

**ВОЗДЕЙСТВИЕ $FeSO_4$ И НАНОКЛАСТЕРНЫХ
ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ НА ОКИСЛЕНИЕ ПЕРСУЛЬФАТОМ
ФЕНОЛА В СПИРТОВОЙ СРЕДЕ**

С.Ю. Меньшиков¹, А.Н. Малышев^{1,2}, В.С. Курмачева¹, М.О. Тонкушина²,
А.А. Остроушко²

¹ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

620142, Россия, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

²ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»

620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

sergey.menshikov@m.ursmu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.992

Аннотация: Изучены каталитические свойства $FeSO_4$, нанокластерного железомолибденового полиоксометаллата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ и нанокластерного молибденового полиоксометаллата $\{Mo_{132}\}$ при окислении фенола в этанолизобутанольном растворе персульфатом. Для определения продуктов окисления, фенола, этанола и изобутанола кислотной природы в реакционную смесь в каждом эксперименте добавлялся сульфокатионит КУ-2, чтобы катализировать реакцию этерификации кислотных продуктов окисления с исходными спиртами. Продукты кислотной этерификации идентифицировались методом газо-жидкостной хроматографии с масс-спектроскопическим детектором. По конверсии фенола, этанола и изобутанола проведено сравнение каталитических свойств гомогенного катализатора $FeSO_4$ (аналогичного реактиву Фентона) с гетерогенными катализаторами (полиоксометаллатами). Эти данные позволяют предполагать возможность дальнейшего поиска гетерогенных катализаторов, содержащих в своем составе Fe и Mo, при деструкции фенола перекисными соединениями.

Ключевые слова: полиоксометаллат, кеплерат, $FeSO_4$, каталитические свойства, окисление фенола в этанолизобутанольной среде, персульфат калия, газовая хроматомасс-спектрометрия.

1. Введение

Реакция взаимодействия фенола с насыщенным раствором персульфата в спиртовой среде была использована для изучения каталитических свойств сульфата железа и нанокластерных полиоксометаллатов (ПОМ) в условиях, которые ранее уже применялись в реакции каталитической полимеризации скипидара в водно-органической среде. [1]. Изучение каталитических свойств сульфата железа (II) – удобная модельная реакция, которая широко применяется с H_2O_2 как реактив Фентона при обезвреживании фенола и его производных в водном растворе [2]. В данной работе оптимальные условия очистки определяли по кинетическим кривым разложения фенола фотометрическим методом. Подобраны оптимальные условия окисления: соотношение пероксид водорода : сульфат железа (II) — 1,82:0,08 (мг) на один $дм^3$ сточной воды, продолжительность обработки 60 минут (Массовое соотношение Фенол: H_2O_2 : $FeSO_4$: H_2O = 1:6,92:0,304:3802281). Причем максимальная степень

очистки после окисления составила 89%. В нашей работе кинетические кривые окисления фенола, а также этанола и изобутанола были получены с использованием метода газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на том же оборудовании, которое ранее применялось для изучения кинетики реакции окисления иодид-ионов с использованием метода фотометрии [3]. Так как чувствительность метода ГЖХ меньше чувствительности метода спектрофотометрии, использовались более высокие концентрации субстрата, окислителя и катализатора. Известно, что ПОМ, в отличие от сульфата железа, являются гетерогенными катализаторами [3], а для изучения каталитических свойств гетерогенных катализаторов при деструкции фенола уже применялись более высокие начальные концентрации фенола – 0,0171 г/л ($0,182 \cdot 10^{-3}$ моль/л) [4]. Литературные данные показывают, что окислительная деструкция фенола приводит к продуктам кислотного характера, в частности к образованию щавелевой кислоты [5]. Среди промежуточных продуктов обнаружены бензохиноны [6, 7, 8].

2. Экспериментальная часть

Полиоксометаллат $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ синтезировали по широко известной и используемой на практике двустадийной методике [9, 10], предварительно получая родственный ПОМ $\{Mo_{132}\}$ [11] с замещением в нем пятивалентного молибдена на ионы $Fe(III)$. В качестве исходных реагентов использовали гептамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ квалификации «х. ч.», гидразин сернокислый $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ квалификации «ч. д. а.», ацетат аммония CH_3COONH_4 квалификации «х. ч.», уксусная кислота ледяная CH_3COOH квалификации «х. ч.», этиловый спирт медицинский C_2H_5OH 95% и диэтиловый эфир $C_2H_5OC_2H_5$ квалификации «ч. д. а.», хлорид железа (III) шестиводный $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ Panreac (содержание основного вещества 97-102%), ацетат натрия $Na(CH_3COO) \cdot 3H_2O$ квалификации «ч. д. а.», соляная кислота HCl квалификации «ос.ч.» и хлорид натрия $NaCl$ квалификации «ч. д. а.». Для кинетических экспериментов использовали реагенты квалификации «х. ч.».

