием адекватности математической модели выступала его величина, отнесенная к общему количеству точек на кривой. Необходимо отметить, что для всех исследованных РКС как без добавок, так и с добавками электролитов, уравнение (6) более удовлетворяет экспериментальным данным. Кроме того, уравнение (5) не предусматривает зависимости эффективных констант от добавленного электролита, что противоречит экспериментальным данным.

В табл. 1 приведены рассчитанные кинетические параметры, характеризующие активность начальной ( $k_{1i}/c_0$ ) и конечной ( $k_{1f}/c_0$ ) форм катализатора, а также процесс его дезактивации ( $k_d$ ).

Т а б л и ц а 1

Основные кинетические характеристики разложения пероксида водорода в присутствии  $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$  и  $[\{\text{Cuen}_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$  с добавками КСl и КВг (концентрация катализатора  $3.25 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

Анион	$[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$					$[\{\text{Cuen}_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$				
	$c_{\text{ан}} \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$k_{1i}/c_0$ , л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	$k_{1k}/c_0$ , л/моль·мин	$k_{1i}/k_d \cdot c_0$ $\cdot 10^{-3}$ , л/моль	$c_{\text{ан}} \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$k_{1i}/c_0$ , л/моль·мин	$k_d \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	$k_{1k}/c_0$ , л/моль·мин	$k_{1i}/k_d \cdot c_0$ $\cdot 10^{-3}$ , л/моль
СГ	1.30	183	11.8	3.9	1.6	0	177	7.9	2.8	2.2
	2.93	151	10.6	8.1	1.4	1.63	124	6.4	2.8	1.9
	3.58	128	9.8	4.3	1.3	2.28	116	5.9	3.1	2.0
	4.55	118	8.8	4.5	1.3	3.25	105	5.0	2.8	2.1
	5.30	110	8.2	3.8	1.3	4.00	92	5.0	3.2	1.8
	6.18	103	8.2	3.3	1.3	4.88	85	4.7	3.5	1.8
Вг <sup>-</sup>	0	183	11.8	3.9	1.6	0	177	7.9	5.8	2.2
	1.63	148	10.1	3.9	1.5	1.63	115	6.8	7.1	1.7
	2.28	129	9.9	5.6	1.3	2.28	110	6.9	5.7	1.6
	3.25	111	9.5	6.8	1.2	3.25	98	6.8	7.1	1.4
	4.00	95	8.1	5.2	1.2	4.00	88	6.2	5.0	1.4
	4.88	88	7.3	4.0	1.2	4.88	78	6.3	4.9	1.2

Видно, что добавление КСl и КВг в реакционную среду приводит к уменьшению как  $k_{1i}/c_0$ , так и  $k_d$ . При увеличении концентрации добавленного электролита величина  $k_{1i}/c_0$ , то есть активность начальной формы катализатора, уменьшается сильнее, чем  $k_d$ , о чем свидетельствует отношение  $k_{1i}/k_d \cdot c_0$ . Механизм действия электролитов на активность РКС связан с представлениями об обратимом конкурентном ингибировании, то есть вхождении хлорид- и бромид-анионов в аксиальные положения катиона меди, что делает эти места недоступными для молекул реагента, а частицу  $[\text{Cuen}_2]^{2+}$  временно неактивной. Такое уменьшение равновесной концентрации комплекса, участвующего в реакции, при добавлении электролита влияет и на процесс его дезактивации, что наблюдается в виде формального уменьшения константы  $k_d$ . Сравнивая влияние СГ и Вг<sup>-</sup> на величину  $k_{1i}/c_0$ , необходимо отметить и более сильное ингибирующее действие последнего, что можно объяснить большей устойчивостью бромидного комплекса.

