

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

На правах рукопису

ДМИТРУК ОЛЕКСАНДР ФІЛАРЕТОВИЧ

ЕЛЕМЕНТАРНІ РЕАКЦІЇ ПЕРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ  
У ПРОЦЕСАХ РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК  
(квантово - хімічний опис)

02.00.04 - фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Донецьк 1997



Дисертацією в рукописі

Робота виконана в

р.а

вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор  
Опейда Й.О.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук  
Галстян Г.А.  
доктор фізико-математичних наук, професор  
Лузанов А.В.  
доктор хімічних наук, професор  
Рибаченко В.І.

Провідна організація: Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії  
НАН України

Захист відбудеться "2" 06 1997р о \_\_\_\_ г.

на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 06.10.01 в Інституті  
фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка  
НАН України

340114, Донецьк - 114, вул. Р.Люксембург, 70

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ІнФОВ НАН  
України, 340114, Донецьк-114, вул. Р. Люксембург, 70

Автореферат разісланий "2" 05 1997р.

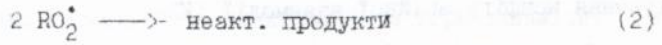
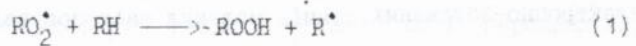
Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

Шендрик О.М.

I. Загальна характеристика роботи.

Актуальність. Пероксильні радикали (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>) є основними проміжними частинками елементарних реакцій процесів рідиннофазного окиснення органічних сполук молекулярним киснем. Вони грають значну роль у процесах старіння та деструкції полімерних матеріалів, окиснення біологічних систем, окиснення та samozagorannya вугілля, а також багатьох високоефективних технологічних процесів отримання жирних кислот, спиртів, фенолу, ацетону і т.д. Швидкість процесу окиснення, а також склад продуктів детермінується реактивністю

RO<sub>2</sub><sup>•</sup> у наступних реакціях:

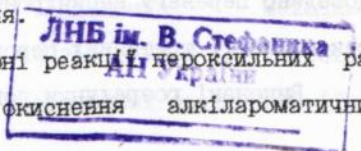


Тому надзвичайно важливим науковим завданням є створення евристичних моделей, які описують механізм взаємодії та реакційну здатність частинок у цих реакціях.

Мета та завдання цього дослідження : Знаходження кількісних залежностей між кінетичними активаційними параметрами в елементарних гомолітичних реакціях процесу окиснення та структурою реактантів. Для реалізації цієї мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Дослідження електронної структури та геометричної будови молекул і радикалів, які є реактантами в елементарних реакціях процесу рідиннофазного окиснення.
2. Пошук та дослідження властивостей перехідних станів (ПС) елементарних реакцій за участю пероксильних радикалів.
3. Встановлення функційної залежності між будовою та реактивністю пероксильних радикалів та молекул, які беруть участь у елементарних реакціях процесу окиснення.

Об'єктами дослідження є елементарні реакції пероксильних радикалів у процесах рідиннофазного окиснення алкілароматичних



вуглеводнів та їх похідних - продуктів переробки нафти та вугілля. Кінетичні закономірності рідиннофазного окиснення цих сполук детально вивчалися школою академіка Кучера Р.В.

Методи дослідження. Як основний метод розрахунку електронної структури радикалів та молекул використовувався метод МЧДП/3. Для систем з відкритою оболонкою (радикалів, катіон - радикалів і т.п.), використовувались наближення: "половинок електрону" (ПЕ), обмеженого Хартрі - Фока (ОХФ), необмеженого Хартрі - Фока (НХФ) та обмеженої конфігураційної взаємодії (КВ), з закритими - ОХФ. Для розрахунку взаємодіючих радикальних пар та електронно-збуджених станів молекул застосовувалося обмежене врахування конфігураційної взаємодії (КВ-2).

Наукова новизна роботи і практична цінність. Виконані квантово-хімічні розрахунки геометричної та електронної структури більш як сотні алкілароматичних молекул, їх похідних та відповідних бензильних та пероксильних радикалів. Проведено аналіз адекватності експерименту квантово-хімічного розрахунку таких важливих фізико-хімічних характеристик молекул як ентальпії утворення і потенціали іонізації в залежності від молекулярної структури алкіларенів та їх похідних.

