

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР
ЛЬВОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

На правах рукописи

ТИМОХИН

Виталий Иванович

УДК 542:541.127.128:547.3.8.27.59

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ, СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАДИКАЛОВ И
МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В РЕАКЦИИ
ОТРЫВА АТОМА ВОДОРОДА

02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Ф Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Львов 1991

Работа выполнена в Отделении физико-химии и технологии горючих ископаемых Института физической химии им. Л.В.Писаржевского АН УССР

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Денисов В.Т.

доктор химических наук, профессор
Агабеков В.Е.

доктор химических наук, профессор
Черняк Б.И.

Ведущая организация: Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Защита состоится "2" декабря 1991г. в 15³⁰ часов
на заседании специализированного совета Д 068.36.05 при Львовском
ордена Ленина политехническом институте им. Ленинского комсомола
по адресу: 290046, г.Львов-13, пл.Б.Хмельницкого, 3/4, ауд. 339

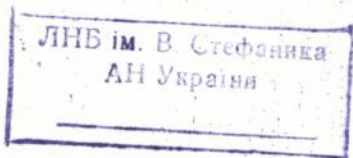
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института,
ул. Профессорская, 1

Автореферат разослан "25" сентября 1991г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук,
доцент



В.А.Федорова



ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00777609 (-)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Жидкофазное окисление углеводородов и их производных является одним из ведущих направлений современного промышленного производства важных для народного хозяйства продуктов. Высокие селективность и скорость технологических процессов при малых затратах энергии стали основными критериями их перспективности с точки зрения практики. Поиск новых и совершенствование существующих процессов окислительной переработки органического сырья, стабилизации целевых продуктов и решения ряда экологических задач требует знания кинетических и термодинамических параметров элементарных стадий, а также сведений о реакционной способности и селективности участвующих в реакции частиц. Вместе с тем, эти данные необходимы для создания общей теории реакционной способности радикалов и молекул в моно- и бимолекулярных реакциях отрыва атома водорода, а также моделирования и оптимизации конкретных окислительных процессов. Дальнейшее развитие теории и практики радикально-цепных процессов окисления требует определения кинетических параметров реакций, разработку новых методов их получения и создания информационных банков по константам скоростей элементарных радикальных реакций.

В последние годы практические задачи синтеза витаминов, аминокислот, белков, лекарственных препаратов, полимерных и композиционных материалов и т.д. ставят необходимым проблему исследования окисления не только углеводородов, но и их кислород-, азот- и хлорпроизводных, с целью поиска рациональных способов получения целевых продуктов.

В связи с вышеизложенным актуальным и перспективным научным направлением является исследование взаимосвязи: структура \longleftrightarrow реакционная способность \longleftrightarrow селективность радикалов и молекул углеводородов и их производных в радикальных реакциях.

Цель и задачи работы. Основная цель работы - поиск новых способов управления скоростью и селективностью радикально-цепных процессов окисления углеводородов и их производных на основе установления количественных закономерностей между реакционной способностью, селективностью и структурой участвующих в реакции частиц. Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- изучить кинетические закономерности окисления и соокисления углеводородов и их кислород-, азот- и хлорпроизводных. На основе полученных данных выявить количественную связь между кинетическими параметрами и структурой участвующих в реакции отрыва атома водорода радикалов и молекул;



- разработать новые методы определения констант скоростей и предэкспонентов реакций отрыва атома водорода пероксирадикалами. Доказать экспериментально и обосновать теоретически определяющую роль стереоэлектронного эффекта в реакции азотсодержащих соединений с радикалами;

- установить кинетические закономерности образования основных продуктов и механизм окисления хлорэтиленов. Выяснить их способность служить в качестве источника хлорсодержащих пероксирадикалов и определить константы скорости реакции отрыва атома водорода такими радикалами;

- изучить возможность протекания реакции изомеризации пероксирадикалов с переносом атома водорода в углеводородах и их производных. Предложить экспериментальные и теоретические методы определения кинетических и термодинамических параметров таких реакций;

- найти новые способы управления скоростью и селективностью радикально-цепных процессов окисления углеводородов и их кислород-, азот- и хлорпроизводных.

Работа выполнена в соответствии с научно-тематическими планами исследовательских работ Отделения физико-химии и технологии горючих ископаемых Института физической химии им. Л.В.Писаржевского АН УССР: постановление Президиума АН УССР №5353 от 25.II.83г. (№ Гос.рег. 0I.8.400.27.233) и №474 от 27.I2.85г. (№ Гос.рег. 0I.8.800.I2.385).

Научная новизна. Предложены новые способы управления скоростью и селективностью окислительных превращений углеводородов и их кислород-, азот- и хлорпроизводных на основе установления количественных зависимостей между реакционной способностью, селективностью и структурой пероксирадикалов (ROO^{\bullet}) и молекул в моно- и бимолекулярных реакциях отрыва атома водорода от C-H-связей органических соединений. Разработан ряд новых экспериментальных и полужемпирических методов определения кинетических и термодинамических параметров моно- и бимолекулярных реакций отрыва атома водорода от C-H-связей радикалами ROO^{\bullet} .

Доказана определяющая роль стереоэлектронного эффекта в реакции отрыва атома водорода радикалом ROO^{\bullet} от α -C-H-связей по отношению к атому азота в азотсодержащих соединениях. Установлено, что протонирование неподеленной пары электронов на атоме азота, присутствие N-электроноакцепторных заместителей или жесткость структуры молекулы (уротропин) приводит к значительному падению активности α -C-H-связей в реакции с ROO^{\bullet} . Предложен кинетический метод определения константы равновесия процесса комплексообразования амин + кислота в уг-

леводородных растворителях. Установлено, что для кислород- и азот-производных циклогексана наблюдается антибатная зависимость между константой скорости реакции отрыва атома водорода радикалом $C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2OO^\bullet$ и химическим сдвигом протона разрываемой С-Н-связи. Показано, что вероятность реакции изомеризации первичных ROO^\bullet с переносом атома водорода: $CH_3XCH_2OO^\bullet \longrightarrow \cdot CH_2XCH_2OOH$ ($X = -CH_2-, -O-$ и $-NH-$) увеличивается в ряду $-CH_2- < -O- < -NH-$.

Установлено, что основные продукты окисления три- и тетрахлорэтиленов (ТХЭ и ТТЭ соответственно) - эпоксиды и хлорангидриды хлоруксусных кислот образуются параллельно в стадии продолжения цепи. Показано, что эпоксиды образуются молекулярным и радикальным путями, а хлорангидриды хлоруксусных кислот - радикальным. Установлено, что хемиллюминесценция при окислении хлорэтиленов обусловлена распадом пероксидов (диоксетанов), образующихся в стадии продолжения цепи. Предложен механизм окисления хлорэтиленов, в котором цепи ведут радикалы: $SNCl_2CCl_2OO^\bullet$ (ТХЭ), $C_2Cl_5OO^\bullet$ (ТТЭ) и атомы хлора.

Показано, что малые добавки ($< 10^{-2}$ моль/л) органических соединений (n-алканы, циклические углеводороды и их кислородпроизводные, алкилбензолы и др.) резко тормозят скорость окисления хлорэтиленов. Предложен метод определения константы скорости реакции отрыва атома водорода от С-Н-связей хлорсодержащими ROO^\bullet . Показана близкая реакционная способность вторичных С-Н-связей n-алканов и циклогексана (ЦГ) в реакции с этими радикалами. Установлено, что по активности в реакции отрыва атома водорода от С-Н-связей органических веществ α -хлорсодержащие ROO^\bullet близки к радикалу $C_6H_5C(O)OO^\bullet$. Обнаружена антибатная зависимость между константами скорости реакции хлорсодержащих ROO^\bullet с полиметилбензолами и потенциалами ионизации молекул. Установлено, что величина кинетического изотопного эффекта для реакции $SNCl_2CCl_2OO^\bullet$ с α - C_6H_{12}/α - C_6D_{12} , $C_6H_5CH_3/C_6H_5CD_3$ и $C_6(CH_3)_6/C_6(CD_3)_6$ антибатна реакционной способности молекулы (или симбатна потенциалу ионизации молекулы).

Показано, что между активностью радикалов и их селективностью в реакции отрыва атома водорода от С-Н-связей углеводородов и их кислород-, азот- и хлорпроизводных наблюдаются только антибатные зависимости, а для молекул - антибатные и симбатные зависимости. Получены уравнения, связывающие селективность частиц в реакции отрыва атома водорода с константами скорости этих реакций.

Установлено, что добавки ТХЭ ($< 100\%$) увеличивают скорость окисления ЦГ и отношение [циклогексанол]/[циклогексанон] по сравнению с окислением чистого ЦГ. Показано, что этот эффект обусловлен высокой селективностью молекул ТХЭ и ЦГ, а также циклогексилпероксирадикала в реакции продолжения цепи.

Практическая значимость. Установленные количественные зависимости между реакционной способностью, селективностью и структурой радикалов и молекул в моно- и бимолекулярных реакциях отрыва атома водорода, а также кинетические и термодинамические параметры реакций процессов окисления и соокисления с участием углеводов и их кислород-, азот- и хлорпроизводных используются для поиска рациональных способов управления скоростью и селективностью окислительных превращений органических соединений.

Более 200 полученных в работе констант скоростей реакций отрыва атома водорода от С-Н-связей в моно- и бимолекулярных реакциях и других кинетических параметров вошли во Всесоюзный Банк кинетических констант радикальных жидкофазных реакций (ИХФ АН СССР) и используются в качестве справочного материала для решения научных и практических задач в химии радикальных процессов.

