

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ІМ. Л. М. ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

ШЕНДРИК ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ

**КІНЕТИЧНІ МОДЕЛІ РІДИННО-ФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ
ЗА УЧАСТЮ КОРОТКОЖИВУЧИХ
МОЛЕКУЛЯРНИХ ІНТЕРМЕДІАТІВ**

02.00.04—фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

**ДИСЕРТАЦІЇ НА ЗДОБУТТЯ НАУКОВОГО
СТУПЕНЯ ДОКТОРА ХІМІЧНИХ НАУК**

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00754214 (N)

Аб 35, 322

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ

Ім. Л.М. ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

Шендрик Олександр Миколайович

КІНЕТИЧНІ МОДЕЛІ РІДИННО-ФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ
ЗА УЧАСТЬ КОРОТКОЖИВУЧИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ ІНТЕРМЕДІАТІВ

02.00.04 - фізична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора хімічних наук

Донецьк - 1996

Дисертація в рукописі

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії
ім.Л.М.Литвиненка Національної Академії Наук України

Науковий консультант:

доктор хімічних наук, професор Опейда Н.О.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор Заманцов В.В.

доктор хімічних наук, професор Титало М.Ф.

доктор хімічних наук, професор Піх З.Г.

Провідна організація: Донецький державний університет,
Міністерство освіти України, м.Донецьк.

Захист відбудеться " 11 " вересня 1996 р. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 06.10.01 в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім.Л.М.Литвиненка НАН України за адресою: 340114, м.Донецьк-114, вул. Р.Люксембург, 70.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім.Л.М.Литвиненка НАН України за адресою: 340114, м.Донецьк-114, вул. Р.Люксембург, 70.

Автореферат розісланий " 9 " листопада 1996р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,

доктор хімічних наук, професор

Рибаченко Рибаченко В.І.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Актуальність теми роботи. Радикально-ланцюгові процеси окиснення органічних сполук у рідкій фазі є зручними об'єктами для дослідження різноманітних аспектів проблеми реакційної здатності частинок у гомолітичних реакціях. Теорія цих процесів добре розвинута, розроблені спеціальні методи вимірювання констант швидкості елементарних реакцій. Втім, за останній час кількість відомих або ймовірних елементарних реакцій, що складають механізми радикально-ланцюгових процесів окиснення різної складності, значно зросла. Частина цих реакцій завершується утворенням короткоживучих молекулярних інтермедіатів (α -ОН-, α -Сl-гідропероксиди, діоксетани, тетроксиди, електронно-збуджені продукти) і їх вже неможливо дослідити традиційними методами. Для вивчення таких реакцій потрібні нові прийоми та підходи, розробка яких є актуальною задачею.

Вимірювання констант швидкості та активаційних параметрів елементарних реакцій завжди займали і продовжують займати особливе місце в кінетичних дослідженнях рідинно-фазних процесів окиснення. Проведенню таких вимірювань передують велика експериментальна робота по обґрунтуванню механізму та кінетичної моделі реакції, а також пошук таких умов перебігу процесу, за яких ці вимірювання можливі і достовірні. Проблема тут полягає у тому, що переважна частина методів вимірювання абсолютних констант швидкості опирається на досить конкретні типові кінетичні моделі процесів. Останні, обґрунтовані, як правило, для вуглеводнів. При переході до інших класів речовин, механізм окиснення яких включає нові елементарні реакції, виникають різного роду ускладнення з використанням традиційних методів вимірювання констант швидкості елементарних реакцій. В цих випадках просте включення додаткових елементарних реакцій до типових кінетичних моделей нелінійних проце-

сів окиснення призводить здебільшого до того, що системи диференціальних або алгебраїчних, що описують квазістаціонарний режим перебігу процесу, рівнянь вже не можуть бути проінтегровані або розв'язані аналітично. Таких задач накопичилось в даний час досить багато і поодинокі шляхи виходу з них методами чисельного розв'язку є малоефективними. Тут гостро стоїть питання пошуку нових загальних теоретичних та експериментальних підходів.

Для опису кінетики процесів сумісного окиснення в даний час використовується модель, яка опирається на умови довгих ланцюгів. При сумісному окисненні сполук з великою різницею реакційної здатності компонентів співвідношення величин парціальних швидкостей реакцій обміну вільною валентністю між компонентами суміші сягають таких значень, при котрих баланси, передбачені умовами довгих ланцюгів для парціальних швидкостей елементарних реакцій, порушуються. Склад суміші стає суттєвим фактором, який визначає кінетику процесу. Ці ефекти в даний час практично не досліджено.

Елементарна реакція відриву атому водню пероксирадикалом у процесі окиснення є ключовою. Вона в значній мірі визначає ефективність процесу в цілому. Тому дослідження, які спрямовані на виявлення та кількісне врахування факторів, що визначають активність радикалів та молекул в цій реакції, є актуальними. Одним з таких факторів є полярний. Його роль та значимість, особливо в реакціях функційних похідних вуглеводнів і спиртів зокрема, вивчені поки що фрагментарно. Тут дається ознаки обмаль систематизованих комплексних кінетичних даних.

Мета роботи. Основною метою даної роботи було з'ясування механізмів та обґрунтування кінетичних моделей малодосліджених і недосліджених радикально-ланцюгових процесів окиснення індивідуальних сполук та їх сумішей, які перебігають за участю короткожи-

вучих молекулярних інтермедіатів: α -ОН-, α -Сl-гідропероксидів, діоксетанів, електронно-збуджених продуктів. Основна задача - встановлення можливих типів кінетичних моделей, що відповідають експериментальним даним; встановлення границь достовірності цих моделей. Обґрунтування можливості проведення вимірювань констант швидкості та активаційних параметрів елементарних, включаючи неадіабатичні, реакцій. Передбачалось також прослідкувати через вплив середовища та структури на активаційні параметри ролі та значимості полярного фактору в реакції відриву атому водню.

Наукова новизна. Узагальнено і запропоновано нові експериментально обґрунтовані кінетичні моделі нерозгалужених радикально-ланцюгових процесів окиснення, які включають елементарні реакції з лабільними в умовах окиснення (α -ОН-, α -Сl-гідроперокси, діоксетани) або електронно-збудженими продуктами. Встановлено кінетичні моделі та границі поміж ними процесів сумісного окиснення двох речовин та окиснення бінарних сумішей у присутності селективного інгібітору. Визначено границі кінетичної моделі з довгими ланцюгами процесу сумісного окиснення двох речовин у просторі кінетичних параметрів та складу сумішей.

Запропоновано нові кінетичні прийоми дослідження елементарної реакції розпаду α -ОН-пероксидного радикалу та неадіабатичної реакції розпаду лабільного інтермедіату, утворення якого відбувається з постійною (за час проведення вимірювань) швидкістю.

Кількісно, через залежність активаційних параметрів від складу середовища та будови субстрату, оцінена роль полярного фактору в реакції відриву атому водню алкілпероксирадикалом від α -С-Н зв'язку спирту. В цілому, у роботі виміряно активаційні параметри близько 40 елементарних, включаючи неадіабатичні, реакцій.

Наукова та практична значимість. Запропоновані у роботі кінетичні моделі суттєво розширюють та доповнюють фундаментальні уявлення щодо кінетики елементарних, включаючи неадіабатичні, реакцій складних процесів окиснення. Використовуючи, наприклад, запропоновану нами кінетичну модель сумісного окиснення спирту з неактивним ополуком, можна дослідити елементарну реакцію розпаду α -ОН-пероксидного радикала. Кінетичні моделі процесу сумісного окиснення у присутності селективного інгібітора дозволяють проводити надійні вимірювання константи швидкості елементарної реакції перехресного продовження ланцюгу. Кінетичну модель неадіабатичної реакції розпаду лабільного проміжного продукту покладено в основу запропонованого нами хемілюмінесцентного (ХЛ) методу вимірювання константи швидкості реакції розпаду цієї ополуки. Кінетична модель процесу сумісного окиснення двох речовин з великою різницею реакційної здатності компонентів дозволяє визначити величину відношення констант швидкості двох елементарних реакцій відриву атому водню більш реакційно здатним радикалом від молекул окислюваних субстратів. Такі вимірювання можливі в сумішах збагачених більш активним компонентом.

Виміряні у роботі активаційні параметри елементарних реакцій значно доповнюють існуючий на даний час банк даних з кінетичних параметрів рідинно-фазних процесів окиснення. Поки що він містить близько двохсот реакцій відриву H-атому пероксидрадикалом, для яких визначено активаційні параметри і близько десятка констант швидкості реакції відриву атому водню від α -C-H зв'язку спиртів.

Методи дослідження. В роботі використано методи фізико-хімічного аналізу: ЯМР-, УФ-, ІЧ-спектроскопії, газо-рідинної хроматографії, потенціометричного титрування. Хімічні методи якісного та кількісного аналізу функціональних груп. Швидкості перемішування кисню

виміряно методом волюмометрії при постійному тиску з застосуванням автоматичної установки. Для вимірювання констант швидкості елементарних реакцій використано спеціальні методи: перервного освітлення; інгібіторів; селективного інгібітора; Говарда-Інгольда. Неадіабатичні реакції досліджено методом хемілімінесценції. Для з'ясування впливу розчинника методами діелькометрії та рефрактометрії визначено діелектричні сталі та показники заломлення середовищ при температурі проведення кінетичних вимірювань. Електрофільність середовища визначено через енергію смуги переносу заряду в бетаїні (сольватокромний зсув).