Еще одним подтверждением адекватности предложенной математической модели является анализ зависимости констант, приведенных в табл. 1, от концентрации добавленного электролита. Как видно из рис. 2, а, в полном соответствии с урав-

нением (6) существует линейная зависимость (коэффициент корреляции  $R > 0.99$ ) в координатах  $c_0/k_{1i} - c_1$  для исследованных РКС при добавлении как КСl, так и КВг. Константа дезактивации  $k_d$  для изученных комплексов практически линейно уменьшается при увеличении концентрации добавленного электролита (рис. 2, б). Из данных, приведенных на рис. 2, а, а также полученных при варьировании начальной концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , были определены  $K_I^{\text{Br}^-}$ ,  $K_I^{\text{Cl}^-}$ ,  $k_2$ ,  $K_M$  (табл. 2).

Константы равновесия,  $K_I^{\text{Br}^-}$ ,  $K_I^{\text{Cl}^-}$  (табл. 2), характеризующие процесс необратимого ингибирования, имеют довольно высокие значения, что указывает на легкость вхождения анионов СГ и Вг<sup>-</sup> в координационную сферу РКС. С другой стороны, добавление значительного избытка ингибитора и обратимое блокирование значительной части РКС не сильно сказывается на скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  (см. рис. 1), что связано с очень большими значениями  $K_M$  (табл. 2) и соответственно низкой концентрацией  $\text{ZH}_2\text{O}_2$ . Достаточно высокая каталитическая активность данных комплексов, таким образом, является следствием легкого протекания второй стадии схемы (2).

Несколько другой вид (см. рис. 1) имеют кинетические кривые для соединения I в присутствии

Т а б л и ц а 2

Константы, характеризующие разложение пероксида водорода с участием  $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$  и  $[\{\text{Cuen}_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$  с добавками КСl и КBr

PKC	$K_I^{\text{Br}^*}$	$K_I^{\text{Cl}^*}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$K_M, \text{моль/л}$	$K_M/k_2 \cdot 10^3^*$ , моль·мин/л
	л/моль				
$[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$	250	210	410	1.8	4.4
$[\{\text{Cuen}_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$	240	210	390	2.1	5.8

\* Значения, полученные при обработке зависимостей, приведенных на рис. 2, а.

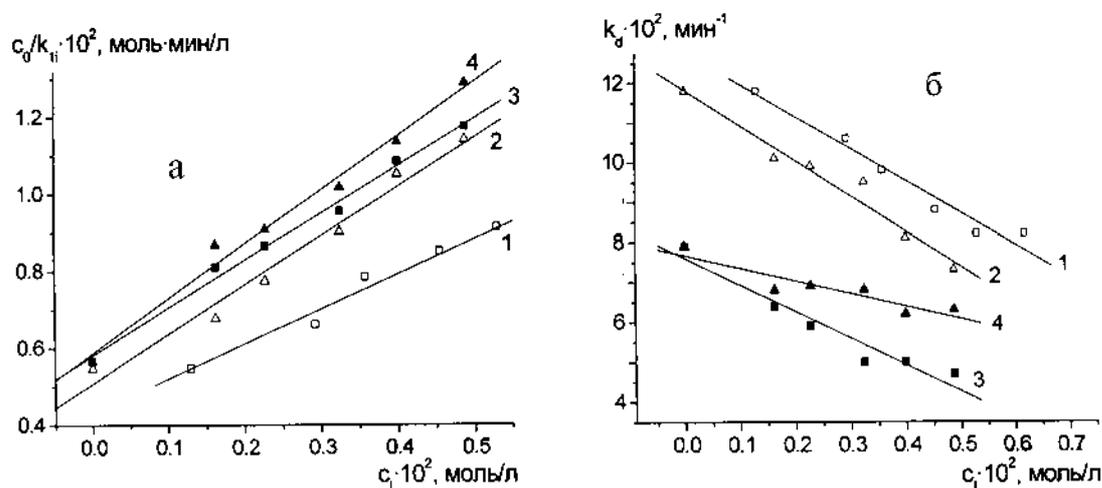


Рис. 2. Зависимости эффективной константы  $c_0/k_{1i}$  (а) и константы дезактивации  $k_d$  (б) от концентрации анионов Cl<sup>-</sup> (1, 3) или Br<sup>-</sup> (2, 4) для  $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$  (1, 2) и  $[\{\text{Cuen}_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$  (3, 4).