Досліджено пристосовність різних наближень методу МЧДП/3 до розрахунку конформації алільних та бензильних радикалів.

Показано, що будова замісника (первинний, вторинний або третинний) у пероксильних радикалах визначає конформаційні властивості проміжного інтермедіату реакції рекомбінації - тетраоксиду (Т0). Отримані енергетичні профілі для реакції утворення та альтернативних каналів гомолітичного розкладу Т0, на основі чого доведено перевагу несинхронного механізму розкладу Т0 у випадку рекомбінації третинних пероксильних радикалів.

Виконані розрахунки поверхонь потенційної енергії (ППЕ) для

шести елементарних реакцій відриву атому водню гідропероксильним та формілпероксильним радикалами від молекул з різним типом  $\alpha$ -С-Н зв'язку (первинний, вторинний, третинний та ацильний). Локалізовані точки на ПШЕ, відповідні перехідним станам (ПС) реакцій. Виходячи з властивостей знайдених ПС, для опису реакції гомолітичного обміну атомом водню запропоновано модель раннього перехідного стану з переносом заряду (РПСЗ). На основі цієї моделі одержані рівняння, які пов'язують кінетичні активаційні параметри з електронними та геометричними характеристиками реагентів.

Для радикалів  $\text{CH}_3\text{-X-CH}_2\text{O}_2^\bullet$  (де X:  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-$ ) проведено сканування ПШЕ за координатою реакції ізомеризації пероксильних радикалів. Одержані геометричні, електронні та термодинамічні характеристики ПС. Встановлена пристосовність моделі РПСЗ для оцінки значень кінетичних параметрів реакції ізомеризації пероксильних радикалів.

Висновки, зроблені у роботі, значно доповнюють сучасні уявлення про електронну структуру та реакційну здатність частинок, що беруть участь у радикальних реакціях. Запропонована у роботі модель РПСЗ може бути корисною для спеціалістів, які працюють у галузі рідиннофазного окиснення, при оцінюванні важкодоступних для експериментальних вимірювань кінетичних активаційних параметрів реакцій продовження ланцюга та ізомеризації. Робота має також методичне значення, сприяючи подальшому розвитку концепцій теоретичної фізико-органічної хімії.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на II, III, IV та VI Всесоюзних конференціях по жидкофазному окисленню органических соединений (Москва, 1971р., Мінськ, 1975р., Баку, 1979р., Львів, 1986р.), Всесоюзном совещании " Механизм радикальных реакций окисления" (Таллін, 1972р.), VI и VII Всесоюзных конференціях по химии органических пероксидных соединений (До

нецьк, 1976р., Волгоград, 1980р.), Міжнародному семінарі "Механізм дії та реакційна здатність гідроперекисних розкладувачів та дезактиваторів перекисних радикалів" (Болгарія, Софія, 1977р.), II Міжнародному симпозиумі по окисненню (Венгрія, Будапешт, 1982р.), IX Всесоюзному зібранні по квантовій хімії (Іваново, 1985р.), Всесоюзному зібранні "Кінетика радикальних реакцій в рідкій фазі" (Горький, 1987р.), III Всесоюзній конференції "Фізика та хімія елементарних хімічних процесів" (Москва, 1987р.), Всесоюзній конференції "Кінетика радикальних рідкофазних реакцій" (Ярославль, 1990р.), Всесоюзному зібранні по квантовій хімії (Новосибірськ, 1990р.), Всесоюзній конференції "Селективне окиснення вуглеводородів та ресурсозбереження вуглеводородного сировини" (Харків, 1991р.), X Всесоюзному зібранні по квантовій хімії (Казань, 1991р.), Республіканських семінарах по квантовій хімії (Щурово, 1991, 1993рр.), I, II Міжнародних конференціях "Кінетика радикальних рідкофазних реакцій" (Росія, Ярославль, 1993р., Казань, 1995р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 60 робіт, з них 32 статті, 7 депонованих рукописів та 21 тези доповідей на конференціях.

Особистий внесок дисертанта. Планування та постановка досліджень, обробка результатів, узагальнення, структурно-статистичний аналіз, теоретичне обґрунтування основних положень дисертації. Розрахунки електронної структури пероксильних радикалів проведені Коломієць Л.І., роботи по адаптації до використаних апаратних засобів математичного забезпечення та розрахунки алкіларенів проведені Заречною О.М. За результатами цих робіт під керівництвом автора ними були захищені кандидатські дисертації. У обговоренні окремих результатів брали безпосередню участь - академік НАНУ Кучер Р.В. та проф. Опейда Й.О.

