

Супрамолекулярный механизм окисления ацетона в водных растворах азотной кислоты

Галина Валентиновна Лагодзинская, Т.В. Лаптинская (МГУ), А.И. Казаков, Л.С. Курочкина, **Г.Б. Манелис**

В работе исследованы кинетические аномалии в автокаталитической реакции окисления ацетона водными растворами HNO_3 . Методом динамической калориметрии изучена зависимость процесса от концентрации азотной кислоты при 56 и 75°C и содержании ацетона в реакционной смеси ~0.1 мас.%, когда влияние его агрегации на скорость реакции нивелируется.

Показано, что, как и ранее при концентрациях ацетона ~1 масс.%, экстремальный характер аномалии сохраняется, и зависимость в области составов $1\text{HNO}_3:8\text{H}_2\text{O}$ (около 30 масс.%) приближается к критической. В ряде случаев обнаружено удлинение периода индукции при длительной, более 5 суток, выдержке реакционных смесей при -18°C и раствора кислоты в воде до введения в него ацетона при 20°C. Сделан вывод, что характер кинетических аномалий определяется Н-связанной структурой водных растворов азотной кислоты, изученной ранее методом ЯМР, и предложен супрамолекулярный механизм процесса.

Методами светорассеяния изучен ряд водных растворов азотной кислоты 2.5–35 мас.% и реакционных смесей с ацетоном в количестве ~1 и 0.1 мас.%. Получены данные об образовании в водных растворах азотной кислоты и в реакционных смесях при жидкофазном окислении ацетона азотной кислотой крупномасштабных, ~100 нм, неоднородностей. Их медленные в лабораторном масштабе времени изменения коррелируют с кинетическими аномалиями. Из сопоставления с данными ЯМР наблюдаемые неоднородности являются ассоциатами сольватов азотной кислоты и агрегатами ацетона.

Из совокупности полученных результатов сделан вывод, что причиной наблюдаемых кинетических аномалий, не объяснимых в рамках классических представлений, является супрамолекулярный механизм процесса.

Публикации:

1. Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Курочкина Л.С., **Манелис Г.Б.**, Медленное крупномасштабное супрамолекулярное структурирование как причина кинетических аномалий при жидкофазном окислении азотной кислотой, Известия АН, Серия химическая, 2016, №4,
2. Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Крупномасштабные ассоциаты сольватов в водных растворах азотной кислоты, XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам», 29 июня - 03 июля 2015 г., г. Иваново, Россия, сборник тезисов, стр. 15-16.