Чисельне інтегрування жорстких систем диференціальних рівнянь при моделюванні кінетики проведено за методом Гіра. Розв'язок обернених кінетичних та статистичних задач проведено за допомогою комплексу прикладних пакетів програм для персональних ЕОМ. В квантово-хімічних розрахунках використано наближення MINDO/3.

Апробація роботи. Основні результати роботи було представлено на наступних конференціях. 12, 15 Українських республіканських конференціях з органічної хімії (Ужгород - 1974, 1986). 12 Українській республіканській конференції з фізичної хімії (Київ - 1977). 6, 7 Всесоюзних конференціях з хімії органічних пероксидних сполук (Донецьк - 1976, Волгоград - 1980). 4, 6 Всесоюзних конференціях з рідинно-фазного окиснення органічних сполук (Баку 1979, Львів - 1986). Всесоюзних конференціях: "Кінетика радикальних рідинно-фазних реакцій" (Ярославль - 1990); "Селективне окиснення вуглеводнів та ресурсозбереження вуглеводневої сировини" (Харків - 1991). Міжнародному семінарі "Механізми дії та реакція на здатність гідрпероксидних дезактиваторів пероксидних радикалів" (Софія - 1977). Second international specialists meeting (Budapest - 1982). Symposium on physical organic photochemistry

(Рознан - 1995).

Поблікації. За темов дисертації опубліковано 40 друкованих праць. Серед них - 25 статей, 1 авторське свідотство, 14 тез доповідей.

Особистий внесок дисертанта - планування та постановка експериментальних досліджень, обробка їх результатів, узагальнення, моделювання кінетики, формально-кінетичний аналіз, теоретичні обґрунтування основних положень дисертації. Частина використаних у роботі первинних експериментальних даних одержана безпосередньо автором. Експериментально, вплив середовища на реакцію відриву атому водню пероксидрадикалом дослідив Дубина В.Н., кінетичні ХІ-дослідження проведено Качуриним І.О.. Одержані в цих напрямках результати покладені в основу захищених Дубинов В.Н. та Качуриним І.О. кандидатських дисертаційних робіт, керівником з яких був автор. Кінетичні вимірювання за поглинанням кисню у процесі окиснення ліпідів проведені інженером Ковган В.А. і аспірантом Ботвінко Н.М.. Установа для проведення таких вимірювань сконструйована автором. Безпосередню участь в обговоренні плану проведення роботи та одержаних результатів брав науковий консультант - д.х.н., проф. Опейда Й.О.

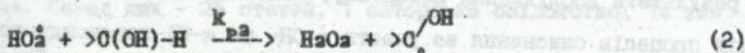
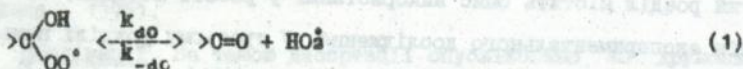
Об'єм та структура роботи. Рукопис дисертації викладено на 307 сторінках і включає 39 таблиць, 56 рисунків. Складається зі вступу, семи розділів, заключення, висновків та переліку використаних літературних джерел (273 назви). У вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, визначені її мета, наукова новизна, наукова та практична значимість одержаних результатів. В першому розділі, на основі огляду літературних джерел, охарактеризовано сучасний стан проблеми хімії елементарних реакцій, кінетики та механізму радикально-ланцюгових процесів окиснення у рідкій фазі.

ругий розділ містить опис використання у роботі методик, та методів експериментального дослідження. У третьому розділі приведені результати дослідження механізму, кінетики та елементарних реакцій процесів окиснення за участю α -ОН- та α -СІ-пероксидного радикалів. Четвертий розділ присвячений вивченню особливостей кінетичних моделей процесів сумісного окиснення двох речовин з великою різницею реакційної здатності компонентів. У п'ятому розділі зібрані основні результати вимірювань констант швидкості та активаційних параметрів досліджених у роботі елементарних реакцій. У шостому розділі зааналізовано питання зв'язку принципу лнійності вільних енергій з компенсаційним ефектом (КЕФ), розглянуто можливі причини появи КЕФ, та способи врахування ізокінетичної залежності в обробці кінетичних експериментальних даних. Сьомий розділ присвячено експериментальним дослідженням елементарних реакцій процесів окиснення з утворенням електронно-збуджених продуктів.

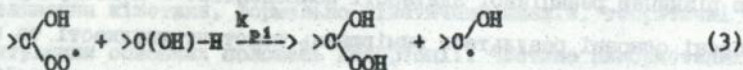
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

ЕЛЕМЕНТАРНІ РЕАКЦІЇ α -ОН-, α -СІ-ПЕРОКСИДНИХ РАДИКАЛІВ ТА СТАБІЛЬНІ ПРОДУКТИ ЦИХ РЕАКЦІЇ

Відомо, що α -ОН-пероксильні радикали схильні до мономолекулярного розпаду. Дуже нестійкими сполуками є також α -ОН-гідроперокси. Ці обставини призводять до того, що за кінетикою утворення стабільних молекулярних продуктів процесу окиснення спиртів неможливо довести механізм цієї реакції. В кожному окремому випадку необхідно проводити спеціальні дослідження, оскільки в стадії продовження ланцюгів перебіг процесу можливий за двома альтернативними маршрутами. Один з них може пролягати через розпад α -ОН-пероксидного радикалу:

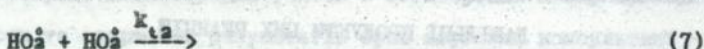
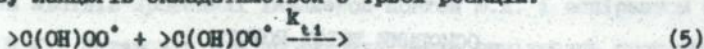


Другий - через розпад α -ОН-гідропероксиду:



Якщо серед продуктів реакції фікуються лише пероксид водню та карбонільна сполука, то неможливо сказати який з радикалів (HO_2^{\bullet} чи α -ОН-пероксидний) ведуть ланцюги.

При частковому розпаді α -ОН-пероксидного радикалу стадія обриву ланцюгів складатиметься з трьох реакцій:



Кінетичній моделі процесу, який включає реакції (1-7), в квазістаціонарному режимі відповідає нелінійне рівняння залежності сумарної швидкості реакції (V_{O_2}) від концентрації субстрату:

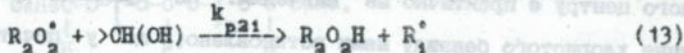
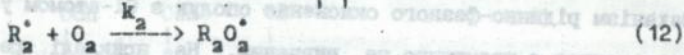
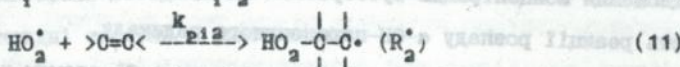
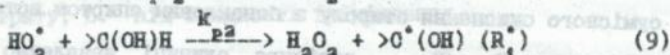
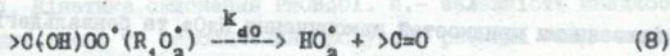
$$V_{O_2} = \frac{(k_{p1} A (k_{p2} A + k_{-d0} A_1) + k_{p2} k_{d0} A) V_1^{1/2}}{(k_{t11} (k_{p2} A + k_{-d0} A_1)^2 + 2k_{t12} k_{d0} (k_{p2} A + k_{-d0} A_1) + k_{t22} k_{d0}^2)^{1/2}} \quad (I)$$

де: $A = [\text{>C(OH)H}]$; $A_1 = [\text{>C=O}]$, V_1 - швидкість ініціювання

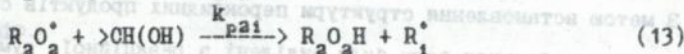
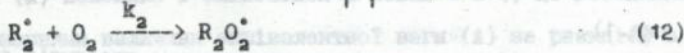
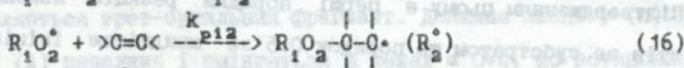
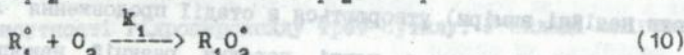
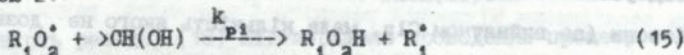
На прикладі окиснення бензилового спирту нами доведено, що залежність швидкостей поглинання кисню та утворення стабільних

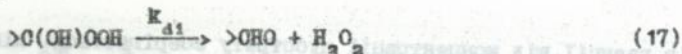
продуктів реакції від концентрації субстрату зберігається лінійно. Ці результати свідчать про відсутність часткового розпаду α -оксипероксидного радикалу.

Для встановлення наявності повного розпаду α -ОН-пероксидного радикалу нами запропоновано новий кінетичний тест. Його принцип полягає в тому, що кінетичні моделі сумісного окиснення спирту з ненасиченою сполукою за участі HO_2^\bullet або α -ОН-пероксидних радикалів будуть різними. У випадку HO_2^\bullet радикалу стадія продовження ланцюгів описується схемою 1:



За участі α -ОН-пероксидного радикалу процес буде описуватися схемою 2.