Обсяг та структура роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, заключення, висновків та списку літератури. Робота викладена на 235 сторінках машинописного тексту, містить 31 малюнок, 61 таблицю, список літератури, який містить 275 найменувань.

Перший розділ присвячено короткому огляду літератури по основних елементарних реакціях рідиннофазного окиснення органічних сполук та проблемам розрахунку систем с закритими і відкритими електронними оболонками у рамках методу МЧНДП/3. У другому розділі подано та обговорено результати розрахунку електронної структури, фізико-хімічних та магнітно-резонансних параметрів алкільних, бензильних та пероксильних радикалів у різних наближеннях метода МЧНДП/3. У третьому розділі подано результати досліджень утворення проміжного продукту в реакції рекомбінації пероксильних радикалів та альтернативних каналів його розкладу. У четвертому розділі подано результати розрахунку електронної структури, термодинамічних, спектральних характеристик молекул похідних аренів та їх статистичний аналіз. У п'ятому розділі приведено результати досліджень ПС реакції гомолітичного відриву атому водню пероксильними радикалами від органічних молекул. Дано об-г'рунтування моделі РПСІЗ. Шостий розділ присвячено пристосуванню моделі РПСІЗ до конкретних, експериментально вивчених, реакцій відриву атома водню пероксильними радикалами. У сьомому розділі представлено результати досліджень ПС реакції ізомеризації пероксильних радикалів та пристосування моделі РПСІЗ до розрахунку активацийних параметрів цієї реакції.

## 2. КВАНТОВО - ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАДИКАЛІВ ТА МОЛЕКУЛ - РЕАКТАНТІВ У ЕЛЕМЕНТАРНИХ ГОМОЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЯХ ПЕРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ.

Досліджено вплив послідовного врахування обмінних та

кореляційних поправок у методі МЧНДП/3 (ПЕ, ОХФ, НХФ, КВ) на конформаційні властивості  $\pi$ -електронних радикалів ( $\pi$  - форма), які внаслідок внутрішнього обертання можуть перетворюватись у  $\sigma$ -електронні ( $\sigma$  - форма). Об'єктами дослідження були алільний та бензильний радикали, а також їх метилзаміщені похідні:  $\text{CH}_2\text{CH}^\bullet(\text{CH}_3)$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}^\bullet(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{PhCH}^\bullet(\text{CH}_3)$  і  $\text{PhC}^\bullet(\text{CH}_3)_2$ . Встановлено, що наближення ПЕ у випадку  $\text{PhCH}^\bullet(\text{CH}_3)$  та  $\text{PhC}^\bullet(\text{CH}_3)_2$  вказують на стабільність  $\sigma$  - форми. Показано, що навіть відносно невелика корекція енергії ПЕ у ОХФ здатна принципово змінити висновок про конформаційні властивості системи. Часткове включення ефектів електронної кореляції у КВ призводить до стабілізації  $\pi$ - форми для всіх розрахованих сполук.

Розрахована електронна структура ряду алкіл- та алкіларилпероксисильних радикалів. За зарядовим розподілом пероксильні радикали є полярними частинками з розподілом заряду між пероксидною групою (надлишок електронної густини) та рештою радикалу. Неспарений електрон майже повністю локалізований на атомах пероксидної групи, причому на крайньому атомі кисню 0.6-0.7 електрона та приблизно 0.3 на внутрішньому. Потенціали іонізації, як правило, перевищують 10 еВ та відповідають енергії  $\pi^*$ -орбіти радикала, локалізованої на атомах пероксидної групи. Радикали мають низьколежачий збуджений стан, пов'язаний з  $n \rightarrow \pi^*$  переходом приблизно 1 еВ. Встановлено, що цей перехід зумовлює високі значення  $g$ -фактора (2.014 + 2.020) спектрів ЕПР. Тобто, перераховані фізико-хімічні властивості пероксильних радикалів, в основному, визначаються властивостями пероксидної групи.