избытка KSCN или в случае соединения II, содержащего тиоцианатные группы и SCN<sup>-</sup>-анионы. Для этих кривых характерно наличие индукционного периода, причем его длительность существенно увеличивается с ростом концентрации SCN<sup>-</sup>-анионов и уменьшением количества катализатора и пероксида [1].

В табл. 3 приведены продолжительность индукционного периода и рассчитанные кинетические параметры, характеризующие активность начальной ( $k_{1i}/c_0$ ) и конечной ( $k_{1k}/c_0$ ) форм катализатора, а также процесс его дезактивации ( $k_d$ ) в зависимости от концентрации SCN<sup>-</sup>-анионов ( $c_{\text{SCN}^-}$ ) в системе. Эти кинетические параметры получены при обработке участка кривой после окончания индукционного периода. В случае соединения II начальная величина  $c_{\text{SCN}^-}$  (см. табл. 3) являлась суммой концентраций SCN<sup>-</sup>, возникающих как при диссоциации катализатора ( $8/3 \cdot c_0$ ),

так и при добавлении KSCN.

Как видно из данных табл. 3, возрастание концентрации SCN<sup>-</sup> в системе ведет к закономерному увеличению индукционного периода и существенному уменьшению константы дезактивации  $k_d$  и величины  $k_{1i}/c_0$ . Поскольку окисление SCN<sup>-</sup> в отсутствие катализатора протекает очень медленно (около 10—24 ч в исследованном концентрационном интервале), можно считать, что индукционный период связан с каталитическим окислением тиоцианатного аниона пероксидом водорода. Для этого процесса скорость каталитического окисления ( $r_{ok}$ ) задается кинетическим уравнением:

$$r_{ok} = k_{ok} c_{\text{SCN}^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{cat} \quad (7)$$

Порядки по реагентам и катализатору равны единице, что связано с представлением о взаимодействии тиоцианат-аниона, вошедшего в координационную сферу центрального катиона меди с

Т а б л и ц а 3

Основные кинетические характеристики разложения пероксида водорода в присутствии  $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$  или  $[\{\text{Cuen}_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$  с добавкой KNCS (концентрация РКС  $3.25 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

[Cuen <sub>2</sub> ][MnCl <sub>4</sub> ]						[{\text{Cuen}_2}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2					
$c_{\text{SCN}^-} \cdot 10^{-3}$ , МОЛЬ/Л	$\tau_{ind}$ , МИН	$k_{1i}/c_0$ , Л/МОЛЬ· МИН	$k_d \cdot 10^2$ , МИН <sup>-1</sup>	$k_{1k}/c_0$ , Л/МОЛЬ· МИН	$k_{1i}/k_d c_0 \cdot 10^{-3}$ , Л/МОЛЬ	$c_{\text{SCN}^-} \cdot 10^{-3}$ , МОЛЬ/Л	$\tau_{ind}$ , МИН	$k_{1i}/c_0$ , Л/МОЛЬ· МИН	$k_d \cdot 10^2$ , МИН <sup>-1</sup>	$k_{1k}/c_0$ , Л/МОЛЬ· МИН	$k_{1i}/k_d c_0 \cdot 10^{-3}$ , Л/МОЛЬ
0.16	1.7	174	12	8.2	1.5	0.87	12.8	177	7.9	2.8	2.2
0.30	3.9	170	12	9.8	1.4	1.03	18.1	155	8.2	4.7	1.9
0.65	15.1	132	11	3.4	1.2	1.19	20.3	143	6.7	5.1	2.1
1.00	27.0	105	7.9	3.1	1.3	1.52	25.9	120	5.5	5.2	2.2
1.63	37.3	77	5.3	2.6	1.5	1.87	31.8	96	5.2	4.5	1.8
2.28	54.5	58	4.7	3.6	1.2	2.50	43.3	64	4.3	3.1	1.5
3.25	76.8	38	3.1	5.8	1.2	3.15	61.7	35	3.1	2.5	1.1
4.88	128	29	2.2	8.8	1.3	4.12	131	—	—	—	—

молекулой пероксида (пероксид-анионом).