За умов довг х ланцюгів, у квазістаціонарному режимі перебігу процесу за схемою 2, співвідношення між швидкостями утворення пероксиду водню ($V_{H_2O_2}$) та карбонільної сполуки ($V_{C=O}$), незалежно від складу суміші, тотожньо дорівнює одиниці. Згідно схеми 1, співвідношення швидкостей повинно бути більше одиниці і зростати із зменшенням долі спирту у суміші:

$$\frac{V_{C=O}}{V_{H_2O_2}} = 1 + \frac{k_{p21} [R_2O_2^*]}{k_{p1} [HO_2^*]} = 1 + \frac{k_{p12} [>C=O<]}{k_{p1} [>CH(OH)]} \quad (II)$$

Вимірюваннями швидкостей накопичення H_2O_2 та бензальдегіду в процесі сумісного окиснення стиролу з бензиловим спиртом встановлено, що відношення $V_{C=O}/V_{H_2O_2}$ дорівнює одиниці незалежно від співвідношення концентрацій субстратів. Цей факт свідчить про відсутність реакції розпаду α -ОН-пероксидного радикалу.

Механізм рідинно-фазного окиснення сполук з Cl-атомом у реакційного центру є практично не вивченим. На прикладі реакції окиснення хлористого бензилу нами встановлено, що у початковій стадії цього процесу паралельно утворюється пероксидні сполуки, бензальдегід, бензойна кислота, хлористий водень, молекулярний хлор. Кінетичні ознаки часткового розпаду α -Cl-пероксидного радикалу відсутні. Кінетика накопичення продуктів реакції свідчить, що всі вони (за винятком Cl_2 , мала кількість якого не дозволила провести надійні виміри) утворюються в стадії продовження ланцюгів. Підтвердженням цьому є перші порядки реакцій накопичення продуктів за субстратом та порядок 0.5 за швидкістю ініціювання (див. рис. 1).

З метою встановлення структури пероксидних продуктів окиснення хлористого бензилу вони були виділені з реакційної суміші і

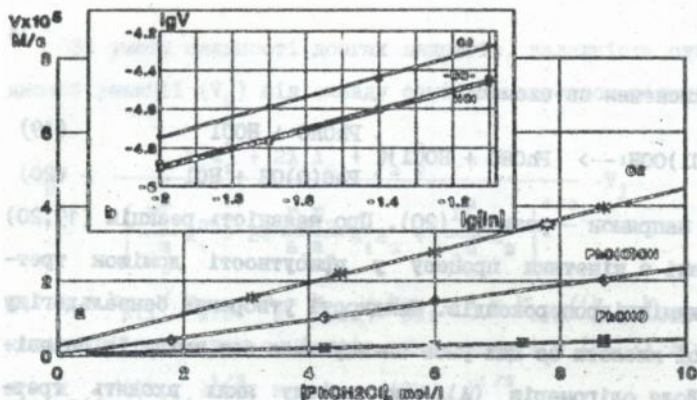
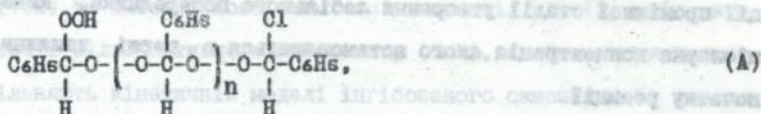
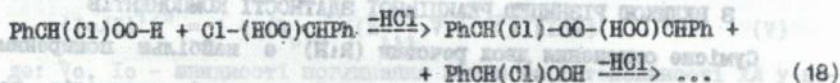


Рис. 1. Кінетика окиснення PhCH₂Cl. а.- залежність швидкостей поглинання кисню та накопичення продуктів реакції від концентрації субстрату; б.- від швидкості ініціювання.

заналізовані методами ЯМР-Н- та ІЧ-спектроскопії. Доведено, що пероксидні сполуки є олігомерами:



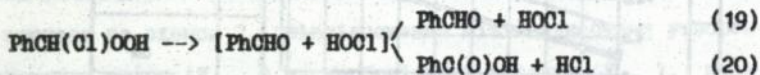
які утворюються внаслідок реакції поліконденсації первинного α -Cl-гідропероксиду за схемою (Ph = C₆H₅):



Наявність реакції (18) підтверджено проведенням процесу окиснення у присутності гідропероксиду трет-бутилу. У складі олігомеру (A) з'являється трет-бутильний фрагмент. Довжина ланцюгу (n) в олігомері (A) невелика і змінюється в межах $n = 0+4$, що встановлено вимірюваннями величини еквівалентної ваги (A) за реакцією з йодом натрію.

Паралельно до реакції (18), α -Cl-гідропероксид розкладається

в умовах окиснення за схемою:



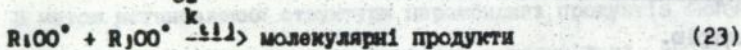
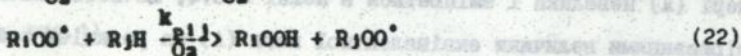
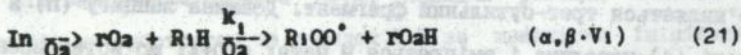
Переважний напрямок - реакція (20). Про наявність реакцій (19,20) свідчать дані з кінетики процесу у присутності домішок трет-бутыл- та кумільгідропероксидів. Швидкості утворення бензальдегіду та бензойної кислоти за цих умов зменшуються без зміни їх співвідношення. Доля олігомерів (A), до складу яких входять трет-бутылний чи кумільний фрагменти, зростає.

Таким чином, α -OH- та α -Cl-пероксидні радикали в процесі окиснення перетворюються в стадії продовження ланцюгів у відповідні гідроперокси. Останні, є дуже нестійкими сполуками і вже в початковій стадії перетворюються в кінцеві молекулярні продукти. Кінетика накопичення цих продуктів не має ознак наявності в реакції проміжної стадії утворення лабільного попередника, квазістаціонарна концентрація якого встановлюється в перші хвилини від початку реакції.

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМУ ОКИСНЕННЯ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ

З ВЕЛИКОЮ РІЗНИЦЮ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ КОМПОНЕНТІВ

Сумісне окиснення двох речовин (R_1H) є найбільш поширеним методом дослідження відносної реакційної здатності радикалів та молекул в реакціях гомолітичного відриву H-атому. Нерозгалужений процес перебігає за схемою 3:



де: індекси 1, 2 дорівнюють - 1, 2.

За умови наявності довгих ланцюгів, залежність сумарної швидкості реакції (V_D) від складу суміші описується рівнянням:

$$V_D = \frac{r_1 A_1^2 + 2A_1 A_2 + r_2 A_2^2}{\left(\frac{r_1^2}{a_1^2} A_1^2 + 2\phi \frac{r_1 r_2}{a_1 a_2} A_1 A_2 + \frac{r_2^2}{a_2^2} A_2^2 \right)^{1/2}} \cdot V_1^{1/2} \quad (\text{III})$$

де: $r_1 = k_{p11} / k_{p12}$; $r_2 = k_{p22} / k_{p21}$; $\phi = k_{t12} / (k_{t11} k_{t22})^{1/2}$ - кінетичні параметри сумісного окиснення; $A_1 = [R_1H]$; $A_2 = [R_2H]$; $a_1 = k_{p11} / (2k_{t11})^{1/2}$; $a_2 = k_{p22} / (2k_{t22})^{1/2}$.

При окисненні сумішей з великою різницею в реакційній здатності компонентів виникають ефекти, за яких рівняння (III) втрачає силу. В сумішах з невеликими домішками більш активного компоненту процес набуває кінетичних ознак, притаманних механізму інгібування. Про це свідчать результати кінетичних досліджень в системі кумол-бензиловий спирт. Залежності швидкості поглинання кисню (V_{O_2}) та інтенсивності хемілюмінесценції (ХЛ) (I) від концентрації більш активного компоненту (InH), який гальмує процес, вдовільняють кінетичній моделі інгібованого окиснення і узгоджуються з рівняннями (див. рис.2,3):

$$V_0/V_{O_2} - V_{O_2}/V_0 = 2(k_{p12} / (k_{t11} \cdot V_1)^{1/2}) \cdot [InH] \quad (\text{IV})$$

$$(I_0/I)^{1/2} = 1 + (k_{p12} / (k_{t11} \cdot V_1)^{1/2}) \cdot [InH] \quad (\text{V})$$

де: V_0 , I_0 - швидкості поглинання кисню та інтенсивності ХЛ у відсутності інгібітору.

Умови границь між кінетичними моделями процесів сумісного окиснення, інгібування та радикальної неланцюгової реакції визначаються величинами кінетичних параметрів та довжинами ланцюгів у перехресних потоках з константами швидкості k_{p1j} .

У сумішах, збагачених більш активним компонентом, швидкості реакцій з константами k_{p11} , k_{t11} , k_{t12} стрімко падають і прямують

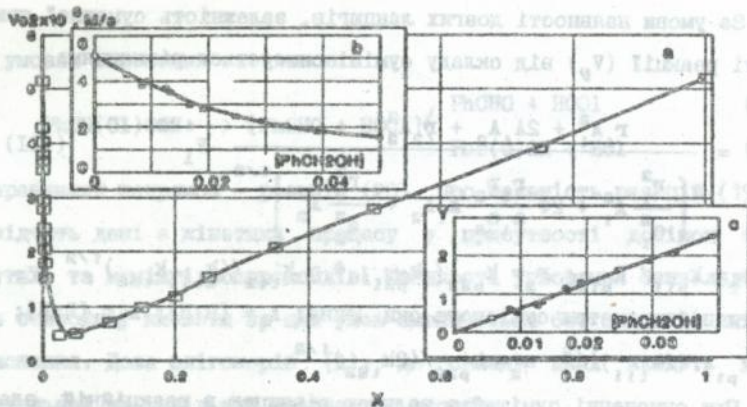


Рис.2. Кінетика поглинання кисню у процесі сумісного окиснення кумолу з бензиловим спиртом (а); в області малих домішок більш активного компоненту - спирту (b); в координатах рівняння інгібованого скиснення (IV) (с). $T=348\text{ K}$, $[AIBN] = 0.02M$.