Зависимость концентрации фенола, этанола и изобутанола от времени (мин) определяли газохроматографически непосредственно из реакционной смеси с использованием хроматографа Shimadzu GC-2030 с пламенно-ионизационным детектором, отбирая аликвоты из реакционной смеси через 0, 5, 15, 30, 60 и 120 минут аналогично работе [12]. Реакцию проводили при 45°C после добавления к 100 мл спиртового раствора фенола в термостатированной кювете с перемешиванием магнитной

мешалкой двух мл насыщенного раствора $K_2S_2O_8$ в присутствии каталитических количеств ПОМ или $FeSO_4$. Кроме того, в реакционную смесь в каждом эксперименте добавлялось некоторое количество сульфокатионита КУ-2, чтобы катализировать реакцию этерификации кислотных продуктов окисления фенола, этанола и изобутанола. Реакционную смесь, полученную после реакций окисления и этерификации, качественно анализировали без дальнейшей подготовки также методом ГЖХ с масс-спектроскопическим детектором.

3. Результаты и их обсуждение

Сравнение каталитической активности образцов осуществляли по конверсии фенола в течение 2 часов. Массовое соотношение реагентов в исходном реакционном растворе приведено в Таблице 1.

Таблица 1. Массовое соотношение реагентов .

№	Фенол (Ф), г; моль	$K_2S_2O_8$, г; моль	Катализатор (Кт), г; моль	КУ-2, г	C_2H_5OH , г; моль	C_4H_9OH , г; моль	Массовое соотношение Ф: $K_2S_2O_8$: Кт: КУ-2: C_2H_5OH : C_4H_9OH
1	0,00045; $4,785 \cdot 10^{-6}$	0,376; $1,392 \cdot 10^{-3}$		0,5525	7,89; 0,171	72,09; 0,972	1:856:0: 1228:17533: 160200
2	0,00045; $4,785 \cdot 10^{-6}$	0,376; $1,392 \cdot 10^{-3}$	$FeSO_4$, $5,79 \cdot 10^{-5}$; $3,81 \cdot 10^{-7}$	0,5858	7,89; 0,171	72,09; 0,972	1:856:0,129: 1302:17533: 160200
3	0,00045; $4,785 \cdot 10^{-6}$	0,376; $1,392 \cdot 10^{-3}$	{ Mo_{132} } 0,0055	0,4542	7,89; 0,171	72,09; 0,972	1:856:12: 1009:17533: 160200
4	0,00045; $4,785 \cdot 10^{-6}$	0,376; $1,392 \cdot 10^{-3}$	{ $Mo_{72}Fe_{30}$ } 0,0055	0,2551	7,89; 0,171	72,09; 0,972	1:856:12: 567:17533: 160200

Конверсию фенола и спиртов определяли по интенсивности сигнала соответствующего компонента (методом нормализации), корреляции между конверсией фенола и спиртов не наблюдалось (см. Таблицу 2).

Таблица 2. Конверсия этанола и изобутанола по данным ГЖХ.

№	Катализатор	Конверсия фенола, %	Конверсия C_2H_5OH , %	Конверсия C_4H_9OH , %
1	$FeSO_4$	$\geq 34,7^*$	54,1	36,3
2	{ Mo_{132} }	34,6	$\geq 5,22^*$	27,6
3	{ $Mo_{72}Fe_{30}$ }	57,3	29,5	1,5

*Конверсия фенола и этанола рассчитана за время реакции 60 минут.

Полученные результаты, по-видимому, следует объяснить невысокой

исходной концентрацией фенола, при которой ошибка в определении количества фенола в реакционной смеси будет иметь более значительные отклонения, по сравнению с определением количества этанола и изобутанола. Для подтверждения данного предположения на рис 1 и 2 представлены типичные зависимости изменения интенсивности сигнала фенола (см. рис. 1) и изобутанола (см. рис. 2) от времени соответственно.