Разработан высокоселективный способ каталитического (соединения Со, Се и Сг) окисления ЦГ в циклогексанол (ЦОЛ) и циклогексанон (ЦОН) в присутствии CH_3COOH ($\leq 2,50\%$): селективность процесса (по ЦОЛ + ЦОН) - 85-87%; конверсия ЦГ - 6,5-7,1% (в промышленности: селективность - 75-80%, конверсия ЦГ - 4-5%).

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на III, IV и VI Всесоюзных конференциях по жидкофазному окислению органических соединений (Минск, 1975; Баку, 1979; Львов, 1986); VI, VII и VIII Всесоюзных конференциях по химии органических пероксидных соединений (Донецк, 1976; Волгоград, 1980; Ленинград, 1985); Дискуссионный семинар по "Механизму действия и реакционной способности гидроперекисных разложителей и дезактиваторов перекисных радикалов" (София, 1977); XIII Украинской Республиканской конференции по физической химии (Одесса, 1980); II Международном симпозиуме по окислению (Будапешт, 1982); II Международном симпозиуме "Механизм действия присадок" (Бургас, 1983); XV Украинской Республиканской конференции по органической химии (Ужгород, 1986); Международном микросимпозиуме по окислению органических соединений (Таллин, 1987); Всесоюзном совещании "Кинетика радикальных реакций в жидкой фазе" (Горький, 1987); III Все-

союзной научной школе "Химическая кинетика жидкофазных реакций" (Черновцы, 1987); II Всесоюзном симпозиуме по гомогенному катализу "Новые пути превращения углеводов" (Донецк, 1988); IV Конференция по корреляционному анализу в органической химии. Гамметовский мемориальный симпозиум (Познань, 1988); Всесоюзное совещание по цепным реакциям окисления (Бреван, 1988); Международной конференции "Хемометрика II" (Брно, 1990); Всесоюзной конференции по кинетике радикальных жидкофазных реакций "Кинетика - 90" (Ярославль, 1990).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 46 статьях и тезисах 25 докладов на конференциях, в отдельных разделах монографии "Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов", Кучер Р.В., Тимохин В.И., Шевчук И.П., Васютын Я.М. - Киев, Наукова думка, 1986. - 160с. Получено I положительное решение на выдачу авторского свидетельства.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 192 страницах машинописного текста, содержит 27 рисунков, 64 таблицы, список литературы, включающий 263 наименования.

I. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Кратко изложены основные проблемы теории и практики создания высокоселективных процессов окисления углеводов и их производных. Подчеркнута актуальность и перспективность научного направления исследований по связи реакционной способности, селективности и строения частиц в радикальных реакциях. Обоснована актуальность работы, определена цель и задачи исследования. Сформулирована научная и практическая значимость работы.

Глава I. Краткий обзор литературы по вопросам реакционной способности радикалов и молекул углеводов и их кислород-, азот- и хлорпроизводных в моно- и бимолекулярных реакциях отрыва атома Н от С-Н-связей органических соединений. Критически обсуждены количественные зависимости кинетических и термодинамических параметров такой реакции от физико-химических параметров молекул и радикалов. Проанализирована роль энергетического, полярного, стерического, стереоэлектронного и других факторов на реакционную способность частиц в реакции отрыва атома Н от С-Н-связей. Рассмотрены предложенные механизмы окисления хлорэтиленов и пути образования основных продуктов. Приведены кинетические параметры реакций с участием хлорсодержащих ради-

калов. Обсужден вопрос о связи кинетических параметров реакции изомеризации (PI) ROO^{\bullet} с Н-переносом со структурой пероксирадикала.

Глава 2. Приведены объекты и методики исследования. Описаны способы очистки реактивов, физико-химические методы количественного анализа продуктов реакции, установки и приборы для изучения процессов окисления органических веществ. Приведены кинетические методы исследования: инициированного и ингибированного окисления, хемиллюминесцентный; методы определения перекрестных констант скорости реакции отрыва атома Н радикалами ROO^{\bullet} - соокисления и ингибированного окисления.

Главы 3-7. Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований кинетики и механизма окисления и соокисления углеводов и их производных, измерения констант скоростей элементарных стадий, анализа связи реакционной способности, селективности и структуры участвующих в реакции частиц, способов интенсификации процесса жидкофазного окисления ЦГ.

Заключение. Сформулированы основные тенденции дальнейшего развития химии радикальных реакций и ряд конкретных задач вытекающих из проведенных исследований и полученных результатов в этой работе.

2. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ КИСЛОРОД- И АЗОТПРОИЗВОДНЫХ В РЕАКЦИИ С ПЕРОКСИРАДИКАЛАМИ

2.1. Кинетические закономерности инициированного радикально-цепного окисления алкилароматических углеводов и простых эфиров

Исследованы кинетические закономерности начальных стадий жидкофазного инициированного азодиизобутиронитрилом (АИБН) окисления углеводов и их кислородпроизводных. Установлено, что процесс окисления протекает по радикально-цепному механизму с длинными цепями и описывается известным уравнением. Определены кинетические параметры: $k_2/k_6^{1/2}$, $\lg(A_2/A_6^{1/2})$, $B_2-B_6/2$ и k_2 (табл. I). Величины k_2 использованы для определения перекрестных констант скоростей реакции отрыва атома Н от С-Н-связей органических соединений.

2.2. Метод малых добавок (МД). Определение константы скорости перекрестной реакции отрыва атома водорода

Предложен удобный, простой практически исключаящий влияние среды (в отличие от известных методов) метод определения перекрестных констант скорости реакции отрыва атома Н (k_{12}) радикалом R_1OO^{\bullet} от орга-

Таблица I
 Величины k_2 , k_6 , $\lg(A_2/A_6^{1/2})$ и $(E_2-E_6/2)$ для окисления органических соединений, 348K

Соединение	k_2	$k_6 \cdot 10^{-7}$	$\lg(A_2/A_6^{1/2})$	$E_2-E_6/2$,	$(k_2/k_6^{1/2}) \cdot 10^4$,
	л/(моль·с)			кДж/моль	(л/моль·с) ^{1/2}
$C_6H_5CH_3$	2,3	30*			1,3
$C_6H_5C_2H_5$	4,6*	3,3	$2,3 \pm 0,5$	$35,9 \pm 2,9$	9,2
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	1,4*	0,0084	$1,2 \pm 0,3$	$23,4 \pm 2,1$	51,0
1,2-(CH_3) ₂ C_6H_4	3,5	26*	$4,0 \pm 0,8$	$51,0 \pm 5,9$	2,1
1,4-(CH_3) ₂ C_6H_4	3,3	26*	$6,1 \pm 1,1$	$65,3 \pm 7,1$	1,8
Паральдегид	35	0,44*	$3,9 \pm 0,4$	$38,1 \pm 2,1$	169
$\alpha-C_6H_{11}OH$	5,9	4,1*	3,7*	45,2*	9,2
$(C_6H_5CH_2)_2O$	410	43	$3,9 \pm 0,2$	$37,2 \pm 1,3$	182
1,4-Диоксан	5,9	12	$7,6 \pm 1,3$	$72,4 \pm 8,4$	5,4
$C_6H_5CH_2OCH_3$	151	43	$3,6 \pm 0,5$	$38,1 \pm 2,7$	73
$C_6H_5CH_2OC_2H_5$	203	43	$4,3 \pm 0,5$	$42,3 \pm 2,7$	98
$(n-C_4H_9)_2O$	18	22	$2,8 \pm 0,9$	$37,2 \pm 5,9$	12
$(n-C_8H_{17})_2O$	18	22	$2,9 \pm 0,3$	$37,2 \pm 2,1$	12

* - литературные данные

нического соединения (R_2H), основанный на измерении расхождения R_2H и скорости окисления (ν) бинарной смеси $R_1H + R_2H$ ($[R_1H] \gg [R_2H]$). Величину k_{I2} рассчитывают по уравнению

$$k_{I2} = \{k_{II} [R_1H] \ln ([R_2H]_{\tau} / [R_2H]_0)\} / \{2([R_2H]_0 - [R_2H]_{\tau}) - A\nu\}, \quad (1)$$

где $A = 2[I - \exp(-k_0\tau/2)]/k_0$; k_0 - константа скорости распада АИБН, s^{-1} . Надежность метода МД доказана сопоставлением величин k_{I2} полученных разными методами (табл.2).

Таблица 2

Константы скорости реакции $C_6H_5C(CH_3)_2OO^{\bullet}$ с углеводородами (R_2H), л/(моль·с), 348K

R_2H	Метод МД	Метод сокис- ления*	Метод Говарда- Ингольда
$C_6(CH_3)_6$	$19,7 \pm 1,0$	16,6	
$C_6H(CH_3)_5$	$10,4 \pm 0,7$	12,9	
$(C_6H_5)_2CH_2$	$3,2 \pm 0,2$	3,4	4,5
$(C_6H_5)_2CHCH_3$	$2,2 \pm 0,1$		2,6
$(C_6H_5CH_2)_2$	$1,6 \pm 0,2$		2,0

* - литературные данные

2.3. Кинетические закономерности соокисления углеводородов и их кислород- и азотпроизводных*

Для определения перекрестных констант скорости реакции отрыва атома Н радикалами ROO^{\bullet} от С-Н-связей органических соединений изучены кинетические закономерности окисления большого числа бинарных систем содержащих углеводороды и их кислород- и азотпроизводные. Полученные методами соокисления, ингибированного окисления и разработанным методом МД величины k_{I2} (табл.3) использованы для установления количественных зависимостей между реакционной способностью, селективностью и структурой участвующих в реакции частиц

2.4. Стереозлектронный эффект в реакции пероксирадикалов с органическими соединениями

Отрыв атома Н от кислород- и азотсодержащих соединений радикалами ROO^{\bullet} происходит от α -С-Н-связей по отношению к атомам О и N с константой скорости значительно большей, чем для изоструктурных углеводородов (табл.3).