до нуля із зростанням долі більш активного компоненту (R_{aH}). Кінетична модель процесу (схема 3) значно спрощується і сумарна швидкість реакції лінійно залежить від об'ємної долі (X) більш активного компоненту:

$$V_{\nu} = 2 \frac{V_{20}A_{01}}{r_2 A_{02}} + V_{20} \left(1 - \frac{2A_{01}}{r_2 A_{02}} \right) X$$

де: A_{01} , A_{02} - кількості молів речовини в 1 л компонентів A_1 , A_2 відповідно; V_{20} - швидкість окиснення чистого компоненту A_2 .

Загалом, процес сумісного окиснення двох речовин може бути використаний як метод визначення кінетичних параметрів за умов, коли величини парціальних швидкостей перехресних реакцій продовження ланцюгу знаходяться в межах одного порядку з величинами швидкостей реакцій з константами k_{p11} , k_{p22} . Поверхня, яка охоплює значення кінетичних параметрів сумісного окиснення та складу суміші, за яких рішення оберненої кінетичної задачі достовірні,

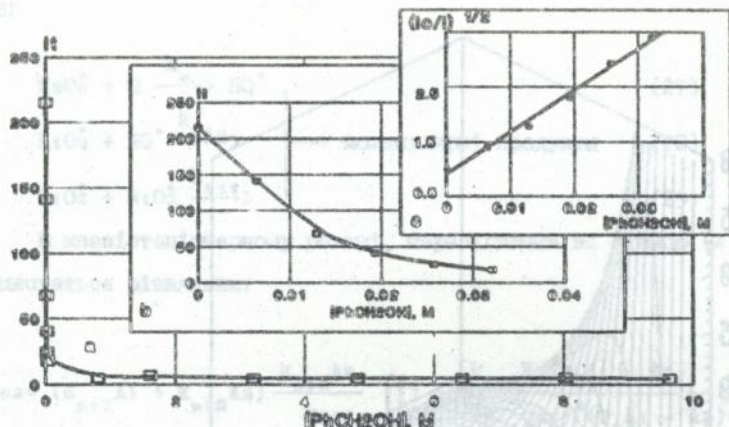


Рис.3. Кінетика ХЛ-зв'язування у процесі сумісного окиснення кумолу з бензильним спиртом (а); в області малих домішок більш активного компонента - спирту (б); в координатах рівн. (V) (с). $T=348\text{ K}$, $[AIBN] = 0.01\text{ M}$.

наведена на рис.4.. Зображеній поверхні відповідає нерівність:

$$r_2 \leq 10 \frac{\Delta c_{O_1}(1-X)}{\Delta c_{O_2X}} - r_1 \left(\frac{\Delta c_{O_1}(1-X)}{\Delta c_{O_2X}} \right)^2$$

Кінетичні дослідження процесу сумісного окиснення, який підкоряється рівнянню (IV) свідчать, що визначена за цим рівнянням величина константи швидкості реакції k_{p12} здебільшого занижена. Причиною відхилень є невизначенність значення стехіометричного коефіцієнта інгібування (f), який є функцією:

$$f = \left(1 - \left\{ \phi^2 \left[1 + \frac{1}{\phi^2} \left(\frac{V_0^2}{V_{O_2}^2} - 1 \right)^{1/2} \right] - 1 \right\} / \left(\frac{V_0^2}{V_{O_2}^2} - 1 \right) \right)^{-1} \quad (VI)$$

В рівнянні (IV) цей коефіцієнт постійний і дорівнює двом. Насправді, як видно з рівн.(VI), його значення коливається в межах 1+2.

В принципі, зазначених вад не має запропонований Денісовим з співавторами метод селективного інгібітора. Але, покладена в його основу спрощена кінетична модель не враховує деяких елементарних

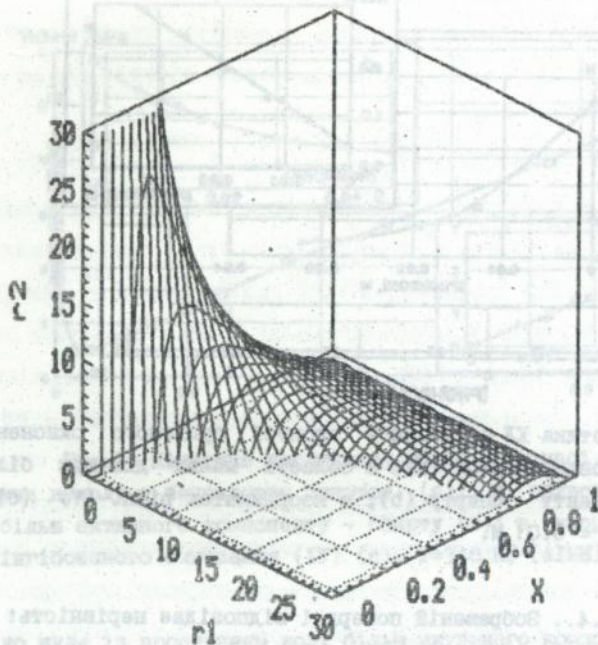
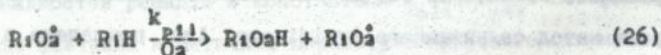
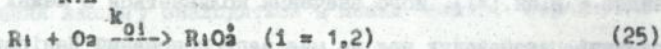
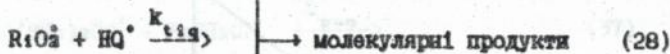


Рис.4. Частина поверхні, за межами якої метод сумісного окиснення втрачає достовірність визначення кінетичних параметрів.

реакція, швидкостями яких можна знехтувати лише за певних значень кінетичних параметрів та концентрацій компонентів. У загальному випадку до кінетичної моделі процесу сумісного окиснення двох речовин за участь селективного інгібітору (Q) слід виключати наступні реакції (схема 4):





В квазістаціонарному режимі, перебігаючий за схемою (4) процес описується рівнянням:

$$V_{O_2} = (k_{p11} A_1 + k_{p12} A_2) \frac{k_{p12} A_2}{k_{t11}} \left(\left(1 + \frac{k_{t11} V_1 (\gamma_0 A_1 - A_2)}{(k_{p12} A_2)^2 (\gamma_0 A_1 + A_2)} \right)^{1/2} - 1 \right) \quad (VI)$$

$$\text{де: } \gamma_0 = k_{o1} / k_{o2}$$

В залежності від величин констант швидкості елементарних реакцій, довжини ланцюгів та співвідношення концентрацій компонентів (R_1H) зі схема (4) можна вилучити окремі реакції, внесок яких стає нехтовно малим. Усі можливі варіанти таких спрощень узагальнено на рис.5. Наведена на ньому діаграма розміщена у квадраті з рівною одиниці сторонам. Діагональ квадрата є границею, зліва від якої можна знехтувати реакцією з константою швидкості k_{t11} . В області I кінетика процесу описується рівнянням (IV), в області II рівнянням:

$$\frac{k_{p12}}{k_{p11}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{n-1} - \frac{n-1}{n_0^2} \right) \quad (VII)$$

$$\text{де: } n = V_{O_2} / V_1, \quad n_0 = V_0 / V_1$$

В областях III - IV, де довжина ланцюга коливається в межах $1 \leq n \leq 5$, спрощення неможливі і для опису процесу слід використовувати рівняння (VI). Вище ізолінії $n = 1$ процес переходить в радикальний неланцюговий.

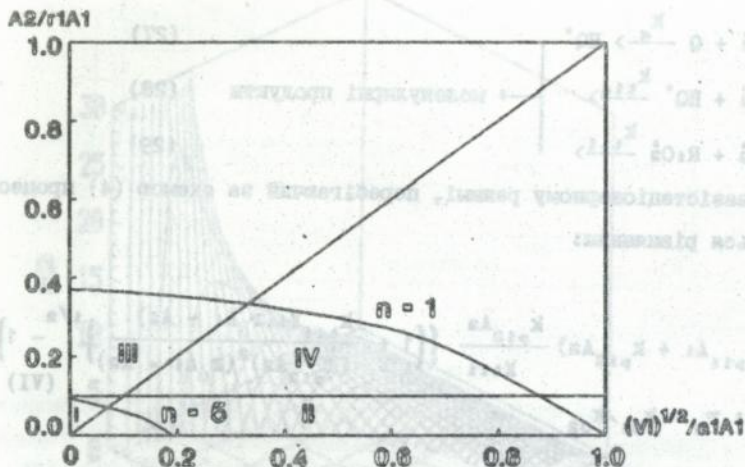
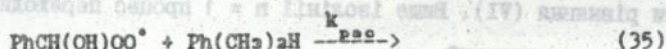
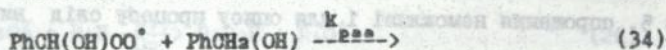
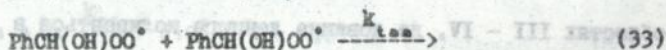
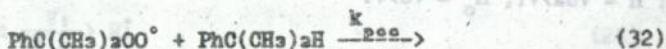
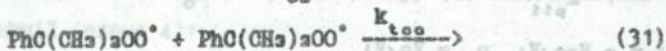
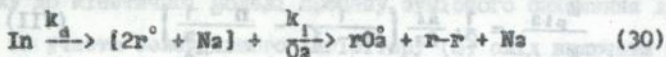
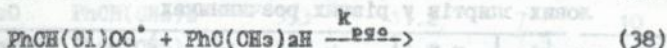
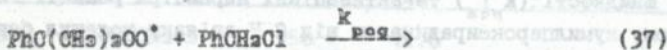
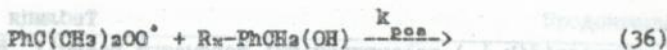


Рис.5. Діаграма границь між кінетичними моделями процесу сумісного окиснення двох речовин у присутності селективного інгібітора.