Розраховані характеристики електронної структури молекул похідних аренів: поліметил-, поліетил-, поліізопропілбензолів, ароматичних альдегідів та їх похідних (наданих у таб.7), а також радикалів, які утворюються з них за реакцією (1), внаслідок розриву

α-С-Н зв'язку. Встановлено, що, можливо, внаслідок переоцінки ядер-ядерного відштовхування у використаному методі розрахунку, у випадку наявності у бензольному кільці замісників в орто-положенні, оптимізація геометрії призводить до деформації бензольного кільця, що порушує спряження π - електронів кільця і, як наслідок, до збільшення ентальпії утворення відповідних молекул та радикалів. Статистичний аналіз показує, що даний дефект методу призводить до систематичної помилки у розрахунку фізико-хімічних властивостей орто-заміщених молекул аренів та відповідних їм радикалів, який достатньо просто можна урахувати введенням відповідного інкременту. Так, для ентальпії утворення молекул заміщених аренів одержане наступне рівняння багатопараметрової лінійної кореляції:

$$\Delta H_{RH}^{експ} = -(46.40 \pm 5.64) + (1.00 \pm 0.05) \cdot \Delta H_{RH}^{розр} - (13.15 \pm 1.08) \cdot n_{ор} \quad (4)$$

$$n = 24 \quad R = 0.977 \quad S = 19.64 \text{ (кДж/моль)} \quad F = 237.2 \quad p = .0000$$

де  $n_{ор}$  - параметр, який характеризує кількість орто-заміщених положень у бензольному кільці. Для бензильних радикалів, отриманих із поліметилбензолів, відповідне рівняння має вигляд:

$$\Delta H_R^{експ} = -(111.00 \pm 17.16) + (1.33 \pm 0.08) \cdot \Delta H_R^{розр} - (11.68 \pm 1.79) \cdot n_{ор} \quad (5)$$

$$n = 7 \quad R = 0.986 \quad S = 4.22 \text{ (кДж/моль)} \quad F = 122.08 \quad p = .0001$$

При цьому розрахунок радикалів проводився з обмеженим урахуванням КВ (111 конфігурацій) на оптимізованій геометрії, яка була отримана у наближенні "ПЕ". Аналогічні залежності одержані як і для оцінки потенціала іонізації:

$$I_{RH}^{експ} = (.97 \pm 0.00) \cdot I_{RH}^{Купм.} - (.05 \pm 0.01) \cdot n_{ор} \quad (6)$$

$$n = 40 \quad R = 0.999 \quad S = \pm 0.178 \text{ (eВ)} \quad F = 51691.5 \quad p = 0.0000$$

( $I_{RH}^{Купм.}$  - потенціал іонізації, оцінений за теоремою Купманса), так і енергії електронного переходу  $T_1 \leftarrow S_0$  спектрів фосфоресценції молекул поліметилбензолів:

$$\nu_{O,O} = (1.01 \pm 0.00) \cdot \nu_{O,O}^{DOP} + (295.05 \pm 47.32) \cdot n_{OR} \quad (7)$$

$$n = 9 \quad R = 0.999 \quad S = 225.52 \text{ (см}^{-1}\text{)} \quad F = 70906.7 \quad p = 0.0000$$

У останньому випадку, розрахунок проводився з обмеженим урахуванням КВ (всього враховувалося 79 однократно- та двохкратнозбуджених електронних конфігурацій). Для більш ніж п'ятдесяти органічних сполук, проведено розрахунок енергій розриву С-Н-з'язків, які знаходяться у  $\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку. Встановлено, що в кожному з розглянутих рядів молекул заміщених аренів, розрахована енергія розриву  $\alpha$ -С-Н-зв'язків практично не змінюється. Зміни  $D_{C-H}$  при переході від одного класу до другого значні, і їх тенденція відповідає змінам експериментальних значень: метилбензол ( $D_{C-H} = 356$  кДж/моль) > етилбензол ( $D_{C-H} = 332$  кДж/моль) > ізопропілбензол ( $D_{C-H} = 312$  кДж/моль) > бензальдегід ( $D_{C-H} = 303$  кДж/моль).

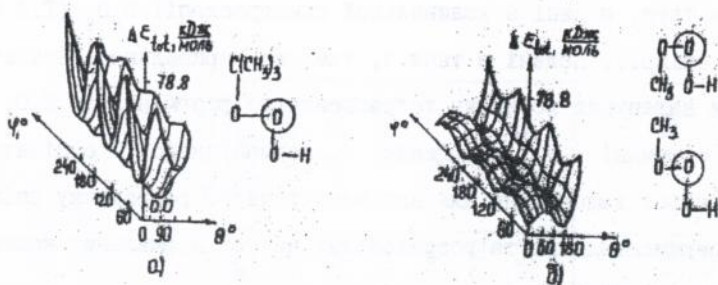
### 3. РЕАКЦІЯ РЕКОМБІНАЦІЇ ПЕРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ .

#### 3.1 Електронна структура тетраоксидів.

ТО - перший з проміжних продуктів реакції рекомбінації  $RO_2^{\cdot}$ , і його властивості визначають подальший механізм цієї реакції. Тому були вивчені конформаційні особливості найпростіших представників ТО:  $H_2O_4$ ,  $CH_3O_4H$ ,  $CH_3O_4CH_3$ ,  $C_2H_5O_4H$ ,  $(CH_3)_2CHO_4H$ ,  $(CH_3)_3CO_4H$ , основні електронні характеристики яких надані у табл.1.

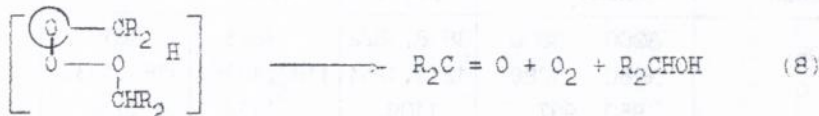
Встановлено, що ІПЕ для зв'язаного обертання алкільного замісника навколо зв'язків С-О та центрального пероксидного зв'язку О-О у молекулі  $CH_3O_4H$  має шість чітко виражених мінімумів (мал.16). Три мінімуми відповідають транс-положенню метильної групи відносно  $\delta$ -атома кисню, решта три відносяться до цис-конфігурацій. Бар'єр для переходу з транс- у цис-конфігурацію дорівнює  $\sim 8$  кДж/моль. Заміщення метильної групи у молекулі ТО на трет-бутильну призводить до зникнення цисоїдного конформера

(мал.1а). Тобто, первинні та вторинні пероксильні радикали рекомбінують з утворенням цисоїдної та трансоїдної конформацій ТО.

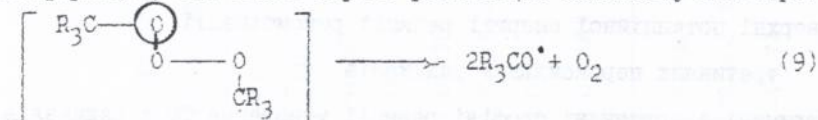


Мал.1 Поверхні потенційної енергії для зв'язаного обертання замісників у ТО - а)  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_4\text{H}$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CO}_4\text{H}$ ;

Цисоїдна конформація зручна для перебігу реакції (2) за механізмом Рассела:



Тому слід очікувати, що рекомбінація первинних та вторинних пероксильних радикалів може здійснюватися і за реакцією (8), і за (9). Третинні пероксильні радикали утворюють ТО тільки у трансоїдній конформації, яка більш сприяє реалізації механізму Бланшара:



Характерною особливістю електронної структури ТО (табл.1) є те, що центральні атоми кисню є майже електронейтральними, а кінцеві достатньо поляризованими, а потенціали іонізації більше 10 еВ, тобто, у цілому, тетраоксидна група є електроно-акцепторною. Вертикальний потенціал іонізації у молекулах  $\text{RO}_4\text{H}$  змінюється у залежності від ізоструктури R у ряді: перв-R > втор-R > трет-R.

Реакція утворення первинних та вторинних ТО є слабо

екзотермічною, а третинних - слабо ендотермічною, тобто константа рівноваги цієї реакції повинна мало залежати від температури.

Єдиним експериментальним фактом, за яким можна оцінити отримані результати, є дані з коливальної спектроскопії  $H_2O_4$  (Т.В.Ягдовська з співр.), подані в табл.1, там же приведено результати розрахунку валентних коливань тетраоксидного фрагменту у  $H_2O_4$  та  $CH_3O_4H$ , отримані у наближенні гармонічного осцилятора. Спостерігається задовільне для напівемпіричного розрахунку співпадіння експериментальних та розрахованих частот нормальних коливань молекул  $H_2O_4$  та  $CH_3O_4H$ .