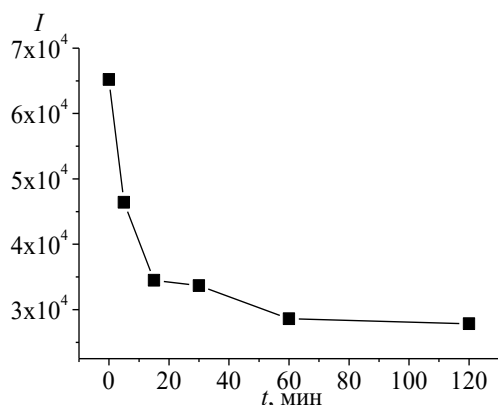


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала фенола от времени (мин) в присутствии $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$.

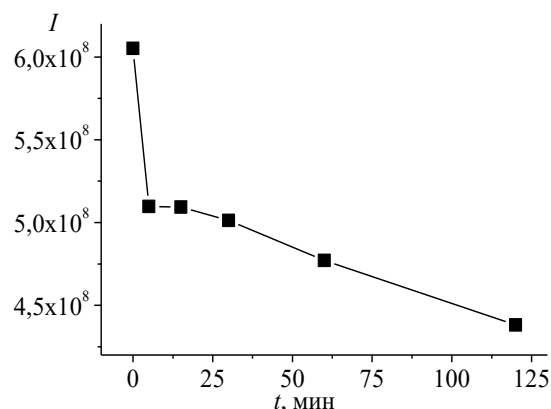
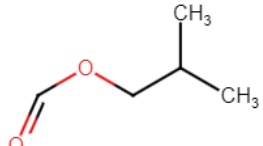

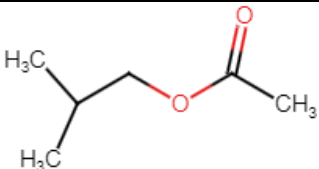
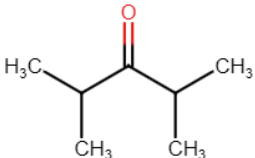
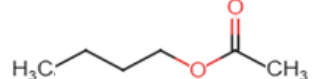

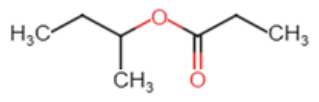
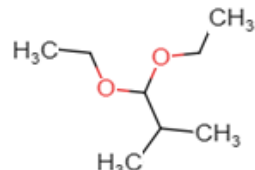
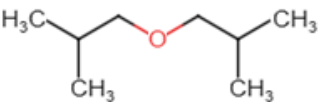
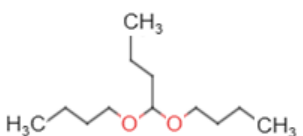


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала изобутанола от времени (мин) в присутствии $\{Mo_{132}\}$.

Таким образом предполагается, что для использования метода нормализации с целью определения концентрации фенола в реакционной смеси требуется дальнейшее увеличение содержания фенола в исходном этанольно-изобутанольном растворе, так как в ходе анализа возникали проблемы с идентификацией пика фенола на фоне многочисленных пиков продуктов реакции. Интересные результаты получены при анализе оксидатов с помощью газового хроматографа, оборудованного масс-спектроскопическим детектором. В Таблице 3 приведены органические соединения, идентифицированные по базе данных хроматографа. Предположительно пути синтеза в реакционной смеси некоторых соединений следующие: изобутилформиат – возможный способ получения этерификация муравьиной кислоты (продукта деструкции фенола) изобутанолом; моноэтиловый эфир этиленгликоля – этерификация этиленгликоля, полученного при окислении фенола, с этанолом; изобутилацетат – продукт этерификации CH_3COOH , полученной окислением этанола, с изобутиловым спиртом; бутилацетат – получение этого соединения возможно этерификацией из CH_3COOH , полученной окислением этанола, и бутиловым спиртом – примесью в изобутаноле; диизопропилкетон – непонятно образование кетона, так как на первой стадии из исходных веществ могут образовываться альдегиды, кислоты, хиноны с последующим окислением также в кислоты (возможно это все таки не кетон, а эфир); дибутиловый эфир – получен реакцией

этерификации примесей бутанола в изобутаноле; втор-бутиловый эфир пропионовой кислоты – продукт этерификации изобутанола и продукта окисления фенола, возможно, через стадию образования *p*-бензохинона; диизобутиловый эфир – продукт этерификации изобутанола.

Таблица 3. Органические соединения, идентифицированные с помощью масс-спектров.