ВЛИВ БУДОВИ ТА СЕРЕДОВИЩА НА АКТИВАЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ ДОСЛІДЖЕНИХ ЕЛЕМЕНТАРНИХ РЕАКЦІЙ

Проведені дослідження механізмів процесів окиснення та сумісного окиснення за участю α -ОН- та α -СІ-пероксидних радикалів, а також обґрунтовані кінетичні моделі цих процесів були використані при вимірюванні констант швидкості та активаційних параметрів окремих елементарних реакцій:





де: $\text{In} = (\text{CH}_2)_2(\text{CN})\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{OCH}_2)_2(\text{CN})$; $\text{r} = (\text{CH}_2)_2(\text{CN})\text{O}^\bullet$.

Константи швидкості реакцій (37 - 39) визначені при температурі 348 К і дорівнюють (л/моль·с): (0.2±0.2); (22.1±0.5); (8±1)·10⁷ відповідно. Константи швидкості реакцій (33, 34) описуються рівняннями Арреніуса:

$$\ln(2k_{\text{pca}}) = (24.2 \pm 0.1) - (19000 \pm 1200)/RT \text{ (Дж/моль)}; \quad \text{r} = 0.98;$$

$$\ln(k_{\text{pca}}) = (23.9 \pm 0.1) - (59000 \pm 1000)/RT \text{ (Дж/моль)}; \quad \text{r} = 0.99;$$

і із зменшенням концентрації спирту в хлорбензолі симбатно зростають. Константи швидкості та активаційні параметри реакцій (30, 31) є базовими і використовуються для розрахунку констант швидкості елементарних реакцій відриву Н-атому пероксирадикалом. Поява їх в роботі зумовлена необхідністю визначення константи швидкості реакції відриву атому водню кумілпероксирадикалом від молекул бензлових спиртів. Кінетичні дані з цих реакцій у різних розчинниках наведені у таблиці 1. Константи швидкості та активаційні параметри реакції (32) використані для порівняння ефектів впливу середовища на реакції відриву Н-атому одним і тим же кумілпероксирадикалом від молекули спирту та вуглеводню.

Макроскопічні параметри середовищ (діелектрична стала, кути заломлення), в яких проведено виміри констант швидкості, визначені експериментально при температурі постановки кінетичних дослідів. Сумарна електрофіліність середовища визначена за сольватотромним зсувом смуги переносу заряду у бетаїні, структурна формула

Таблиця 1.

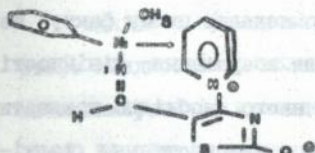
Константи швидкості ($k_{\text{роз}}$) та активаційні параметри реакції від-
риву Н-атому кумилпероксирадикалом від С-Н зв'язку молекул бензи-
лових спиртів у різних розчинниках.

R _к	Розчинник	Т, К	$k_{\text{роз}}$ л/моль·с	$\frac{\ln A_2}{\ln A_1}$	E _a ± 0.9	
					кДж/моль	
1	2	3	4	5	6	7
-H	PhCH(CH ₃) ₂	333	9.0	7	14	14.2
-H	PhCH(CH ₃) ₂	348	11.4	7.3		
-H	PhCH(CH ₃) ₂	358	12.7			
-H	PhCl	333	8.3	8	16	14.4
-H	PhCl	348	10.4	7.3		
-H	PhCl	358	12.4			
-H	PhBr	333	9.3	6	11	14.2
-H	PhBr	348	10.9	7.3		
-H	PhBr	358	12.4			
-H	PhO(O)CH ₃	333	8.9	6	9	14.4
-H	PhO(O)CH ₃	348	10.4	7.3		
-H	PhO(O)CH ₃	358	11.2			
-H	PhCN	333	8.5	9	19	14.2
-H	PhCN	348	11.2	7.3		
-H	PhCN	358	14.2			
-H	1,2-(COOCH ₃) ₂ Ph	333	11.8	5	7	13.6
-H	1,2-(COOCH ₃) ₂ Ph	348	13.3	7.3		
-H	1,2-(COOCH ₃) ₂ Ph	358	14.2			
-H	(CH ₃) ₂ SO	333	17.5	8	15	12.3
-H	(CH ₃) ₂ SO	348	21.6	7.3		
-H	(CH ₃) ₂ SO	358	25.4			
-H	C ₆ H ₅ N	333	19.4	10	19	11.8
-H	C ₆ H ₅ N	348	25.8	7.3		
-H	C ₆ H ₅ N	358	31.5			
-NO ₂	PhCH(CH ₃) ₂	333	6.2	9	20	15.1
-NO ₂	PhCH(CH ₃) ₂	348	8.3	7.3		
-NO ₂	PhCH(CH ₃) ₂	358	10.1			
-Br	PhCH(CH ₃) ₂	333	7.0	9	19	14.7
-Br	PhCH(CH ₃) ₂	348	9.5	7.3		
-Br	PhCH(CH ₃) ₂	356	11.2			
-CH ₃	PhCH(CH ₃) ₂	333	10.0	6	9	14.1
-CH ₃	PhCH(CH ₃) ₂	348	11.4	7.3		

Продовження табл. 1.

1	2	3	4	5	6	7
-CH ₃	PhCH(OHCH ₃) ₂	358	12.6			
-OH ₂ O	PhCH(OHCH ₃) ₂	333	11.2	7	10	13.7
-CH ₃ O	PhCH(OHCH ₃) ₂	348	13.0	7.3		
-CH ₃ O	PhCH(OHCH ₃) ₂	358	14.6			

якого наведена на малюнку нижче *



Визначені за обернено-температурною залежністю констант швидкості, активаційні параметри елементарних реакцій пов'язані між собою лінійною ко-

мпенсаційною залежністю (КЕФ). Явище КЕФ в емпіричній кінетиці спостерігається, як відомо, досить часто. Однак, причини його появи поки що не є безперечно визначеними. Тому, деякі, пов'язані з ізокінетичним співвідношенням, питання розглянуті в роботі окремо.

ПРИНЦИП ЛІНІЙНОГО СПІВВІДНОШЕННЯ ВІЛЬНИХ ЕНЕРГІЙ.

ФАКТОРИ СТРУКТУРИ, ТЕМПЕРАТУРИ ТА ЗВ'ЯЗОК З КЕФ

Принцип "подібне вимірюється подібним" широко розповсюджений. В кінетиці він реалізований як принцип лінійного співвідношення вільних енергій, який започаткував Гаммет у вигляді кореляційних рівнянь:

$$\ln(k_j^1/k_0^1) = \rho_j^1 \sigma_{j, \tau}^1 \quad (\text{VIII})$$

де: k_j^1 , k_0^1 - константи швидкості реакцій заміщеного та стандартного, в межах j-тої серії реакцій (незаміщеного), субстратів;

$\sigma_{j, \tau}^1$ - емпірична константа в-го замісника;

* Бетаїн нам люб'язно надав Р.О. Качканян

ρ_T^j - коефіцієнт пропорційності при температурно-інваріантних величинах σ_{s, T_0}^i .

За визначенням, температури проведення вимірювань величин σ_{s, T_0}^i та констант швидкості реакцій k_{s, T_0}^j , у введеному рівнянні (VIII) правилі, об'єднуються довільно. Результатом такого підходу є те, що коефіцієнт пропорційності ρ_T^j в рівнянні (VIII) залежить від температури і вбирає в себе одночасно два фактори впливу на реакцію: температурний та структурний. До недавніх порів цьому факту не надавалось особливого значення. Проте, для збереження лінійності рівняння (VIII) при зміні температури на нього необхідно накласти додаткові умови. В дисертації це зроблено з використанням ізокінетичного співвідношення. Доведено, що передумовою існування, незалежно від температури, лінійного співвідношення між вільними енергіями Гіббса у двох серіях реакцій, одна з яких є еталоном і визначає величини σ_{s, T_0}^i є наявність в обох серіях КЗЕ, або крайніх його випадків (ізоентропійності чи ізоентальпійності). В кінцевому вигляді такий підхід дозволяє об'єднати рівняння Арреніуса та Гаммета в одну функцію:

$$\ln k_{s, T_0}^j = \ln k_{s, T_0}^j + \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_{100}^j} - \frac{1}{T} \right) \left(E_0^j + \frac{R\rho_0^j}{1/T_{100}^j - 1/T_0} \sigma_{s, T_0}^i \right) \quad (\text{IX})$$

де: k_{s, T_0}^j - константа швидкості реакції в ізопараметричній точці;
 T_{100}^j, T_{100}^j - значення ізотемператур для еталонової, та досліджуваної серії реакцій;

R - універсальна газова стала.