Таблица 3

Константы скорости реакции $C_6H_5C(CH_3)_2$ с органическими соединениями (R_2N) и потенциалы ионизации молекул, л/(моль·с), 348К

№	R_2N	k_{I2}	k_{I2}^H	I^* , эВ
1.	Циклогексан	0,21	0,02	9,88
2.	1,4-Диоксан	0,25	0,03	9,43
3.	N-Бензоилпиперидин	0,40	0,10	
4.	Метилэтилкетон	0,22	0,11	9,54
5.	Дибутиловый эфир	0,50	0,12	8,95
6.	Циклогексанон	0,58	0,14	9,14
7.	Тетраметилмочевина	2,6	0,22	
8.	Уротропин	6,3	0,53	8,53
9.	Диоктиловый эфир	2,6	0,65	
10.	Адамантан (трет.С-Н-связь)	5,6	1,4	9,25
11.	Паральдегид	4,4	1,7	
12.	Дибензиловый эфир	8,8	2,2	
13.	Бензилметиловый эфир	6,0	3,0	8,85
14.	Бензилэтиловоый эфир	11,0	5,5	
15.	Циклогексаноол	6,5	6,5	
16.	Бензилианид	13,5	6,7	9,40
17.	N-Нонилморфолин	46	7,7	
18.	Морфолин	46	11,5	8,88
19.	Пиперазин	95	11,9	8,98
20.	N-Гексилморфолин	73	12,2	
21.	Трибензиламин	80	13,4	
22.	Гексаметилендиамин	73	18,2	
23.	Дибензиламин	127	32	8,22
24.	N-Гексилпиперидин	292	49	
25.	Пиперидин	242	61	8,70

* - литературные данные

Теоретически обоснована и экспериментально доказана определяющая роль стереоэлектронного эффекта в реакции отрыва атома Н от α -С-Н-связи по отношению к атому N в азотсодержащих соединениях. Так, наблюдается симбатная зависимость между величинами k_{I2}^H и величинами барьеров вращения вокруг С-С, С-О и С-N-связей в образующихся радикалах; энергиями стабилизации радикалов. В то же время наблюдается

антибатная зависимость между величинами k_{I2} и потенциалами ионизации молекул (табл.3). Установлено, что протонирование (органическими кислотами) неподеленной пары электронов на атоме N (наблюдается значительное смещение сигналов α -атомов H в слабое поле в спектрах ПМР), присутствие N-электроноакцепторных заместителей или жесткость структуры молекулы (например, уротропин) приводит к значительному падению активности α -C-H-связи в реакции с ROO^* (табл.3).

Исходя из того, что в системе амин + кислота преимущественно образуются комплексы состава I:I предложен кинетический метод определения константы равновесия процесса комплексообразования в углеводородных растворителях, основанный на измерении скорости окисления смеси R_1H (углеводород) + R_2H (амин) в присутствии добавок кислоты (табл.4)

Таблица 4

Константы равновесия в системе кумол + амин + кислота, 348K

Амин	Кислота	K , л/моль
Пиперидин	CH_3COOH	$104 \pm 20 (76,4)^*$
Пиперидин	CCl_3COOH	445 ± 29
Морфолин	CH_3COOH	$7,0 \pm 2,4$
N-Гексилпиперидин	CCl_3COOH	451 ± 25
N-Гексилпиперидин	CH_3COOH	$4,8 \pm 1,3$

* - литературные данные (метод ИК-спектроскопии)

2.5. Химические сдвиги протонов и реакционная способность C-H-связи в реакции с пероксирадикалами

Установлено, что для кислород- и азотпроизводных циклогексана (табл.5) наблюдается: антибатная зависимость между парциальной константой скорости реакции отрыва атома H радикалом $C_6H_5C(CH_3)_2OO^*(k^H)$ и химическим сдвигом протона (δ) разрываемой C-H-связи; симбатная зависимость между величиной k^H и плотностью электронов на $1s$ -орбитали атома H (ρ). Получены уравнения (348K):

$$\lg k^H = (7,87 \pm 1,02) + (-2,58 \pm 0,33) \delta, R = 0,984$$

$$\lg k^H = (-73,0 \pm 9,42) + (47,0 \pm 6,06) \rho, R = 0,984$$

$$\delta = (31,29 \pm 0,03) + (-18,19 \pm 0,02) \rho, R = 0,999$$

Исходя из величин химических сдвигов α - и β -протонов в морфолине атака ROO^* будет направлена преимущественно в α -положение к атому N.

Таблица 5

Парциальные константы скорости реакции $C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet$ с органическими соединениями (k^H), химические сдвиги протонов (δ) и плотность электронов на $1s$ -орбитали атома Н разрываемой С-Н-связи (ρ), 348К

Соединение	k^H , л/(моль·с)	δ , м.д.	ρ^*
I,4-Диоксан	0,03	3,61	I,522
N-Бензоилпиперидин	0,10	3,39	I,534
Морфолин:			
α -С-Н-связь к N	11,5	2,79	I,567
β -С-Н-связь к N		3,59	I,523
N-Гексилпиперидин	49	2,30	I,594

* - рассчитано из выражения $\rho = (3I - \delta)/18$

2.6. Реакционная способность α -замещенных толуола в реакции с пероксирадикалами

Показано, что на реакционную способность α -замещенных толуола ($C_6H_5CH_2-X$) в реакции с ROO^\bullet ввиду близости заместителя к реакционному центру значительное влияние оказывает - полярный (константа σ^+), стерический (константа V) и стереоэлектронный эффекты (табл.6). Получены уравнения (348К)

$$\lg k^H = (-0,765 \pm 0,157) + (-1,84 \pm 0,37)\sigma^+, \quad (2)$$

$$R = 0,868 \text{ (без \#16,17 и 23);}$$

$$\lg k^H = (1,03 \pm 0,24) + (-1,74 \pm 0,35)V, \quad (3)$$

$$R = 0,820 \text{ (без \#3,4 и 5)}$$

Для α -заместителей с сильным стереоэлектронным эффектом (C_6H_5- , $CH_2C(=O)-$ и $NC-$) предложены новые значения констант заместителей σ^+ (табл.6).

2.7. Расчет предэкспонентов и констант скоростей реакций пероксирадикалов с органическими соединениями.

На основе современных данных о структуре молекул, ROO^\bullet и переходного состояния реакции отрыва атома Н радикалами ROO^\bullet по теории переходного состояния рассчитаны предэкспоненты этой реакции, которые лежат в диапазоне $(0,3-7,9) \cdot 10^6$ л/(моль·с) (табл.7). С использованием эмпирических зависимостей между энергией активации и прочностью разрываемой С-Н-связи рассчитаны значения констант скоростей реакции. С

Таблица 6

Константы скорости реакции $C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet$ с $C_6H_5CH_2-X$ и константы заместителя X , л/(моль·с), 348К

№	X-	k	k ^H	σ^+ *	V *
1.	$n-C_3H_7C(O)O-$	0,20	0,10	(0,128)	(1,17)
2.	$(CH_3)_3C-$	0,21	0,11	-0,275	1,24
3.	Cl-	0,26	0,13	0,035	0,55
4.	H-	0,57**	0,19	0	0
5.	$CH_3C(O)O-$	0,40	0,20	0,178	0,36
6.	$(CH_3)_2CH-$	0,41	0,21	-0,275	0,76
7.	$CH_2ClC(O)O-$	0,55	0,28	(-0,115)	(0,91)
8.	$(CH_3)_2CHCH_2-$	0,64	0,32	(-0,147)	0,98
9.	$n-C_5H_{11}-$	0,78	0,39	(-0,194)	0,68
10.	$C_6H_5CH_2-$	1,6	0,40	(-0,199)	0,70
11.	CH_2Br-	0,91	0,46	(-0,232)	0,64
12.	C_2H_5-	1,0	0,50	-0,218	0,56
13.	CH_3-	1,4	0,70	-0,256	0,52
14.	$p-O_2NC_6H_4-$	2,6	1,3	(-0,478)	(0,53)
15.	$CH_3CH_2C(O)-$	2,7**	1,35	(-0,487)	0,79
16.	C_6H_5-	3,2	1,6	-0,085(-0,527)	0,57
17.	$CH_3C(O)-$	3,4**	1,7	0,567(-0,541)	0,36
18.	$C_6H_5CH_2O-$	8,8	2,2	(-0,602)	(0,40)
19.	$C_6H_5CH_2C(O)-$	10,4**	2,6	(-0,641)	(0,35)
20.	CH_3O-	6,0	3,0	-0,648	0,36
21.	C_2H_5O-	11	5,5	-0,577	(0,17)
22.	$C_6H_5C(O)-$	12,0**	6,0	(-0,839)	(0,14)
23.	NC-	13,5	6,7	0,674(-0,865)	0,40
24.	HO-	14,3**	7,15	-0,853	0,32
25.	$C_6H_5CH_2NH-$	127	32	(-1,234)	(-0,27)

* - в круглых скобках константы заместителей σ^+ и V рассчитаны из уравнений (2) и (3) соответственно; ** - литературные данные.

учетом всех расчетных и экспериментальных погрешностей при определении констант скоростей реакций отрыва атома H радикалами ROO^\bullet , а также корректности допущений получено удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными значениями этих констант.