Учитывая, что концентрация пероксида ( $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) находится в большом избытке, а концентрация катализатора ( $c_{cat}$ ) на протяжении индукционного периода остается постоянной, уравнение (7) можно записать:

$$r_{ok} = -\frac{dc_{\text{SCN}^-}}{d\tau} = k_{ef}c_{\text{SCN}^-} \quad (8)$$

Окончание индукционного периода связано, по нашему мнению, с уменьшением концентрации тиоцианат-аниона до значения меньшего, чем концентрация катализатора, причем это значение не должно зависеть от начальной концентрации тиоцианатного аниона ( $c_{\text{SCN}^-}^0$ ). Принимая концентрацию тиоцианатного аниона в момент окончания индукционного периода равной  $c'_{\text{SCN}^-}$ , уравнение (8) превращается в следующее равенство:

$$\ln c_{\text{SCN}^-}^0 = \ln c'_{\text{SCN}^-} + k_{ef}\tau_{ind}, \quad (9)$$

то есть между логарифмом концентрации добавленного тиоцианата калия и временем индукционного периода должна наблюдаться линейная зависимость.

Как видно из рис. 3, линейная зависимость между  $\ln c_{\text{SCN}^-}^0$  и  $\tau_{ind}$  не выполняется, что указывает на более сложную кинетику каталитического окисления тиоцианатного аниона.

Наиболее простым и логичным допущением, вытекающим из всей совокупности полученных экспериментальных данных [1], является предположение о незначительной дезактивации катали-

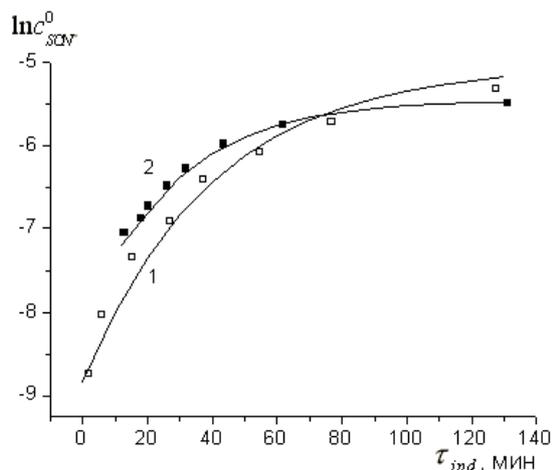


Рис. 3. Зависимость между  $\ln c_{\text{SCN}^-}^0$  и  $\tau_{ind}$  для  $[\text{Cuen}_2][\text{MnCl}_4]$  (1) и  $[\{\text{Cuen}_2\}_3\text{Mn}(\text{NCS})_6](\text{NCS})_2$  (2).

затора и во время индукционного периода. Об этом свидетельствует и формальное уменьшение величины  $k_{1i}/c_0$  с ростом индукционного периода. Этот процесс характеризует по аналогии с реакцией (4) константа скорости  $k'_d$ . Следовательно, концентрацию катализатора в любой момент времени можно задать уравнением:

$$c_{cat} = c_{cat}^0 e^{-k'_d \tau}, \quad (10)$$

с учетом которого уравнение (7) можно записать:

$$r_{ok} = -\frac{dc_{\text{SCN}^-}}{d\tau} = k_{ok} c_{\text{SCN}^-} c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{cat}^0 e^{-k'_d \tau} =$$

$$= k_{ef} c'_{SCN^-} \cdot e^{-k'_d \tau} \quad (11)$$

Уравнение (11) легко преобразуется в уравнение:

$$\ln c_{SCN^-}^0 = \ln c'_{SCN^-} + \frac{k_{ef}}{k'_d} (1 - e^{-k'_d \tau}), \quad (12)$$