Температурно-інваріантний коефіцієнт чутливості реакції до впливу замісника (ρ_0^j) пов'язаний з коефіцієнтом пропорційності рівняння (VIII) співвідношенням:

$$\rho_0^j = \rho_T^j \frac{1/T_{100}^j - 1/T_0}{1/T_{100}^j - 1/T} \quad (\text{X})$$

Як впливає з рівняння (IX), в межах серії реакцій з КЕФ, залежності констант швидкості від оберненої температури (на графіку Арреніуса) та від величин $\sigma_{\alpha, \tau_0}^1$ (на графіку Гаммета) мають спільні точки перетину. За значенням величини константи швидкості ($\ln k_{1,00}^j$) ці ізопараметричні точки на графіках Арреніуса та Гаммета співпадають. Цьому факту в дисертації наведено експериментальне підтвердження.

Однією з причин появи КЕФ є, як відомо, похибки вимірів констант швидкості. Особливо цей фактор дає себе знати у випадках, коли вимірювання проведено у вузькому інтервалі температур ($\Delta T \approx 20-40$ K). Для виявлення такого позитивного КЕФ в роботі запропоновано оцінювати максимальне значення істинної відносної похибки вимірювань констант швидкості (α), яка є невідомою і статистично не визначається. Доведено, що в ізоентропійних серіях реакцій з позитивним КЕФ оцінити величину α можна за формулою:

$$\alpha = (\exp(\omega) - 1) / (\exp(\omega) + 1) \quad (XI);$$

або (при $\alpha \ll 1$) за наближеннями до (XI):

$$\alpha \approx \frac{\omega}{2 + \omega} \approx \frac{1}{2} \cdot \omega \quad (XII)$$

де: $\omega = (\Delta T \cdot \delta \Delta E_{\alpha}) / (2R \cdot T_{\max} \cdot T_{\min})$; T_{\max} , T_{\min} - максимальна та мінімальна температури інтервалу відповідно; $\delta \Delta E_{\alpha}$ - величина інтервалу, обумовлених похибками відхилень, у виміряних за Арреніусом значеннях енергій активації реакцій в ізоентропійній серії.

Параметр $\delta \Delta E_{\alpha}$ розраховується за формулою:

$$\delta \Delta E_{\alpha} = R \bar{T} \cdot \Delta \ln A_{\alpha}$$

де: \bar{T} - середнє значення температури в інтервалі ΔT ;

$\Delta \ln A_{\alpha}$ - величина інтервалу виміряних за Арреніусом передекспонентних множників у межах серії реакцій.

Аналіз сформованих на базі літературних даних окремих серій

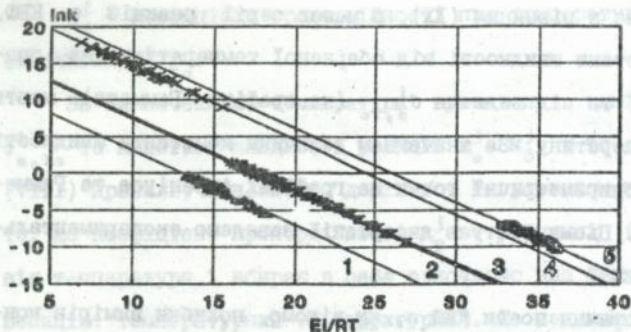


Рис. 6. Апроксимовані ізентропійною залежністю константи швидкості в серіях з КЕФ для реакцій: 1.- $\text{CH}_3\text{COCOO}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{COCaH}_5 \rightarrow$; 2.- $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2 + \text{RH} \rightarrow$; 3.- $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2 + \text{RH} \rightarrow$; 4.- $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{RH} \rightarrow$; 5.- гомоліз трет-бутил-пероксиетилових ефірів карбонових кислот.

реакцій з КЕФ показав, що величина α коливається в них в межах 0.08 ± 0.3 , а константи швидкості добре апроксимуються ізентропійною залежністю (див.рис.6).

У досліджених в роботі серіях величини α складають: 0.06 - для реакції (30); 0.19 - для реакції (31); 0.08 для реакцій (32, 36). Враховуючи, що ці значення α співрозмірні з похибками проведених нами вимірювань відповідних констант швидкості, вивчені серії були зведені до ізентропійних. В результаті цієї процедури були одержані уточнені значення передекспонентних множників ($\ln A_i$) та енергій активації (E_i) реакцій у вивчених серіях. Для серії реакцій (36) вони наведені в таблиці 1. Аналіз залежностей величин E_i від макроскопічних параметрів розчинів встановлено, що енергія активації реакції (30) добре корелює з енергією активації плинності розчинників. Зростання полярності середовища призводить до зменшення енергій активації реакцій (30,31). Енергія активації реакції (36) лінійно зменшується із зростанням нук-

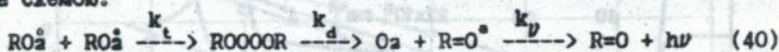
лефільності розчинника і збільшується в залежності від величини σ^+ -константи замісника. Наведені факти: свідчать про те, що полярність перехідного стану в реакції відриву Н-атому дещо більша, ніж вихідного. Втім, співставлення величин ρ_0 в гомолітичній реакції відриву Н-атому від молекул заміснених бензилових спиртів та в гетеролітичній реакції окиснення цих спиртів хлораміном В (де в проміжній стадії утворюється карбокатион спирту) свідчить, що полярний фактор в гомолітичній реакції проявляється на порядок слабкіше, ніж в гетеролітичній. Відповідні кореляційні рівняння наведені нижче:

$$E_1 = (58.5 \pm 0.5) + (12.3 \pm 0.4) \cdot \sigma^+, \text{ кДж/моль (гетеролітична)}$$

$$E_1 = (14.4 \pm 0.2) + (1.0 \pm 0.2) \cdot \sigma^+, \text{ кДж/моль (гомолітична)}$$

НЕАДІАБАТИЧНІ РЕАКЦІЇ У ПРОЦЕСАХ ОКИСНЕННЯ

Електронно-збуджені продукти у процесах окиснення утворюються, як правило, в екзотермічній реакції обриву ланцюгів пероксидрадикалами. За сучасними уявленнями електронно-збуджені карбонільні ополуки виникають в стадії розпаду лабільного тетроксиду за схемою:

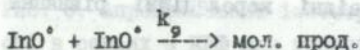
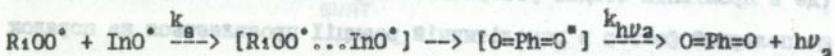
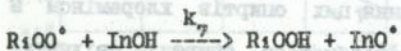
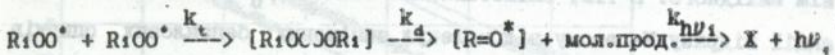


Інтенсивність хемілюмінесценції (I), яка виникає внаслідок повернення $R=O^{\bullet}$ до основного електронного стану, пропорційна квазістаціонарній концентрації цього продукту:

$$I = k \cdot k_p \cdot [R=O^{\bullet}] \quad (XIII)$$

Під час досліджень кінетики хемілюмінесценції у процесі ініційованого двоосновними фенолами окиснення кумолу нами відкрито нову ХЛ-реакцію. За даними кінетичних вимірювань доведено, що під час реакції утворюються два емітера ХЛ-свічення. Один - за реакцією (40); другий (p-бензолінон) - при взаємодії між фенокси-

льним та пероксирадикалами. Основні закономірності процесу відтворені моделюванням. Для чого проведено прямий розв'язок системи диференціальних рівнянь*, які описують кінетику процесу у нестационарному режимі. Механізм реакції описується схемою:



де: InO^{\bullet} і InH - радикал та молекула інгібітора відповідно.

Утворення у процесі двох емітерів підтверджено за результатами дослідження спектру ХЛ-свічення (див.рис.7.)

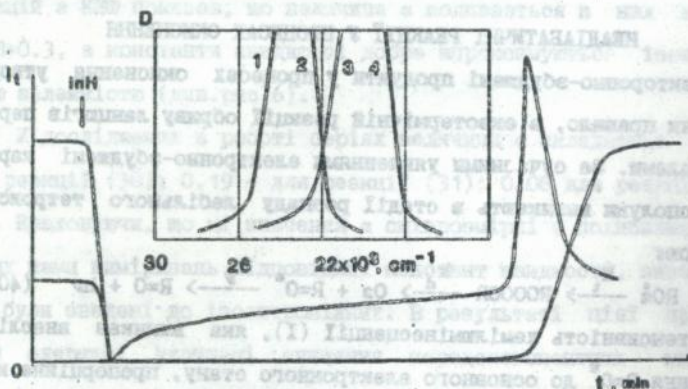
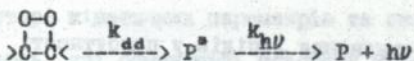
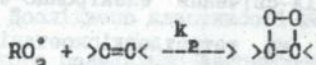
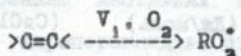


Рис.7. Кінетика ХЛ-свічення (а) та границі смуг люмінесценції у інгібованій гідрохіноном реакції окиснення кумолу. Граничні лінії пропускання світлофільтрів: 1.- УФС-1; 2.- ЖС-16; 3.- ФС-1; 4.- ОС-12.