Таблица 7

Предэкспоненты реакций отрыва атома Н радикалами $R_1\text{O}\cdot$ от алкилбензолов ($R_2\text{H}$): А - расчет по теории переходного состояния; $A_{\text{эксп}}$ - экспериментальные значения. Энергии активации реакции (В) и прочности разрываемой С-Н-связи (Δ). Рассчитанные и экспериментальные значения (k и $k_{\text{эксп}}$, соответственно) констант скоростей реакций отрыва атома Н, 348К

№	$R_1\text{O}\cdot$	$R_2\text{H}$	А	$A_{\text{эксп}}$	$\Delta(\text{C-H})^{\text{ж}}$	$B^{\text{ж}}$	k	$k_{\text{эксп}}$	$\frac{k}{k_{\text{эксп}}}$
			10^{-6}	л/(моль·с)	кДж/моль	л/(моль·с)			
1.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	7,9	200	355,6	46,0	0,99	2,9	0,3
2.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	4,2	0,96; 72,0	343,1	39,1	5,7	4,8	1,2
3.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3,0	1,7	330,5	32,2	44,0	4,4	10
4.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_3$	0,6	186; 370	322,2	33,4	5,8	9,1	0,6
5.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	6,7	0,31; 32; 280	355,6	51,8	0,11	0,57	0,2
6.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	4,0	0,06	343,1	44,9	0,73	2,8	0,3
7.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2,8	3,2	330,5	38,0	5,5	1,6	3,4
8.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	0,9		313,8	23,0	318	490	0,6
9.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHO}\cdot$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_3$	0,7		322,2	27,6	50,4	32,8	1,5
10.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHO}\cdot$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	0,4		313,8	23,0	141	110	1,3
11.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	2,9		338,9	36,8	8,7	15,4	0,6
12.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{O}\cdot)\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1,5		330,5	38,0	3,0	3,2	0,9
13.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_3$	1,1		322,2	33,4	10,7	9,0	1,2
14.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	0,6		313,8	28,8	28,5	15,9	1,8
15.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	4,9		343,1	39,1	6,6	16,7	0,4
16.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}\cdot$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_3$	1,4		322,2	27,6	101	38,4	2,6

ж. - литературные данные; жж - величины В рассчитывались из выражений: трет. $\text{ROO}\cdot$ $B = 0,55\Delta(\text{C-H}) - 143,8$ кДж/моль; втор. и перв. $\text{ROO}\cdot$ $B = 0,55\Delta(\text{C-H}) - 149,6$ кДж/моль

- 13 -

3. МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРЕТИЛЕНОВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ α -ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОКСИРАДИКАЛОВ

3.1. Кинетические закономерности и кинетические параметры радикально-цепного окисления хлорэтиленов

Исследованы кинетические закономерности начальных стадий жидкофазного инициированного (АИБН) окисления ТХЭ и ТТЭ (303-358К). Скорости их окисления не зависят от парциального давления O_2 при $p_{O_2} > 0,02$ МПа. Порядок реакции по окисляемому хлорэтилену близок к I, а по АИБН к 0,5. Процесс окисления ТХЭ и ТТЭ протекает по радикально-цепному механизму с длинными цепями и описывается известным уравнением. Кинетические параметры окисления хлорэтиленов приведены в табл.8.

Таблица 8
Кинетические параметры окисления ТХЭ и ТТЭ, 348К

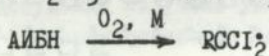
Олефин	$\lg(A_2/A_6^{1/2})$	$E_2 - E_6/2,$ кДж/моль	k_2	$10^{-8}k_6^*$
			л/(моль·с)	
ТХЭ	$3,38 \pm 0,18$	$31,7 \pm 1,2$	260	1,0
ТТЭ	$3,05 \pm 0,80$	$34,7 \pm 5,0$	35,4	0,5

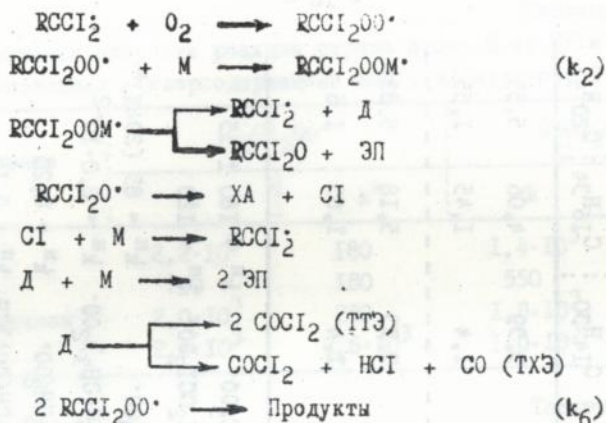
* - литературные данные

Доказано, что основные продукты окисления хлорэтиленов - эпокси-ды (ЭП) и хлорангидриды хлоруксусных кислот (ХА) образуются параллельно в стадии продолжения цепи в отношении $(3,4 \pm 0,3)$, которое практически не зависит от p_{O_2} , [хлорэтилен] и ν_i . Показано, что ЭП образуются молекулярным и радикальным путями (в отношении ~ 2), а ХА - радикальным путем. Установлено, что хемилуминесценция при окислении ТХЭ и ТТЭ возникает в стадии продолжения цепи в результате распада пероксидов (диоксетанов) с константами скорости (348К): $(1,0-2,2) \cdot 10^{-2}$ и $(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$ соответственно.

Квантено-химическим расчетом (метод ППДП/2) молекулы ТХЭ показано, что атака электрофильной частицы (Cl , ROO^\bullet и др.) направлена преимущественно на атом углерода $CHCl$ -группы. Поэтому, ROO^\bullet хлорэтиленов имеет одинаковый концевой фрагмент $-CCl_2OO^\bullet$.

На основе полученных экспериментальных данных предложен механизм окисления хлорэтиленов в котором цепи ведут хлорсодержащие ROO^\bullet : $CHCl_2CCl_2OO^\bullet$ (ТХЭ), $C_2Cl_5OO^\bullet$ (ТТЭ) и атомы Cl





где R = CHCl_2 - (ТХЭ) или CCl_3 - (ТТЭ); М - ТХЭ или ТТЭ; Д-диоксетан.
 Получены выражения для скорости расходования хлорэтилена, O_2 и накопления продуктов окисления.

3.2. Соокисление три- и тетрахлорэтиленов с алканами и кислородсодержащими соединениями

Установлено, что малые добавки ($< 10^{-2}$ моль/л) органических соединений (n-алканы, циклические углеводороды и их кислородпроизводные, алкилбензолы и др.) резко тормозят скорость окисления ТХЭ и ТТЭ. Предложен метод определения константы скорости реакции отрыва атома Н от С-Н-связей хлорсодержащими ROO^* (аналог метода ингибированного окисления). Установлена близкая реакционная способность вторичных С-Н-связей n-алканов и ЦГ в реакции с этими радикалами (табл.9). Δ -Хлорсодержащие ROO^* в реакции отрыва атома Н в 10^5 раз активнее $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}^*$ и на порядок менее активны, чем $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2^*$.

Реакционная способность ЦГ и его кислородпроизводных по отношению к хлорсодержащим ROO^* увеличивается в ряду: ЦГ < ЦОН < 1,4-диоксан < ЦОЛ (табл.10).

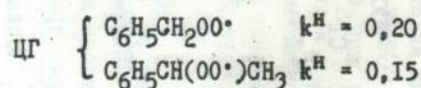
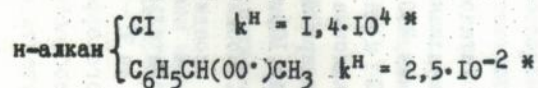
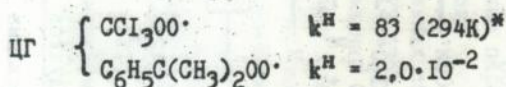
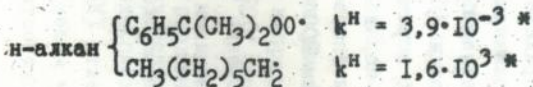
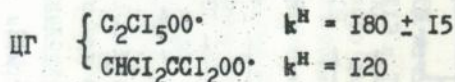
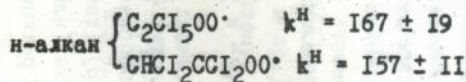
3.3. Соокисление три- и тетрахлорэтиленов с алкилароматическими соединениями

Доказательством участия С-Н-связей в реакции с хлорсодержащими ROO^* (а не π -комплексобразование) является наличие кинетического изотопного эффекта (КИЭ) (табл.11). Величина КИЭ антибатна реакционной способности молекулы (или симбатна потенциалу ионизации молекулы).

Константы скорости реакции хлорсодержащих ROO^* с алкилароматичес-

Константы скорости реакции $C_2Cl_5^{00}$ и $CHCl_2CCl_2^{00}$ с н-алканами, л/(моль·с), 348K Таблица 9

ROO [•] \ н-алкан	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$	$C_{11}H_{24}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{20}H_{42}$	
$C_2Cl_5^{00}$	$10^{-3}k$	2,30	2,48	3,11	3,23	3,81	3,39	4,06	5,55
	$10^{-2}k^H$	1,9	1,6	1,95	1,5	1,9	1,4	1,45	1,55
$CHCl_2CCl_2^{00}$	$10^{-3}k$	1,78	2,22	2,54	2,95	2,83	3,33	5,18	5,83
	$10^{-2}k^H$	1,5	1,6	1,6	1,65	1,4	1,4	1,85	1,6



* - литературные данные

Таблица IО

Константы скорости реакции отрыва атома Н от ЦГ и его кислород-производных хлорсодержащими RОО[•], л/(моль·с), 348К

Соединение	C ₂ Cl ₅ O [•]		CHCl ₂ CCl ₂ O [•]	
	k	k ^H	k	k ^H
ЦГ	2,2 · 10 ³	180	1,4 · 10 ³	120
ЦОН	710	180	550	140
I, 4-Диексан	2,0 · 10 ³	250	1,8 · 10 ³	230
ЦОЛ	2,6 · 10 ³	2,6 · 10 ³	1,0 · 10 ³	1,0 · 10 ³

Таблица II

Константы скорости CHCl₂CCl₂O[•] с органическими соединениями и величины КИЭ, 348К