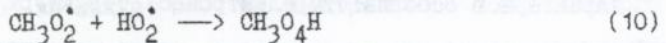
Таблиця 2  
Частоти валентних коливань  $\nu_0$  ( $cm^{-1}$ ).

Тип коливань	$H_2O_4$		$CH_3O_4H$ (розр.)	
	експ.	розр.	транс	цис
$\nu_{OH}$	3200 - 3800	3818, 3822	3823	3819
$\nu_{OO}$	1260 - 1280	1211, 1254	1187, 1236	1187, 1233
$\nu_{OцOц}$	850, 997	1109	1114	1114

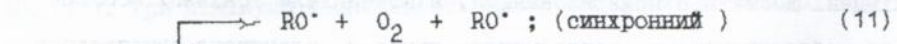
Введення метильної групи не викликає суттєвої зміни частот коливань кисневого фрагменту, що свідчить про їх характеристичність.

### 3.2 Поверхні потенційної енергії реакції рекомбінації третинних пероксильних радикалів.

Отримані енергетичні профілі реакції утворення  $TO$  з радикалів



та альтернативних шляхів розкладу  $TO$ , що утворюється:



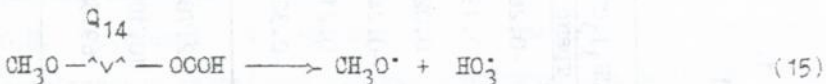
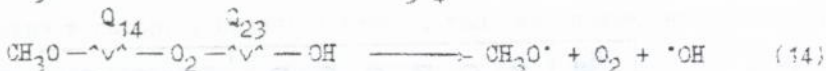
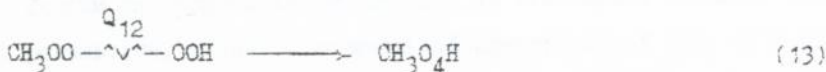
Розрахунки виконані з урахуванням КВ для одно- та двократно-збуджених електронних конфігурацій (79 конфігурацій). Як координа-

Таблиця 1.

Розподіл зарядів( $q$ ), дипольний момент( $\mu, D$ ), потенціал іонізації ( $I, eV$ )  
молекул  $TO$  та ентальпія утворення ( $\Delta H_f^\circ, кДж/моль$ )

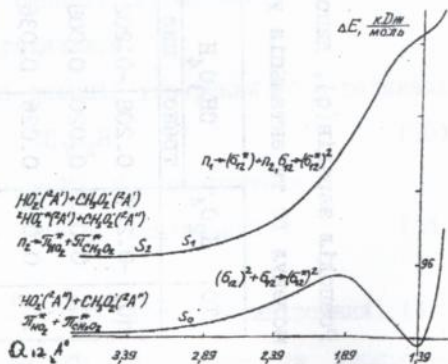
TO	$H_2O_4$	$CH_3O_4H$		$CH_3O_4CH_3$		$C_2H_5O_4H$		$(CH_3)_2CHO_4H$		$(CH_3)_3CO_4H$
		транс	цис	транс	цис	транс	цис	транс	цис	транс
$qO_4$	-0.247	-0.208	-0.202	-0.203	-0.213	-0.228	-0.222	-0.247	-0.239	-0.261
$qO_1$	0.032	0.020	0.008	0.016	0.023	0.022	0.010	0.018	0.004	0.130
$qO_2$	0.020	0.026	0.036	0.016	0.024	0.025	0.033	0.022	0.034	0.020
$qO_3$	-0.237	-0.240	-0.245	-0.203	-0.213	-0.241	-0.245	-0.242	-0.246	-0.242
$qH$	0.215	0.215	0.212	-	-	0.214	0.211	0.213	0.210	0.210
$qC$	-	0.345	0.348	0.346	0.351	0.360	0.362	0.349	0.350	0.320
$\mu$	2.361	2.230	1.930	0.259	1.970	2.510	1.900	2.686	2.220	2.780
$I$	11.021	10.621	10.600	10.370	10.440	10.480	10.460	10.290	10.330	10.180
$\Delta H_f^\circ$	-16.58	-12.69	-11.74	-9.70	-3.59	-68.99	-67.86	-85.98	-87.53	-69.58

ти реакцій (10 - 12) використовувались переміщення (Q) атомів кисню тетраоксидного фрагменту (13 - 15), які відповідають модам нормальних коливань атомів цього фрагменту.