Смуга люмінесценції продукту $R=O^{\bullet}$ розташована між границями пропускання світлофільтрів 1,2, p-бензохінону - 3,4.

* Алгоритм програми (за методом Гіра) розроблено Соколовим О.В.

У процесі окиснення хлоретиленів утворення електронно-збуджених продуктів відбувається у стадіях обриву та продовження ланцюгів. Ймовірним каналом появи емітера ХЛ-свічення в стадії продовження ланцюгів є розпад діоксетану. Дані кінетичних вимірювань узгоджуються з наступною схемою процесу:



де: P^* - електронно-збуджений продукт розпаду діоксетану.

Відповідно до наведеної схеми, залежність інтенсивності ХЛ-свічення від часу має підкорятися рівнянню:

$$I/I_{st} = 1 - \exp(-k_{dd} t) \quad (XIV)$$

де: I , I_{st} - текуча та квазістаціонарна інтенсивності ХЛ.

В експерименті залежність (XIV) добре виконується, незалежно від концентрації субстрату та швидкості ініціювання (див.рис.8.).

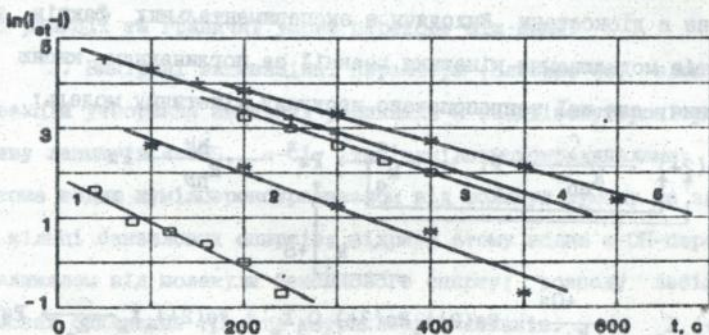


Рис.8. Залежність інтенсивності ХЛ-свічення від часу у логарифмічних координатах рівняння (XIV). Тетрахлоретилен. $T=348$ К.

1-3. $V_1 = \text{const. } [>C=C<] = 4.90$ (1); 7.84 (2); 9.80 (3), М.

4-5. $[>C=C<] = \text{const. } V_1 = 3.83 \cdot 10^{-10}$ (4); $2.30 \cdot 10^{-9}$ (5), М/с

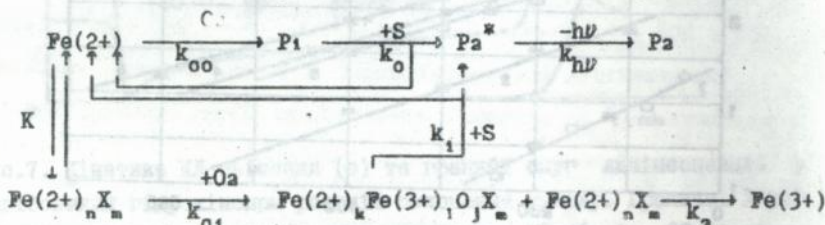
Виміряні за наведеною вище методикою константи швидкості реакцій розпаду три- та тетралордіоксетанів описуються наступними рівняннями Арреніуса:

$$\ln k_{dd} = (10.7 \pm 0.8) - (44400 \pm 1200)/RT \text{ (Дж/моль)} \quad (\text{CaCl}_2\text{H})$$

$$\ln k_{dd} = (11.5 \pm 0.5) - (48100 \pm 1500)/RT \text{ (Дж/моль)} \quad (\text{CaCl}_4)$$

За даними дослідження спектру ХЛ-свічення електронно-збудженим продуктом реакцій розпаду три- та тетралордіоксетанів є флуорен.

За існуючою гіпотезою окиснення ліпідів у присутності іонів Fe(2+) перебігає за механізмом розгалуженого радикально-ланцюгового процесу. Дослідженнями кінетики поглинання кисню та ХЛ-свічення у цій реакції нами встановлено, що вона не має ознак притаманних зазначеним вище процесам. Про це свідчать відсутність автоприскорення поглинання кисню та періоду індукції за ХЛ-свіченням і поглинанням кисню після введення інгібіторів. Спеціальними дослідженнями доведено, що попередниками емітера ХЛ-свічення в цій реакції не є діоксетани. Виходячи з експериментальних фактів та результатів моделювання кінетики реакції за поглинанням кисню і ХЛ-свічення, для неї запропоновано наступну кінетичну модель:



де: $\text{Fe(2+)}_n \text{X}_m$ - комплексо-пов'язані йони Fe(2+);

$\text{Fe(2+)}_k \text{Fe(3+)}_1 \text{O}_j \text{X}_m$ - кисневмісні продукти перетворення комплексо-пов'язаних йонів Fe(2+); S - субстрат.

Наведена модель добре відбиває основні кінетичні ознаки процесу, які спостерігаються в експерименті.

ВИСНОВКИ

1. Узагальнені, суттєво доповнені та експериментально обгрунтовані кінетичні моделі нерозгалужених радикально-ланцюгових процесів окиснення та сумісного окиснення, які супроводжуються утворенням лабільних в умовах перебігу реакцій α -ОН та α -Cl-гідропероксидів, діокситанів, електронно-збуджених продуктів.

Досліджено властивості поверхні сумарної швидкості нерозгалуженого радикально-ланцюгового процесу у суміші двох компонентів у просторі кінетичних параметрів та складу суміші. Одержано сім'ю поверхонь, які обмежують класичну кінетичну модель реакції з довгими ланцюгами. Встановлено критерії, які визначають границі між кінетичними моделями процесів сумісного окиснення та інгібування. Показано, що закономірності кінетики таких процесів в значній мірі визначаються співвідношенням довжин ланцюгів в потоках перехресних реакцій. Дано повний формально-кінетичний опис процесу сумісного окиснення 2-х речовин у присутності селективного інгібітора. Одержано єдину діаграму можливих кінетичних моделей цієї реакції та граничні умови переходу між ними.

2. Виміряні активаційні параметри (близько 40) елементарних реакцій утворення активних радикалів з азодіізобутиронітрилу; обриву ланцюгів α -ОН-, α -Cl- та кумілпероксирадикалами; відриву атома водню кумілпероксирадикалом від молекул кумолу та замічених в кільці бензилових спиртів; відриву атому водню α -ОН-пероксидним радикалом від молекули бензилового спирту; розпаду лабільних в умовах окиснення три- та тетрахлордіокситанів.

3. Проведено комплексне систематичне дослідження впливу будови та середовища на активаційні параметри реакції відриву атому водню пероксирадикалом від α -C-H зв'язку спирту. Вплив середовища співставлено у двох паралельних серіях реакцій одного пероксира-

дикалу з молекулою спирту та вуглеводню. Спираючись на одержані кінетичні дані, показано, що полярність перехідного стану в реакції відриву атому водню дещо більша, ніж вихідного. Про це свідчать зменшення енергії активації із зростанням нуклеофільності середовища та позитивний кутовий коефіцієнт в залежності енергії активації від величин σ^+ -констант замісників Брауна-Окамото.

4. Показано, що α -ОН- та α -Сl-пероксидний радикали під час окиснення бензилового спирту та хлористого бензилу відповідно перетворюються у лабільні α -ОН- та α -Сl-гідроперокси. Запропоновано новий кінетичний тест, який дозволяє розрізнити α -ОН-пероксидний та гідропероксидний радикали у процесі сумісного окиснення спирту з ненасиченою сполукою за співвідношенням швидкостей утворення пероксиду водню та карбонільної сполуки.

5. Доповнено формально-кінетичні уявлення щодо неадіабатичних стадій процесів окиснення. Відкрита і детально досліджена нова неадіабатична реакція при інгібованому гідрохіноном окисненні кумолу. Встановлено стадії, в яких утворюються електронно-збуджені продукти при окисненні хлоретиленів. Розроблено методику хемілюмінесцентних вимірювань кінетичних параметрів реакції розпаду лабільного проміжного продукту неадіабатичної стадії у процесі виходу реакції на стаціонар за його концентрацій.

6. Співставленням кінетики хемілюмінесценції та поглинання кисню при окисненні ліпідів у присутності йонів $Fe(2+)$ встановлено, що ця реакція не має ознак радикально-ланцюгового вироджено-розгалуженого процесу, як це вважалось у літературі. Запропоновано нову, адекватну до експерименту, кінетичну модель реакції.

7. Спираючись на явище КЕФ, одержано рівняння Гаммета з температурно-інваріантним коефіцієнтом пропорційності (ρ_0) та об'єднане рівняння Арреніуса-Гаммета.

8. Проведено статистичний аналіз взятих з літературних джерел експериментальних даних з газофазних реакцій радикального відриву атому Н в рамках емпіричного співвідношення Еванса-Полянї-Семьонова. Встановлено, що при переході від одного класу сполук до другого змінюється лише величина постійного члену (енергія активації термонеїтральної реакції), а значення коефіцієнта перед тепловим ефектом залишається постійним і дорівнює ≈ 0.5 незалежно від типу реакції та знаку її ентальпії.