№	Время удерживания, сек	Площадь пика, В	Площадь пика, %	Соединение	Структура
1	3,05	769	0,64	Изобутилформиат	
2	3,57	5354	4,42	Моноэтиловый эфир этиленгликоля	
3	5,06	3021	2,49	Изобутилацетат	
4	5,63	2386	1,97	Диизопропилкетон	
5	6,32	64869	53,57	Бутилацетат	
6	6,97	1988	1,64	Дибутиловый эфир	
7	8,25	14586	12,05	Втор-бутиловый эфир пропионовой кислоты	
8	10,97	3286	4,13	Изобутиральдегид диэтилацеталь	
9	13,42	11071	9,14	диизобутиловый эфир	
10	14,15	475	1,33	Бутиральдегид дибутилацеталь	

Обращает на себя внимание тот факт, что некоторые органические

соединения, содержание которых невелико (площади пиков менее 0,5%), были идентифицированы неверно, так как отсутствуют возможные пути превращений их из фенола, этанола и изобутанола в проводимых условиях реакции. Кроме того, мало соединений, которые могли быть получены в результате деструкции фенола, в частности отсутствуют производные щавелевой кислоты [5]. Это можно объяснить достаточно низким содержанием фенола в исходной спиртовой смеси, а также тем, что деструкция фенола протекает более вероятно через стадию образования *p*-бензохинона, чем стадию образования *o*-бензохинона. Об этом свидетельствует образование при этерификации продуктов деструкции фенола эфиров пропионовой кислоты, обнаруженных методом масс-спектрологии. Хотя образование щавелевой кислоты возможно, на что указывает наличие в реакционной смеси моноэтилового эфира этиленгликоля.

4. Заключение

Пористый сферический нанокластерный полиоксометаллат $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ способен оказывать большее каталитическое воздействие на процесс окисления фенола персульфатом в спиртовых растворах, по сравнению с полиоксометаллатом $\{Mo_{132}\}$. Однако оба эти ПОМа являются гетерогенными катализаторами в данной реакции и их активность оказалась меньшей по сравнению с активностью гомогенного катализатора $FeSO_4$, за исключением конверсии фенола в присутствии $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$. Об этом свидетельствует более высокая конверсия этанола и изобутанола, так как эти соединения присутствовали в исходном растворе в большой концентрации.

Синтез и аттестация полиоксометаллатов выполнены при финансовой поддержке в рамках государственного задания по науке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 123031300049-8). Каталитическую активность образцов и анализы ГЖХ выполняли в соответствии с государственным заданием, выданным Минобрнауки РФ, на выполнение НИР для ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» (проект № 075-03-2023-219 от 16.01.2023).

Библиографический список:

1. **Остроушко, А.А.** Наноструктурные катализаторы эмульсионной полимеризации скипидара под воздействием персульфата калия / А.А. Остроушко, С.Ю. Меньшиков, Д.А. Рожнец и др. // Физико-химические аспекты кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14 – С. 829-837. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.829.
2. **Аминова, А.Ф.** Окислительная деструкция фенола реактивом Фентона / А.Ф. Аминова, И.А. Сухарева, А.К. Мазитова // Вода и экология: проблемы и решения. – 2018. – № 4(76). – С. 3-8. DOI: 10.23968/2305-3488.2018.23.4.3-8.
3. **Меньшиков, С.Ю.** Воздействие нанокластерного полиоксометаллата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ на окисление персульфатом йодид-ионов / С.Ю. Меньшиков, К.А. Белозерова, А.А. Остроушко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 853-859. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.853.