удовлетворительно описывающее экспериментально полученную зависимость между  $\ln c_{SCN^-}^0$  и  $\tau_{ind}$  (рис. 3). При обработке зависимостей, приведенных на рис. 3, нелинейным МНК были получены константы уравнения (12). Для соединений I и II эти величины составляют:  $c'_{SCN^-} = 1.45 \cdot 10^{-4}$  и  $2.25 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $k_{ok} = 8.1 \cdot 10^2$  и  $10.7 \cdot 10^2$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·мин;  $k'_d = 2.5 \cdot 10^{-2}$  и  $3.8 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup> соответственно.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что анионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $SCN^-$  обратимо ингибируют процесс разложения пероксида водорода с участием исследованных РКС. С помощью предложенной математической модели описана полная кинетическая кривая разложения  $H_2O_2$ , найдены константы, характеризующие как основной процесс, так и параллельные процессы обратимого и необратимого ингибирования катализатора.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено вплив електролітів  $KNO_3$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KNCS$  на кінетику реакції розкладу  $H_2O_2$ , що каталізується комплексними сполуками  $Cu^{II}/Mn^{II}$  з етилендіаміном. Встановлено, що аніони  $Cl^-$ ,  $Br^-$  і

$SCN^-$  зворотно інгібують катализатор. Ефективність інгібування зростає в ряду  $Cl^- < Br^- < SCN^-$ . Одержано основні кінетичні характеристики процесів на основі математичної моделі, яка враховує оборотне та необоротне інгібування катализатора.

**SUMMARY.** The influence of electrolytes  $KNO_3$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KNCS$  on hydrogen peroxide decomposition, catalyzed by  $Cu^{II}/Mn^{II}$  complexes with ethylenediamine, has been studied. It has been found that anions  $Cl^-$ ,  $Br^-$  and  $SCN^-$  reversible inhibit a catalyst. Efficiency of inhibition is the follows:  $Cl^- < Br^- < SCN^-$ . The main kinetic characteristics of the processes have been derived using mathematical model, taking into account reversible and irreversible inhibition of catalyzt.

1. Диук В.Е., Горлова А.А., Маханькова В.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 12. -С. 96—101.
2. Пат. №81064, Україна, МПК(2006) G01G1/00. - Оpubл. 26.11.2007; Бюл. № 19.
3. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. -М.: Высш. шк., 1986.
4. Воробьева Т.П., Пурмаль А.П. // Журн. физ. химии. -1982. -56, № 5. -С. 1148—1153.
5. Perez-Benito J.F. // J. Inorg. Biochem. -2004. -98. -Р. 430—438.
6. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. -М.: Мир, 1985.
7. Диук В.Е., Герасева В.Г., Безуглая Т.Н., Яцимирский В.К. // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -44, № 4. -С. 240—247.
8. Matlab. The language of Technical Computing. Version 5.3.0.10183 (R11). Copyright 1984—1999. The MathWorks, Inc.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 06.10.2009

УДК 542.943:547.313

**О.І. Макота**

## **КИНЕТИКА ОКИСНЕНИЯ ЦИКЛООКТЕНУ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ У ПРИСУТНОСТІ ДИСИЛІЦИДУ МОЛІБДЕНУ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ ПРОЦЕСУ \***

Досліджено кінетичні закономірності початкових стадій рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності дисиліциду молібдену  $MoSi_2$ . Запропоновано кінетичну схему, яка адекватно описує особливості перебігу даного процесу, зокрема, інгібуючий вплив  $MoSi_2$  на окиснення. Розраховано кінетичні параметри процесу.

\* Роботу виконано за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України.

© О.І. Макота, 2010