9. Проаналізовано закономірності трансформції похибок вимірювання констант швидкості або рівноваги реакцій у позірну лінійну залежність між її активаційними чи термодинамічними параметрами. Одержано кількісні співвідношення між величинами похибок та параметрами зумовленого ними позірного компенсаційного ефекту. Кінцеві висновки перевірено на декількох серіях реакцій, досліджених в даній роботі та іншими авторами.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО В ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. Кучер Р.В., Опейда И.А., Мыцк Н.П., Шендрик А.Н. Кинетические закономерности низкотемпературного инициированного окисления смесей бензилового спирта и кумола. // ТЭХ.- 1974.- Т.10.- №6.- С.812-816.

2. Опейда И.А., Шендрик А.Н., Мыцк Н.П. Кинетические параметры окисления бензилового спирта. // Кинетика и катализ.- 1977.- Т.18.- №4.- С.1077.

3. Шендрик А.Н., Опейда И.А. Кинетика и механизм гомолитического жидкофазного окисления бензилового спирта. // Укр.хим.журн.- 1978.- Т.43. №8.- С.855-858.

4. Опейда И.А., Тимохин В.И., Шендрик А.Н., Дубина В.Н. Исследование кинетики и механизма жидкофазного окисления хлористого

бензила. // Укр.хим.журн.- 1978.- Т.43.- №12.- С.1329-1333.

5. Опейда И.А., Тимохин В.И., Шендрик А.Н. О роли стерических факторов и среды в реакциях перекисных радикалов с молекулами α -замещенных толуола. // Сб. Окисление органических соединений в жидкой фазе. Л.: 1978.- С.8-13.

6. Шендрик А.Н., Опейда И.А., Бондаренко Л.И. Реакционная способность замещенных бензиловых спиртов при взаимодействии с кумилперекисным радикалом. // ДАН УССР серия "Б".- 1979.- №3.- С.215-219.

7. Опейда И.А., Шендрик А.Н., Галат В.Ф. Структура и механизм образования перекисных продуктов окисления хлористого бензила. // Укр.хим.журн.- 1980.- Т.46.- №11.- С.1197-1202.

8. Шендрик А.Н., Тимохин В.И., Опейда И.А. Соокисление кумола с хлористым бензилом. // Кинетика и катализ.- 1979.- Т.20.- №6.- С.1565-1567.

9. Шендрик А.Н., Опейда И.А., Галат В.Ф. О получении дибензальдиперекиси. // ЖОрХ.- 1979.- Т.15.- №11.- С.2422.

10. Опейда И.А., Шендрик А.Н. Соокисление бензилового спирта с кумолом и стиролом. // Укр.хим.журн.- 1982.- Т.48.- №7.- С.713-716.

11. Шендрик А.Н., Дубина В.Н., Опейда И.А., Кучер Р.В. Об ингибировании процесса окисления кумола бензиловыми спиртами. // Нефтехимия.- 1982.- Т.22.- №6.- С.760-763.

12. Шендрик А.Н., Дубина В.Н., Опейда И.А. Влияние среды на кинетику соокисления кумола с малыми добавками бензилового спирта. // Кинетика и катализ.- 1984.- Т.25.- №3.- С.745-748.

13. Opeida I.A., Kucher R.V., Timokhin V.I., Shendrik A.N., Kaloyerova V.G. Cooxidation of alkylaromatic compounds and their reactivities. // Oxidat.Commun.- 1983.- V.5.- N1-2.- P.61-73.

14. Опейда И.А., Шендрик А.Н., Дубина В.Н., Качурин И.О. Влияние растворителя на константу скорости реакции кумилперокси-радикала с бензиловым спиртом. // ТЭХ.- 1985.- Т.21.- №5.- С.615-620.

15. Опейда И.А., Шендрик А.Н., Дубина В.Н. Соокисление бензилового спирта с кумолом в диметилсульфоксиде. // Кинетика и катализ.- 1985.- Т.26.- №3.- С.553-559.

16. Опейда И.А., Шендрик А.Н., Дубина В.Н., Качурин И.О. О механизме ингибирования и определения кинетических параметров соокисления в процессах соокисления бинарных смесей. // Кинетика и катализ.- 1986.- Т.27.- №1.- С.56-61.

17. Дубина В.Н., Шендрик А.Н., Качурин И.О., Опейда И.А. Роль среды в процессе соокисления кумола с бензиловым спиртом. // ТЭХ.- 1990.- Т.26.- №5.- С.606-610.

18. Шендрик А.Н., Дубина В.Н., Качурин И.О. К анализу кинетики совместного окисления бинарных смесей в присутствии селективного ингибитора. // ТЭХ.- 1990.- Т.26.- №5.- С.611-615.

19. Шендрик А.Н., Дубина В.Н., Качурин И.О., Опейда И.А. Влияние нуклеофильных свойств растворителя на гомолитический отрыв атома водорода от молекулы бензилового спирта. // Кинетика и катализ.- 1989.- Т.30.- №6.- С.1299-1304.

20. Шендрик А.Н., Опейда И.А. Принцип линейного соотношения свободных энергий. Роль структуры и температуры. // ЖТХ.- 1990.- Т.64.- №10.- С.2616-2625.

21. Опейда И.А., Шендрик А.Н., Дубина В.Н., Качурин И.О. Влияние среды в реакциях гомолитического окисления спиртов. // Сб. Молекулярные взаимодействия, структура и реакц. способн. орг. соед. Киев.: 1989.- С.129-138.

22. Опейда И.А., Шендрик А.Н., Качурин И.О., Николаеве

кий А.Н., Ковган Ю.А., Ботвинко Н.М. Кинетика поглощения кислорода и хемилюминесценции при окислении липидов в присутствии Fe(2+). // Кинетика и катализ.- 1994.- Т.35.- N1.- С.38-44.

23. Шендрик А.Н., Опейда И.А. Анализ условий решения обратных кинетических задач по данным скорость-состав в неразветвленных цепных процессах. // ЖФХ.- 1995.- Т.69.- N7.- С.1185-1190.

24. Шендрик А.Н., Качурин И.О., Опейда И.А. Новый эмиттер хемилюминесценции в ингибированной гидрохиноном реакции окисления кумола кислородом. // ТЭХ.- 1994.- Т.30.- N2.- С.103-107.

25. АС 1575539 (СССР). (1988). N-м-Метоксибензоил-1-(индоллил-3')-1,2-дегидроизохинолин, обладающий действием, ингибирующим перекисное окисление липидов. // Скоробогатова З.М., Жданюк Ю.И., Сорока В.Р., Шендрик А.Н., Шейман А.К.

Shendrik A.N. Kinetic models of the liquid-phase oxidation with participation of the short-life molecular intermediates.

Thesis for Doctor's Degree of Chemical Sciences, Speciality 02.00.04 - Physical Chemistry. The National Academy of Science of Ukraine, L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry. Donetsk. 1996.

There has been carried out the complex systematic study of the kinetics and mechanism of liquid-phase processes of the oxidation and the co-oxidation by the molecular oxygen in which the short-life molecular intermediates (α -OH-, α -Cl-hydroperoxide, dioxitanes, electron excited products) are formed. Grounded on the experimental data kinetic models of such processes have been generalized and completed. Their applicability bounds have been determined. The main features of the overall rate of two substances co-oxidation process surface in the space of kinetic parameters and mixture composition have been investigated. The rate constants and activation parameters of number of elementary reactions have been measured. The relation between the principle of the lability of free energies and the compensation effect have been analyzed using the kinetic data obtained in this work and by

other author. Generalized Arrhenius-Gammett equation has been obtained.

Шендрик А.Н. Кинетические модели жидкофазного окисления с участием короткоживущих молекулярных интермедиатов.

Рукопись диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Национальная Академия наук Украины, Институт физико-органической химии и углекимики им.Л.М.Литвиненко. Донецк. 1996.

Проведено комплексное систематическое исследование кинетики и механизма жидкофазных процессов окисления и соокисления молекулярным кислородом, в ходе которых образуются короткоживущие молекулярные интермедиаты: α -ОН-, α -С1-гидропероксиды, диоксетаны, электронно-возбужденные продукты. Обобщены, дополнены и экспериментально обоснованы кинетические модели таких процессов. Установлены границы их применимости. Исследованы основные особенности поверхности суммарной скорости процесса (окисления двух веществ в пространстве кинетических параметров и состава смеси. Измерены константы скорости и активационные параметры ряда элементарных реакций. С привлечением полученных в работе и другими авторами кинетических данных проанализирована связь между принципом линейности свободных энергий и компенсационным эффектом. Получено обобщенное уравнение Аррениуса-Гаммета.

Ключові слова.

Рідинно-фазне окиснення, сумісне окиснення, кінетика, механізм, кінетичні моделі, константа швидкості, активаційні параметри, короткоживучі молекулярні інтермедіати, електронно-збуджені продукти, хемілюмінесценція.

Підписано до друку 20.06.96 р. Формат 60x84 1/16. Папір
друкарський. Друк офсетний. Умовн. друк. арк. 2.
Замовлення № 626. Тираж 110 прим. Безкоштовно.
Типографія концерну «Азовмаш».

436700

AB 35.322