4. **Артемьянов А.П.** Каталитическое жидкофазное окисление фенола в водных средах с использованием катализатора углеродное волокно (железо, оксид железа) / А.П. Артемьянов, Л.А. Земскова, В.В. Иванов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – Вып. 8. – С. 88-95. DOI: 10.6060/tcct.2017608.5582.
5. **Rey, A.** Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface / A. Rey, M. Faraldos, J.A. Casas et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 86. – I. 1-2. – P. 69-77. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.07.023.
6. **Сиротин, С.В.** Каталитические свойства хлорида железа (III), нанесенного на молекулярное сито MCM-41 в жидкофазном окислении фенола / С.В. Сиротин, И.Ф. Московская, Ю.Г. Колягин и др. // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 3. – С. 453-459.
7. **Сапунов, В.Н.** Кинетика и механизм каталитического гидроксирования фенола пероксидом водорода. VI. Физическая модель и механизм реакции / В.Н. Сапунов, А.И. Михайлюк, И.Ю. Литвинцев // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. – № 3. – С. 365-375.
8. **Chen, C.X.** Kinetics and reaction mechanism of phenol hydroxylation catalyzed by La-Cu₄FeAlCO₃ / C.X. Chen, C.H. Xu, Y.J. Feng et al. // *Science in China Series B: Chemistry*. – 2005. – V. 48. – I. 6. – P. 530-537. DOI: 10.1360/042004-66.
9. **Müller, A.** Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and keplerate based on molybdenum oxide / A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – V. 37. – I. 24. – P. 3359-3363. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19981231)37:24<3359::AID-ANIE3359>3.0.CO;2-J.
10. **Müller, A.** Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the keplerate type / A. Müller, S. Sarkar, S.Q.N. Shah et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – V. 38. – I. 21. – P. 3238-3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.
11. **Тонкушина, М.О.** Деструкция полиоксометаллата {Mo₇₂Fe₃₀} как транспортного агента в средах, моделирующих кровь, его стабилизация альбумином / М.О. Тонкушина, И.Д. Гагарин, О.В. Русских и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 885-892. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.885.
12. **Мальшев, А.Н.** Жидкофазное окисление KI и скипидара персульфатом в CH₃COOH / А.Н. Мальшев, С.Ю. Меньшиков // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXVIII МНТК, проводимой в рамках XXI Уральской горнопромышленной декады, 4-12 апреля 2023, Екатеринбург. – Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2023. – С. 207-209.

References:

1. Ostroushko A.A., Menshikov S.Yu., Rozhentsev D.A. et al. Nanostrukturnye katalizatory emul'sionnoj polimerizatsii skipidara pod vozdejstviem persulfata kaliya [Nanostructured catalysts of the turpentine emulsion polymerization under the influence of potassium persulphate], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 829-837. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.829. (In Russian).
2. Aminova A.F., Sukhareva I.A., Mazitova A.K. Okislitel'naya destruktziya fenola reaktivom Fentona [Oxidative breakdown of phenol with Fenton's reagent], *Voda i ekologiya: problemy i resheniya [Water and Ecology: Problems and Solutions]*, 2018, no. 4 (76), pp. 3-8. DOI: 10.23968/2305-3488.2018.23.4.3-8. (In Russian).
3. Menshikov S.Yu., Belozerova K.A., Ostroushko A.A. Vozdejstvie nanoklasterного polioksometallata {Mo₇₂Fe₃₀} na okislenie persulfatom jodid-ionov [Influence of the nanocluster {Mo₇₂Fe₃₀} polyoxometalate on oxidation of iodine-ions by persulfate], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 853-859. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.853. (In Russian).
4. Artemyanov A.P., Zemskova L.A., Ivanov V.V. Kataliticheskoe zhidkofaznoe okislenie fenola v vodnykh sredakh s ispol'zovaniem katalizatora uglerodnoe volokno (zhelezo, oksid zheleza) [Catalytic liquid-phase oxidation of phenol in water media using carbon fiber/(iron, iron oxide) catalyst] *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya khimicheskaya tekhnologiya [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology]*, 2017, vol. 60, issue 8, pp. 88-95. DOI: 10.6060/tcct.2017608.5582. (In Russian).
5. Rey A., Faraldos M., Casas J.A. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 86, issue 1-2, pp. 69-77. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.07.023.
6. Sirotnin S.V., Moskovskaya I.F., Kolyagin Yu.G. et al. Iron(III) chloride supported on MCM-41 molecular sieve as a catalyst for the liquid-phase oxidation of phenol, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, issue 3, pp. 390-396. DOI: 10.1134/S0036024411030277.
7. Sapunov V., Litvintsev I., Mikhailiuk A. Kinetics and mechanism of catalytic hydroxylation of phenols with hydrogen peroxide: VI. The physical model and reaction mechanism, *Kinetics and Catalysis*, 1998, vol. 39, no. 3, pp. 339-348.
8. Chen C.X., Xu C.H., Feng Y.J. et al. Kinetics and reaction mechanism of phenol hydroxylation catalyzed by La-Cu₄FeAlCO₃, *Science in China Series B: Chemistry*, 2005, vol. 48, issue 6, pp. 530-537. DOI: 10.1360/042004-66.
9. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al. Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and keplerate based on molybdenum oxide, *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, vol. 37, issue 24, pp. 3359-3363. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19981231)37:24<3359::AID-ANIE3359>3.0.CO;2-J.
10. Müller A., Sarkar S., Shah S.Q.N. et al. Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the keplerate type, *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, vol. 38, issue 21, pp. 3238-

3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.