RH(Д)	k _{H(Д)} , л/(моль·с)	k _H /k _Д	I _H [#] , эВ
ц-C ₆ H ₁₂	1,4 · 10 ³	2,2 ± 0,2	9,88
ц-C ₆ H ₁₂	6,3 · 10 ²		
C ₆ H ₅ CH ₃	2,1 · 10 ²	1,8 ± 0,1	8,82
C ₆ H ₅ CD ₃	1,2 · 10 ²		
C ₆ (CH ₃) ₆	1,1 · 10 ⁴	1,3 ± 0,1	7,85
C ₆ (CD ₃) ₆	8,6 · 10 ³		

х - литературные данные

кими соединениями приведены в табл. I2. По активности к метилбензолам α-хлорсодержащие RОО[•] близки к C₆H₅C(0)O[•] и значительно превосходят C₆H₅C(CH₃)₂O[•]. Получены уравнения (348К):

$$C_6H_5C(0)O^{\bullet} \lg k^H = (17,5 \pm 4,8) + (-1,8 \pm 0,6) \cdot I, R = 0,910$$

$$C_2Cl_5O^{\bullet} \lg k^H = (10,05 \pm 0,71) + (-0,93 \pm 0,09) \cdot I, R = 0,983$$

$$CHCl_2CCl_2O^{\bullet} \lg k^H = (9,93 \pm 0,98) + (-0,93 \pm 0,12) \cdot I, R = 0,969$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2O^{\bullet} \lg k^H = (5,77 \pm 0,64) + (-0,75 \pm 0,20) \cdot I, R = 0,885$$

Как видно из табл. I2, наблюдается антибатная зависимость между величинами k^H и потенциалами ионизации молекул одного ряда.



ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Константы скорости хлорсодержащих ROO^\bullet с алкилароматическими углеводородами, л/(моль·с), 348K

Соединение	$C_2Cl_5OO^\bullet$		$CHCl_2CCl_2OO^\bullet$		I, эВ
	k	k ^H	k	k ^H	
$C_6H_5CH_3$	260	87	210	70	8,82
$1,2-(CH_3)_2C_6H_4$	710	120	520	85	8,52
$1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3$	$2,1 \cdot 10^3$	230	$1,2 \cdot 10^3$	130	8,40
$1,2,4,5-(CH_3)_4C_6H_2$	$4,1 \cdot 10^3$	340	$2,6 \cdot 10^3$	220	8,05
$(CH_3)_5CH$	$8,8 \cdot 10^3$	580	$6,3 \cdot 10^3$	420	7,92
$(CH_3)_6C$	$1,2 \cdot 10^4$	680	$1,1 \cdot 10^4$	610	7,85
$C_6H_5C_2H_5$	820	410	730	370	8,76
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	$1,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	970	970	8,69
Флуорен	$5,9 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$	7,89
Аценафтен	$4,5 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	7,73
$C_6H_5C(CH_3)_3$	270	30	240	27	8,68
$p-O_2NC_6H_4C_2H_5$			230	115	
$p-CH_3C(O)C_6H_4C_2H_5$			620	310	
$p-C_2H_5C_6H_4C_2H_5$			$1,66 \cdot 10^3$	415	

4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕРОКСИРАДИКАЛОВ С ПЕРВНОСОМ АТОМА ВОДОРОДА

4.1. Кинетические параметры реакции изомеризации пероксирадикалов при окислении и соокислении органических веществ

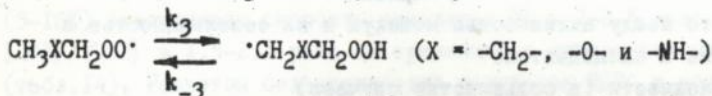
Определены константы скорости РИ ROO^\bullet с Н-переносом, образующиеся при окислении $[(CH_3)_2CH]_2CO$ и $(C_6H_5CH_2)_2O$ (348K): $2,7$ и $1,2 \cdot 10^3$ с⁻¹ соответственно.

Получены уравнения для скорости радикально-цепного окисления бинарной смеси, компоненты которой дают изомеризующиеся с Н-переносом радикалы ROO^\bullet . Предложены методы определения констант скоростей реакций в таких системах. Для бинарной смеси $C_6H_5CH(CH_3)_2 + (C_6H_5CH_2)_2O$ проведена оценка констант скоростей реакций продолжения и обрыва цепи.

4.2. Расчет кинетических и термодинамических параметров реакции изомеризации первичных пероксирадикалов с Н-переносом

На основе расчетов (методами квантовой химии и статистической

термодинамики) кинетических и термодинамических параметров РИ первичных $\text{R}\text{O}\text{O}^\bullet$ с Н-переносом (табл. I3)



показано, что вероятность протекания такой реакции увеличивается в ряду: $-\text{CH}_2- < -\text{O}- < -\text{NH}-$.

Таблица I3

Кинетические и термодинамические параметры РИ первичных $\text{R}\text{O}\text{O}^\bullet$, 298К

Кинетические и термодинамические параметры реакции	- X -		
	-CH ₂ -	-O-	-NH-
$10^{-11} A_3, \text{с}^{-1}$	2,7	2,8	4,3
$k_3, \text{с}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	5,0	83,6
$k_3(348\text{K}), \text{с}^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	280	$2,2 \cdot 10^3$
$k_{-3}, \text{с}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^4$	35,7	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$\Delta G^\ddagger, \text{кДж/моль}$	96,0	71,5	64,5
$\Delta H^\ddagger, \text{кДж/моль}$	85,8	61,3	55,4
$-\Delta S^\ddagger, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	34,3	34,2	30,5
K	$2,5 \cdot 10^{-8}$	0,14	$6,6 \cdot 10^3$
$\Delta G^0, \text{кДж/моль}$	43,4	4,9	-21,8
$\Delta H^0, \text{кДж/моль}$	48,1	9,2	-16,7
$\Delta S^0, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	15,9	14,3	17,2

5. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ, СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАДИКАЛОВ И МОЛЕКУЛ В РЕАКЦИИ ОТРЫВА АТОМА ВОДОРОДА ОТ С-Н-СВЯЗЕЙ

На основе полученных в этой работе и имеющихся в литературе величин констант скоростей реакции отрыва атома Н (348К) от С-Н-связей углеводородов и их кислород-, азот- и хлорпроизводных различными радикалами и атомами рассчитаны селективности (ξ) участвующих в этой реакции частиц. Установлено, что между активностью радикалов и их селективностью в реакции отрыва атома Н наблюдаются только антибатные зависимости (348К):

1) селективность радикалов в реакции с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и ЦГ

$$\lg \xi = (1,50 \pm 0,10) - (0,301 \pm 0,062) \lg k_{\text{ЦГ}}^{\text{H}}, R = 0,877$$

2) селективность радикалов в реакции с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и I,4-диоксаном

$$\lg \xi = (1,22 \pm 0,07) - (0,251 \pm 0,045) \lg k_{\text{I,4-диоксан}}^{\text{H}}, R = 0,943$$

3) селективность радикалов в реакции с $C_6H_5CH(CH_3)_2$ и ЦОН

$$lgS = (1,59 \pm 0,10) - (0,295 \pm 0,051)lgk_{кумол}^H, R = 0,921$$

Установлено, что между активностью молекул и их селективностью в реакции отрыва атома Н наблюдаются:

антибатные зависимости (в большинстве случаев)

1) селективность молекул (н-алкан, ЦГ, 1,4-диоксан, ЦОН, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5CH(CH_3)_2$ и пиперидин) в реакции с $C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet$ и $CHCl_2CCl_2OO^\bullet$

$$lgS = (2,55 \pm 0,12) - (0,194 \pm 0,024)lgk_{C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet}^H, R = 0,961$$

2) селективность молекул (1,4-диоксан, $C_6H_5CH(CH_3)_2$ и пиперидин) в реакции с $o-CH_3C_6H_4CH_2OO^\bullet$ и $C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet$

$$lgS = (0,884 \pm 0,032) - (0,194 \pm 0,024)lgk_{C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet}^H, R = 0,993$$

и симбатные зависимости

1) селективность молекул ($C_6H_5CH_3$, $C_6H_5C_2H_5$ и $C_6H_5CH(CH_3)_2$) в реакции с $C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet$ и $C_2Cl_5OO^\bullet$

$$lgS = (2,88 \pm 0,05) + (0,335 \pm 0,120)lgk_{C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet}^H, R = 0,942$$

2) селективность молекул ($C_6H_5CH_3$, $C_6H_5C_2H_5$, $C_6H_5CH(CH_3)_2$, $C_6H_5CH_2Cl$, пиперидин и C_6H_5CHO) в реакции с $C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet$ и $(CH_3)_3COO^\bullet$

$$lgS = (0,208 \pm 0,028) + (0,210 \pm 0,024)lgk_{C_6H_5C(CH_3)_2OO^\bullet}^H, R = 0,974$$

Значения селективностей радикалов и молекул можно использовать для поиска рациональных способов управления скоростью и селективностью процессов окисления смесей органических веществ и отдельных компонентов в них.

6. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

Промышленный процесс жидкофазного окисления ЦГ в смесь ЦОЖ + ЦОН требует дальнейших исследований направленных на повышение скорости, селективности, конверсии и решения ряда экологических задач. Недостатками реализованного процесса являются: невысокая селективность (75-80%) и конверсия (4-5%).

6.1. Соокисление циклогексана с органическими соединениями

Одним из способов интенсификации процесса окисления ЦГ является соокисление его, с органическими соединениями, которые дают более активные ROO^\bullet в реакции отрыва атома Н от С-Н-связей, чем циклогексидпероксирадикал.

Установлено, что окисление ЦГ в присутствии $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5C_2H_5$,

$C_6H_5CH(CH_3)_2$, ЦОЛ и ЦОН не приводит к увеличению скорости окисления ЦГ в бинарных смесях с этими соединениями. Показано, что добавки ТХ (5-10%) увеличивает скорость окисления ЦГ в 2-2,5 раза и отношение $[ЦОЛ]/[ЦОН]$ в 1,5-2,5 раза по сравнению с окислением чистого ЦГ (табл. I4). Расчет селективностей радикалов $ROO\cdot$ и молекул ТХЭ и Ц в окисляющейся бинарной смеси (ТХЭ + ЦГ) установлено, что этот эффект обусловлен высокой селективностью обеих молекул, а также циклогексилпероксирадикала в реакции продолжения цепи (табл. I5).

Таблица I4

Выход ЦОЛ, ЦОН и циклогексилгидропероксида (ГПЦГ) при окислении ЦГ и смеси ЦГ + ТХЭ в зависимости от времени, $P_{O_2} = 0,7 \text{ МПа}$, 373К

[ЦГ], об%	Продукты	τ , мин					
		30	60	120	180	240	300
		$\cdot 10^2$, моль/л					
100	ГПЦГ	-	-	-	-	-	следи
	ЦОЛ	-	-	-	-	-	следи
	ЦОН	-	-	-	-	-	следи
	ЦОЛ/ЦОН	-	-	-	-	-	-
100*	ГПЦГ	0,32	0,34	0,36	0,36	0,30	-
	ЦОЛ	0,04	0,08	0,19	0,26	0,38	-
	ЦОН	0,08	0,18	0,53	1,00	1,59	-
	ЦОЛ/ЦОН	0,50	0,44	0,36	0,26	0,24	-
95	ГПЦГ	-	-	0,20	0,46	0,32	0,14
	ЦОЛ	-	-	следи	0,20	0,40	0,50
	ЦОН	-	-	следи	0,05	0,11	0,16
	ЦОЛ/ЦОН	-	-	-	4,0	3,6	3,1
95**	ГПЦГ	0,80	0,84	0,84	0,70	0,50	0,38
	ЦОЛ	1,52	1,93	2,44	2,93	3,36	3,71
	ЦОН	0,50	0,60	0,90	1,27	1,60	1,72
	ЦОЛ/ЦОН	3,0	3,2	2,7	2,3	2,1	2,2

* - [АИБН] = $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

** - [АИБН] = 0,01 моль/л

Таблица 15

Селективности $R_{OO^{\bullet}}$ и молекул в реакции продолжения (S) и обрыва (S_t) цепи при соокислении органических соединений (R_IH) с ЦГ (R_2H), 348K

№	R_IH	$S(R_{I00^{\bullet}})$	$S(R_{200^{\bullet}})$	$S(R_IH)$	$S(R_2H)$	$S_t(R_{I00^{\bullet}})$	$S_t(R_{200^{\bullet}})$
1.	C_2Cl_3H	2,2	197	46	$4,1 \cdot 10^3$	3,7	4,0
2.	$C_6H_5CH_3$	3,9	1,5	17,9	6,9	8,3	5,3
3.	$C_6H_5C_2H_5$	17	31	2,9	5,2	1,7	8,1
4.	ЦОЛ	105	62	3,3	1,9	2,4	2,5
5.	ЦОН	7,8	4,5	1,4	1,3	1,6	1,6
6.	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	88	134	2,8	1,8	26	3,1

Селективность молекулы в реакции с двумя радикалами $R_{I00^{\bullet}}$ и $R_{200^{\bullet}}$ равна:

$$S = k_{I1}^H / k_{I2}^H \quad \text{при} \quad k_{I1}^H > k_{I2}^H$$

Селективность радикала (например $R_{I00^{\bullet}}$) в реакции с двумя молекулами (R_IH) и (R_2H) равна:

$$S = k_{II1}^H / k_{II2}^H \quad \text{при} \quad k_{II1}^H > k_{II2}^H$$

Селективность радикала ($R_{I00^{\bullet}}$ или $R_{200^{\bullet}}$) в реакции с двумя радикалами равна:

$$S_t(R_{I00^{\bullet}}) = k_{tII1} / k_{tII2} \quad \text{при} \quad k_{tII1} > k_{tII2}; \quad S_t(R_{200^{\bullet}}) = k_{t22} / k_{t2I} \quad \text{при} \quad k_{t22} > k_{t2I}$$

6.2. Катализируемое окисление циклогексана в присутствии органических кислот

Способ интенсификации процесса окисления ЦГ добавками ТХЗ для реализации в промышленности имеет ряд технических и экологических проблем. Поэтому, целесообразно разработать более приемлемый способ, имеющий выход в практику.

Исследовано катализируемое соединениями металлов переменной валентности (Co, Ce, Cr и др.) жидкофазное окисление ЦГ в присутствии CH_3COOH (УК), как побочного продукта реакции. Наиболее активными катализаторами из всех изученных, в том числе и в присутствии УК, оказались соединения Co. Наибольший эффект от присутствия УК достигается при $\text{УК} = 0,35-0,44$ моль/л ($\leq 2,506\%$). В присутствии катализатора и УК увеличивается выход ЦОЛ и ЦОН, а ГПЦГ - падает. Неизменность качественного состава продуктов каталитического окисления ЦГ, параллельность их образования, близость отношения $[\text{ЦОЛ}]/[\text{ЦОН}]$ в присутствии УК и без нее указывает на то, что интенсификация процесса обусловлена ростом скорости иницирования за счет гомолиза ГПЦГ.

Изучено действие катализаторов и CH_3COOH на распад ГПЦГ. Определены константы равновесия и константы скорости распада двойных и тройных комплексов в системе ГПЦГ + катализатор + УК (табл. I6).

Таблица I6

Константы равновесия (K и K') и константы скорости распада комплексов (k и k') в системе (ГПЦГ + CoSt_2) и (ГПЦГ + УК + CoSt_2), $[\text{CoSt}_2] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{УК}] = 0,44$ моль/л

T, K	K, л/моль	K', л/моль	k, с ⁻¹	k', л/(моль·с)
328	12,8	10,0	0,12	0,91
338	14,0	8,0	0,60	2,3
348	13,3	6,7	2,5	9,1

Температурные зависимости эффективных констант скорости распада ГПЦГ имеют вид:

I) в системе ГПЦГ + CoSt_2

$$k_p = 10^{9,0 \pm 0,1} \exp[-(78,9 \pm 0,4)/RT] \text{ с}^{-1},$$

$$k_p(348\text{K}) = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

Таблица 17

Селективность (S) и конверсия (K) процесса окисления ЦГ в присутствии катализаторов (Кт) и УК, [АИБН] = 0,01 моль/л, 1,3 МПа, 418 К, τ = 20 мин

Катализатор	[УК], об%	10^4 [Кт] моль/л	ЦОЛ	ЦОН · 10 моль/л	ГЩГ	$\frac{[ЦОЛ]}{[ЦОН]}$	S	K
							%	
$CoSt_2^*$	-	5,0	0,53	0,28	0,26	1,9	90,2	1,3
$CoSt_2^*$	2,0	5,0	1,80	0,98	0,08	1,8	89,7	3,5
$CoSt_2$	-	1,0	0,77	0,60	0,45	1,3	85,2	2,3
$CoSt_2$	2,5	1,0	3,00	2,00	0,04	1,5	85,3	6,5
$CoSt_2/$ $CeSt_3$	-	1,0/1,0	0,75	0,48	0,64	1,6	85,3	2,4
$CoSt_2/$ $CeSt_3$	2,5	1,0/1,0	3,02	1,95	0,20	1,5	86,7	6,6
$CoSt_2/$ $CrO_3 \cdot 2Py^{**}$	-	1,0/5,0	1,67	1,27	0,46	1,3	86,5	4,3
$CoSt_2/$ $CrO_3 \cdot 2Py$	2,5	1,0/5,0	3,37	2,09	0,08	1,6	87,1	7,1

* - 403К; ** - молекула пиридина

2) в системе ГЩГ + CoSt₂ + УК

$$k_p = 10^{6,1 \pm 0,1} \exp[-(56,2 \pm 0,2)/RT] \text{ с}^{-1},$$

$$k_p(348\text{K}) = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

Таким образом, катализированный процесс окисления ЦГ можно интенсифицировать путем введения небольших добавок CH₃COOH ($\leq 2,506\%$).

Лучшие результаты по селективности образования целевых продуктов (ЦОЛ + ЦОН) и конверсии ЦГ в условиях близких к промышленным приведены в табл.17. Эти результаты позволяют рекомендовать способ для внедрения в практику, так как селективность процесса увеличивается до 85-87% (конверсия ЦГ 6,5-7,1%).

ВЫВОДЫ

1. Предложены новые способы управления скоростью и селективностью окислительных превращений углеводородов и их кислород-, азот- и хлорпроизводных на основе установления количественных зависимостей между реакционной способностью, селективностью и структурой пероксирадикалов (R[•]OO[•]) и молекул в моно- и бимолекулярных реакциях отрыва атома Н от С-Н-связей органических соединений. Разработан ряд новых экспериментальных и полумпирических методов определения кинетических и термодинамических параметров моно- и бимолекулярных реакций отрыва атома Н от С-Н-связей радикалами R[•]OO[•].

2. Исследованы кинетические закономерности окисления и соокисления бинарных смесей с углеводородами и их производными. Предложен метод (метод МД) определения константы скорости перекрестной реакции отрыва атома Н радикалом R₁OO[•] от органического соединения (R₂H), основанный на измерении расхождения R₂H и скорости окисления системы R₁H + R₂H ([R₁H] \gg [R₂H]). Методами соокисления, ингибированного окисления и методом МД определены перекрестные константы скорости реакции (> 200) радикалов R[•]OO[•] с органическими соединениями.