11. Tonkushina M.O., Gagarin I.D., Russkikh O.V. et al. Destruktsiya polioksometallata $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ kak transportnogo agenta v sredakh, modeliruyushchikh krov', ego stabilizatsiya al'buminom [Destruction of polyoxometalate $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ as a transport agent in blood simulating media, its stabilization by albumin in] *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 885-892. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.885. (In Russian).

12. Malyshev A.N., Menshikov S. Yu. Zhidkofaznoe okislenie KI i skipidara persulfatom v CH_3COOH [Liquid-phase oxidation of KI and turpentine by persulfate in CH_3COOH], *Nauchnye osnovy i praktika pererabotki rud i tekhnogennogo syr'ya: materialy XXVIII MNTK, provodimoy v ramkah XXI Ural'skoj gornopromyshlennoj dekady [Scientific foundations and practice of processing ores and technogenic raw materials: proceeding of the XXVIII MNTC, carried out within the framework of the XXI Ural Mining Decade]*, Ekaterinburg, April, 4-12, 2023 Ekaterinburg, Fort Dialog-Iset Publ., 2023, pp. 207-209. (In Russian).

Original paper

THE EFFECT OF $FeSO_4$ AND NANOCUSTER POLYOXOMETALATES ON THE OXIDATION OF PHENOL PERSULFATE IN AN ALCOHOL MEDIUM

S.Yu. Menshikov¹, A.N. Malyshev^{1,2}, V.S. Kurmacheva¹, M.O. Tonkushina², A.A. Ostroushko²

Ural State Mining University¹, Ekaterinburg, Russia

Ural Federal University², Ekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.992

Abstract: The catalytic properties of $FeSO_4$, nanocluster ferro-molybdenum polyoxometalate $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ and nanocluster molybdenum polyoxometalate $\{Mo_{132}\}$ have been studied during the oxidation of phenol in ethanol-isobutanol solution with persulfate. To determine the oxidation products, phenol, ethanol and isobutanol of an acidic nature, sulfonic cation exchanger KU-2 (the grade of ion exchange resin established by the state standard of the Russian Federation GOST 20298-74) was added to the reaction mixture in each experiment to catalyze the esterification reaction of acid oxidation products with the initial alcohols. Acid esterification products were identified by the vapor-phase chromatography method with a mass spectroscopic detector. According to the conversion of phenol, ethanol and isobutanol, the catalytic properties of a homogeneous $FeSO_4$ catalyst (similar to Fenton's reagent) with heterogeneous catalysts (polyoxometalates) were compared. These data suggest the possibility of further searching for heterogeneous catalysts containing Fe and Mo in their composition during the destruction of phenol by peroxide compounds.

Keywords: polyoxometalate, Keplerate, $FeSO_4$, catalytic properties, phenol oxidation in ethanol-isobutanol medium, potassium persulfate, gas chromatography mass spectrometry.

Меньшиков Сергей Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Уральского государственного горного университета»

Малышев Александр Николаевич – лаборант-исследователь НИЛ аналитической химии ФГБОУ ВО УГГУ, магистр 2 года обучения кафедры физико-химических методов анализа физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Курмачева Вера Сергеевна – студент 4 курса горно-технологического факультета ФГБОУ ВО «Уральского государственного горного университета»

Тонкушина Маргарита Олеговна – к.х.н., научный сотрудник Отдела химического материаловедения Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Остроушко Александр Александрович – д.х.н., профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии института естественных наук и математики, главный научный сотрудник, заведующий отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики, института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Sergei Yu. Menshikov – Ph. D., Docent, Chemistry Department, Ural State Mining University.

Alexander N. Malyshev – Laboratory Assistant-Researcher, Research Laboratory of Analytical Chemistry, Ural State Mining University, 2nd year graduate student, Department of Physico-Chemical Methods of Analysis, Institute of Physics and Technology of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Vera S. Kurmacheva – 4th year student, Faculty of Mining and Technology, Ural State Mining University

Margarita O. Tonkushina – Ph. D., Researcher, Department of Chemical Materials Science, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Alexander A. Ostroushko – Dr. Sc., Professor, Professor of Physical and Inorganic Chemistry Department, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Chief Researcher and Head of Department of Chemical Materials Science, Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics of Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Поступила в редакцию/received: 06.09.2023; после рецензирования/reviced: 02.10.2023; принята/accepted: 10.10.2023.