3. Теоретически обоснована и экспериментально доказана определяющая роль стереоэлектронного эффекта в реакции отрыва атома Н от α -С-Н-связи по отношению к атому азота в азотсодержащих соединениях. Установлено, что протонирование неподеленной пары электронов на атоме азота, присутствие N-электроноакцепторных заместителей или жесткость структуры молекулы (например уротропин) приводит к значительному падению активности α -С-Н-связи в реакции с R[•]OO[•]. Предложен кинетичес-

кий метод определения константы равновесия процесса комплексообразования амин + кислота в углеводородных растворителях. Определены константы равновесия комплексообразования для ряда циклических аминов с CH_3COOH и CCl_3COOH .

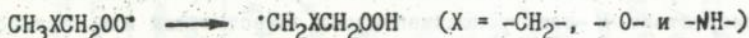
Установлено, что для кислород- и азотпроизводных циклогексана (1,4-диоксан, *N*-бензоилпиперидин, морфолин и *N*-гексилпиперидин) наблюдается: антибатная зависимость между константой скорости реакции отрыва атома Н радикалом $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}^\bullet$ и химическим сдвигом протона разрываемой С-Н-связи; симбатная зависимость между константой скорости реакции отрыва атома Н кумилпероксирадикалом и плотностью электронов на $1s$ - орбитали атома Н.

4. По теории переходного состояния рассчитаны предэкспоненты реакции отрыва атома Н от С-Н-связей алкилароматических углеводородов радикалами ROO^\bullet , которые лежат в диапазоне $(0,3 - 7,9) \cdot 10^6$ л/(моль·с). С использованием эмпирической зависимости между энергией активации и прочностью разрываемой С-Н-связи рассчитаны значения констант скоростей для этой реакции. Показано, что для 15 рассчитанных реакций из 30 (эксперимент) значения констант скоростей реакций отличаются не более чем в 3 раза и для 27 рассчитанных значений - не более чем в 5 раз.

Установлено, что на реакционную способность α -замещенных толуола в реакции с ROO^\bullet значительное влияние оказывает - полярный, стерический и стереоэлектронный эффекты. Получены уравнения зависимости константы скорости реакции от полярных и стерических параметров α -заместителей в толуоле.

5. Получены уравнения для скорости радикально-цепного окисления бинарной смеси органических веществ, образующих при окислении ROO^\bullet способные изомеризоваться с переносом атома Н (с Н-переносом). Предложены методы определения констант скоростей реакций для таких систем. Для бинарной смеси $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$ проведена оценка констант скоростей реакций продолжения и обрыва цепи. Определены константы скорости реакции изомеризации ROO^\bullet с Н-переносом, образующиеся при окислении $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CO}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$.

На основе расчетов кинетических и термодинамических параметров (методами квантовой химии и статистической термодинамики) реакции изомеризации первичных ROO^\bullet с Н - переносом:



показано, что вероятность протекания такой реакции увеличивается в ряду: $-\text{CH}_2- < -\text{O}- < -\text{NH}-$.

6. Исследованы кинетические закономерности начальных стадий жидкофазного инициированного (АИБН) окисления трихлорэтилена (ТХЭ) и тетрахлорэтилена (ТТЭ) (303-358К). Установлено, что их окисление протекает по радикально-цепному механизму с длинными цепями. Определены кинетические параметры окисления хлорэтиленов: $k_2/k_6^{1/2}$, $lg(A_2/A_6^{1/2})$, $V_2 - V_6/2$ и k_2 . Доказано, что основные продукты окисления ТХЭ и ТТЭ-эпоксиды (ЭП) и хлорангидриды хлоруксусных кислот (ХА) образуются параллельно в стадии продолжения цепи в отношении 3:1, которое не зависит от pO_2 , [хлорэтилен] и V_2 . Показано, что ЭП образуются молекулярным и радикальным путями (в отношении 2:1), а ХА - радикальным путем. Установлено, что хемилуминесценция при окислении ТХЭ и ТТЭ возникает в стадии продолжения цепи в результате распада пероксидов (диоксетанов) с константами скорости (348К): $(1,0 - 2,2) \cdot 10^{-2}$ и $(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Предложен механизм окисления хлорэтиленов, в котором цепи ведут α -хлорсодержащие ROO^\bullet : $CHCl_2CCl_2OO^\bullet$ (ТХЭ), $C_2Cl_5OO^\bullet$ (ТТЭ) и атомы хлора.

7. Показано, что малые добавки ($< 10^{-2}$ моль/л) органических соединений (n-алканы, циклические углеводороды и их кислородпроизводные, алкилбензолы и др.) резко тормозят скорость окисления ТХЭ и ТТЭ. Предложен метод определения константы скорости реакции отрыва атома Н от С-Н-связей α -хлорсодержащими ROO^\bullet . Показана близкая реакционная способность вторичных С-Н-связей n-алканов и α -С₆H₁₂ в реакции с этими радикалами. Установлено, что по активности в реакции отрыва атома Н от С-Н-связей органических веществ α -хлорсодержащие ROO^\bullet близки к радикалу $C_6H_5C(O)OO^\bullet$. Обнаружена антибатная зависимость между константами скорости реакции хлорсодержащих ROO^\bullet с полиметилбензолами и потенциалами ионизации молекул. Установлено, что величина кинетического изотопного эффекта для реакции $CHCl_2CCl_2OO^\bullet$ с α -С₆H₁₂/ α -С₆D₁₂, С₆H₅СН₃/С₆H₅СД₃ и С₆(СН₃)₆/С₆(СД₃)₆ антибатна реакционной способности молекулы.

8. Рассчитаны величины селективностей радикалов в реакции с двумя молекулами углеводородов и их кислород-, азот- и хлорпроизводных, а также селективности этих молекул в реакции с двумя радикалами. Показано, что между активностью радикалов и их селективностью в реакции отрыва атома Н от С-Н-связей наблюдаются только антибатные зависимости. Получены уравнения, связывающие селективность радикалов с их константами скорости в реакции с молекулами. Установлено, что между активностью молекул и их селективностью в этой же реакции наблюдаются

как антибатные, так и симбатные зависимости. Получены уравнения, связывающие селективность молекул и константы скорости реакции радикала ROO^\bullet с этими молекулами.

9. Установлено, что окисление ЦГ в присутствии $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5C_2H_5$, $C_6H_5CH(CH_3)_2$, циклогексанола (ЦОЛ) и циклогексанона (ЦОН) не приводит к увеличению скорости окисления ЦГ в бинарных смесях с этими соединениями. Показано, что добавки ТХЭ (5 - 10%) увеличивают скорость окисления ЦГ в 2-2,5 раза и отношение $[ЦОЛ]/[ЦОН]$ в 1,5-2,5 раза по сравнению с окислением индивидуального ЦГ. Определением селективностей радикалов ROO^\bullet и молекул ТХЭ и ЦГ в окисляющейся бинарной смеси (ТХЭ + ЦГ) показано, что этот эффект обусловлен высокой селективностью обоих молекул, а также циклогексилпероксирадикала в реакции продолжения цепи.

10. На основе исследования катализированного соединениями металлов переменной валентности (Co, Ce, Cr) жидкофазного окисления ЦГ в присутствии CH_3COOH ($\leq 2,506\%$) предложен способ интенсификации его окисления. Селективность процесса (по ЦОЛ + ЦОН) увеличивается до 85-87%, а конверсия ЦГ до 6,5-7,1% (в промышленности: селективность - 75-80% и конверсия - 4-5%). Установлено, что этот эффект обусловлен увеличением скорости реакции вырожденного разветвления цепи за счет образования и быстрого распада комплексов между циклогексилгидропероксидом, катализатором и CH_3COOH . Определены константы скорости распада таких комплексов в среде ЦГ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Совместное окисление циклогексана и некоторых органических соединений/ Кучер Р.В., Тимохин В.И., Кравчук Н.А., Покуца А.П., Флунт Р.И., Луцык Д.С.// Нефтехимия, 1987, т.27, №5.- с.661 - 668.
2. Тимохин В.И., Опейда И.А., Кучер Р.В. Сопряженное окисление алкилароматических углеводородов// Нефтехимия, 1977, т.17, №4.- с.555-558.
3. Тимохин В.И., Кравчук Н.А. Определение элементарных констант скоростей реакций окисления некоторых органических соединений// Деп. ВИНТИ №1537-85.- 13с.
4. Соокисление органических соединений с триэтилфосфатом/ Кучер Р.В., Кравчук Н.А., Тимохин В.И., Романов В.А.// Укр.хим.ж, 1986, т.52, №10.- с.1093-1095.
5. Oxidation of alkylaromatic compounds and their reactivities/ Opeida I.A., Kucher R.V., Timokhin V.I., Shendrik A.N., Matvienko A.G., Kaloerova V.G.// Oxid. Commun., 1983, v.5, NI-2.- p. 61-73.

6. Тимохин В.И., Опейда И.А. Совместное окисление алкилароматических углеводородов// Деп.ВИНИТИ №4527-76.- 12с.
7. Совместное окисление алкилароматических углеводородов с дибензиловым эфиром/ Кучер Р.В., Кравчук Н.А., Тимохин В.И., Берлин А.А., Романов В.А.// Нефтехимия, 1986, т.26, №5.- с. 679 - 684.
8. Соокисление хлоралкенов, алкилароматических и кислородсодержащих соединений с циклогексаном/ Кучер Р.В., Тимохин В.И., Кравчук Н.А., Покуца А.П., Флянт Р.И., Луцки Д.С.// Укр.хим.ж., 1989, т.55, №4.- с. 412 - 416.
9. Кинетические особенности процессов жидкофазного радикально-цепного окисления ароматических кетонов/ Романцевич А.М., Симонов М.А., Тимохин В.И., Опейда И.А.// Укр.хим.ж., 1989, т.55, №2.- с.184-190.
10. Определение константы скорости реакции пероксирадикала с органическими соединениями/ Опейда И.А., Тимохин В.И., Симонов М.А., Романцевич А.М.//Кинет. и катал., 1983, т.24, №6.- с.1499-1503.
11. Соокисление кумола и этилбензола с адамантаном/ Тимохин В.И., Симонов М.А., Романцевич А.М., Опейда И.А.// Нефтехимия, 1984, т.24, №3.- с. 411 - 414.
12. Действие малых добавок органических соединений в реакциях жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов/ Опейда И.А., Тимохин В.И., Симонов М.А., Романцевич А.М., Мироненко Н.И.// Изв.хим. Бълг. АН, 1985, т.18, №4.- с. 566-569.
13. Опейда И.А., Тимохин В.И. О стерических факторах в реакциях молекул алкилбензолов с перекисными радикалами// Укр.хим.ж., 1978, т.44, №2.- с. 187 - 190.
14. Соокисление кумола и сложных эфиров/ Опейда И.А., Тимохин В.И., Носирева О.В., Калоева В.Г., Матвиенко А.Г.// Нефтехимия, 1981, т.21, №1.- с. 110 - 113.
15. Реакционная способность альдегидов и их пероксирадикалов в реакциях отрыва атома водорода/ Опейда И.А., Тимохин В.И., Симонов М.А., Романцевич А.М.// Деп.ВИНИТИ №2356-83.- 36с.
16. Связь структуры с реакционной способностью ацилпероксирадикалов и альдегидов в реакциях жидкофазного окисления/ Опейда И.А., Кучер Р.В., Тимохин В.И., Симонов М.А., Романцевич А.М.// В сб. "Структура органических соединений и механизмы реакций".- Киев: Наукова думка, 1986.- с. 82 - 100.
17. Кучер Р.В., Тимохин В.И., Кравчук Н.А. Реакционная способность производных циклогексана по отношению к пероксирадикалам// Докл. АН СССР, 1987, т.294, №6.- с. 1411 - 1412.

18. Стереозлектронный эффект в реакции пероксирадикалов с кислород- и азотсодержащими гетероциклами/ Кучер Р.В., Тимохин В.И., Кравчук Н.А., Луцк Д.С., Сороковский А.М.// Докл. АН УССР. Сер. Б, 1987, №6.- с. 42 - 44.
19. Протонирование и реакционная способность N-гетероциклов в реакции с пероксирадикалами/ Кучер Р.В., Тимохин В.И., Кравчук Н.А., Луцк Д.С., Сороковский А.М.// Докл. АН СССР, 1987, т.297, №6.- с. 1418 - 1421.
20. Кучер Р.В., Тимохин В.И., Кравчук Н.А. Кинетический метод определения константы равновесия образования комплексов амин + кислота в среде изопропилбензола// Докл. АН СССР, 1988, т.303, №1.-с.134-136.
21. Кинетические закономерности жидкофазного окисления тетраметилмочевины/ Кучер Р.В., Кравчук Н.А., Тимохин В.И., Сурина Н.Я.// Укр.хим.ж., 1990, т.56, №8.- с. 871-874.
22. Химические сдвиги протонов и реакционная способность органических соединений в реакции с пероксирадикалами/ Кучер Р.В., Тимохин В.И., Кравчук Н.А., Сороковский А.М., Луцк Д.С., Матвиенко А.Г.// Докл. АН СССР, 1987, т.295, №2.- с. 413 - 415.
23. Опейда И.А., Тимохин В.И., Шендрик А.Н. О роли стерических факторов и среды в реакциях перекисных радикалов с молекулами α -замещенных толуола// В сб. "Окисление органических соединений в жидкой фазе".- Л., 1978, №4.- с.8-13.
24. Кинетика и механизм жидкофазного окисления хлористого бензила/ Опейда И.А., Шендрик А.Н., Тимохин В.И., Дубина В.Н.// Укр.хим.ж., 1978, т.44, №12.- с. 1329-1333.
25. Шендрик А.Н., Тимохин В.И., Опейда И.А. Соокисление кумола с хлористым бензилом// Кинет. и катал., 1979, т.20, №6.- с.1565-1567.
26. Тимохин В.И., Опейда И.А. Расчет предэкспонентов и стерических факторов реакций продолжения цепи// Деп.ВИНИТИ №4522-76.- 16с.
27. Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Тимохин В.И. Об особенностях строения переходного состояния в реакциях отрыва атома водорода пероксирадикалами// Докл. АН УССР. Сер. Б, 1974, №10.- с. 910-912.
28. Кучер Р.В., Тимохин В.И. Реакционная способность непредельных соединений в реакции с пероксирадикалами // Нефтехимия, 1986, т.26, №6.- с. 736-744.
29. Жидкофазное окисление тетрахлорэтилена/ Тимохин В.И., Шевчук И.П., Флянт Р.И., Лысяк В.М.// Деп.ВИНИТИ №626-В86.- 18с.
30. Кучер Р.В., Флянт Р.И., Тимохин В.И. Кинетические закономерности

- жидкофазного окисления три- и тетрахлорэтиленов// Кинет. и катал., 1987, т.28, №4.- с. 979-981.
31. Механизм жидкофазного окисления трихлорэтилена/ Кучер Р.В., Флэнт Р.И., Паздерский В.А., Тимохин В.И., Шевчук И.П., Макогон О.И., Берлин А.А.// Докл. АН СССР, 1989, т.309, №4.- с. 875-879.
32. Совместное окисление циклогексана с трихлорэтиленом/ Кучер Р.В., Тимохин В.И., Покуца А.П., Флэнт Р.И.// Нефтехимия, 1988, т.28, №5.- с. 701-706.
33. Жидкофазное окисление циклогексана в присутствии добавок трихлорэтилена/*Кучер Р.В., Тимохин В.И., Покуца А.П., Флэнт Р.И., Супрун В.Я.// Укр.хим.ж., 1989, т.55, №3.- с. 275-279.
34. Кучер Р.В., Тимохин В.И., Флэнт Р.И. Реакционная способность n-парафина в реакции с хлорзамещенными пероксирадикалами// Докл. АН СССР, 1989, т.305, №1.- с. 134-137.
35. Реакционная способность хлорсодержащих пероксирадикалов в реакции с ароматическими соединениями/ Кучер Р.В., Флэнт Р.И., Тимохин В.И., Макогон О.И., Матвиенко А.Г.// Докл. АН СССР, 1990, т.310, №1.- с. 137-140.
36. Кучер Р.В., Опейда И.А., Тимохин В.И. Изомеризация пероксирадикалов в процессах жидкофазного окисления органических соединений.- В сб. "Межмолекулярные взаимодействия и механизмы органических реакций".- Киев: Наукова думка, 1983.- с. 42-75.
37. Опейда И.А., Тимохин В.И., Галат В.Ф. Изомеризация перекисного радикала диизопропилкетона// Теор. и эксперим. химия, 1978, т.14, №4.- с. 554-558.
38. Изомеризация пероксирадикалов - путь к синтезу полифункциональных гидропероксидов/ Кучер Р.В., Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Тимохин В.И., Кравчук Н.А., Заречная О.Н.// В сб. "Органические пероксиды и гомолитические реакции с их участием".- Волгоград, 1989.- с. 29-39.
39. Кучер Р.В., Тимохин В.И., Кравчук Н.А. Изомеризация пероксирадикалов и кинетические закономерности образования гидропероксидов в процессах жидкофазного окисления органических соединений// В сб. "Органические пероксиды и гомолитические реакции с их участием".- Волгоград, 1987.- с. 135-142.
40. Опейда И.А., Тимохин В.И. О приближении при анализе схемы реакций окисления с короткими цепями// Докл. АН УССР. Сер. Б, 1974, №9.- с. 815-817.

41. О перекрестных реакциях обрыва цепей перекисными радикалами алкилароматических углеводородов/ Кучер Р.В., Опейда И.А., Тимохин В.И., Дмитрук А.Ф.// Теор. и эксперим. химия, 1975, т. II, №5.- с. 591-596.
42. Покуца А.П., Тимохин В.И., Супрун В.Я. Газохроматографическое определение циклогексанола и циклогексанона в присутствии гидропероксида циклогексила// Ж.анал.химии, 1989, т.44, №3.-с.570-572.
43. Кучер Р.В., Покуца А.П., Тимохин В.И. О механизме каталитического окисления циклогексана в присутствии уксусной кислоты// Докл. АН СССР, 1990, т.310, №3.- с.642-645.
44. Тимохин В.И., Покуца А.П., Кравчук Н.А. Механизм ускоряющего действия уксусной кислоты при катализируемом окислении циклогексана// Нефтехимия, 1990, т.30, №4,- с. 471-475.
45. Катализируемый распад гидропероксида циклогексила в присутствии муравьиной и уксусной кислот/ Кучер Р.В., Покуца А.П., Тимохин В.И., Черняк Г.Б.// Докл. АН СССР, 1990, т.313, №2.-с.373-376.
46. Кучер Р.В., Покуца А.П., Тимохин В.И. Окисление циклогексана в присутствии уксусной кислоты катализируемое соединениями металлов переменной валентности// Кинет. и катал., 1990, т.31, №5.- с. 1141-1146.
47. Положительное решение по заявке № 4720040/23-04 (077654) от 19.12.89. Способ получения циклогексанола и циклогексанона // Кучер Р.В., Покуца А.П., Тимохин В.И., Правдивый И.Н., Дегтярев И.К., Шафран М.И.

ВТш

Подписано в печать 08.08.91. Формат бумаги 60 x 84 1/16. Бумага
типографская № 1. Печать офсетная. Объем издания в усл.печ. листах
1,86. Усл. краско-отт. 1,86. Тираж 100.

Зак. 882. Бесплатно.

УЭП УНИИПШ, г.Львов, Артема, 4

1158038

7В
АВ 30.303

Информация - БИБ