На мал.2 наведено результати сканування ПШЕ системи (10) по координаті реакції  $Q_{12}$ , яка відповідає реакції утворення  $\text{TO}$  з пероксильних радикалів. Основний терм  $S_0$  проходить через максимум з  $\Delta E = 0.8$  еВ (77 кДж/моль). Бар'єр виникає при  $Q_{12} = 2.0$  Å та пов'язаний з дестабілізуючим ефектом неподілених пар реакційного центру. У процесі зближення двох  $\pi$ -електронних систем пероксильних радикалів виникає конкуренція між стабілізацією системи за рахунок утворення  $\sigma_{12}$ -зв'язку та дестабілізацією при відштовхуванні неподілених пар. У перехідному стані настає рівновага, після якої зв'язування починає переважати, при цьому відбувається інвертування  $\text{MO}$  у конфігурації  $S_0$  (тобто, опускання  $\sigma_{12}$  та підняття  $\text{MO}$ , які належать до неподілених пар). Система набуває стійкої конфігурації  $\text{TO}$  з замкнутою оболонкою  $S_0$ , у якій неподілені пари стають ортогональними між термами  $S_1$  та  $S_2$  відносно  $S_0$  становить 1.03 еВ (99 кДж/моль) та 1.07 еВ (103 кДж/моль) відповідно.

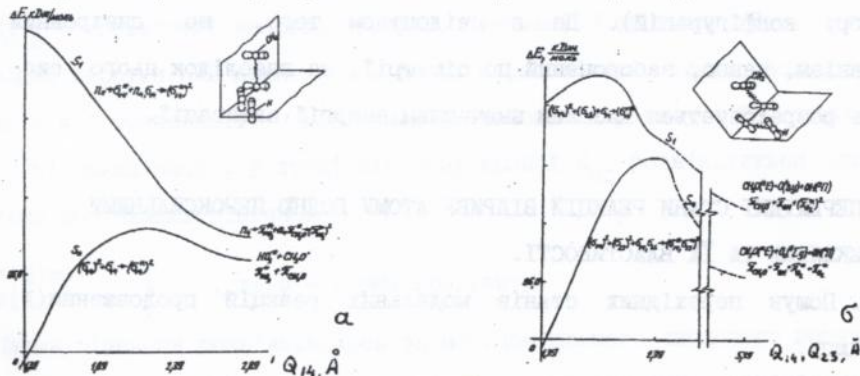
Експериментальне значення нижнього переходу  $2A'' \rightarrow 2A'$  для іозольованих радикалів  $\text{HO}_2^\bullet$  та



Мал.2 Енергетичний профіль реакції утворення  $\text{CH}_3\text{O}_4\text{H}$ .

нальними. Терми  $S_1$  та  $S_2$  пов'язані із взаємодією електронно-збудженого стану ( $^2A'$ ) радикалу  $RO_2^*$  з основним станом ( $^2A''$ ) другого радикалу. На відстані  $Q_{12}$ , яка дорівнює  $3.4 \text{ \AA}$ ,  $CH_3O_2^*$  становить  $0.873 \text{ eV}$  ( $84 \text{ кДж/моль}$ ) та  $0.915 \text{ eV}$  ( $88 \text{ кДж/моль}$ ) відповідно. Розщеплення між термами  $S_1$  та  $S_2$  у цій точці становить  $0.04 \text{ eV}$  ( $4 \text{ кДж/моль}$ ), що майже точно відповідає різниці експериментальних енергій переходів у цих радикалах. Як і слід було очікувати, рекомбінація РП у  $T_1$ -стані неможлива. У міру утворення продукту  $T_1$  стан зводиться до  $n\pi^*$ -збудження  $TO$  (у районі  $PC \Psi(T_1) \approx 0,948\Phi_{12} \sigma_{12}^* + \dots$ ).

На мал.3а надані результати сканування ППЕ системи (12) за координаток  $Q_{14}$ , що відповідає несинхронному каналу гомолітичного розкладу  $TO$ . У процесі реакції відбувається розрив  $\sigma_{14}$ -зв'язку та утворення двох  $n$ -електронних орбіталей радикалів  $HO_2^*$  та  $CH_3O_2^*$ . Енергетичний профіль цього процесу описується нижнім основним термом  $S_0$ . На відстані  $Q_{14}$ , яка дорівнює  $2.2 \text{ \AA}$ , терм має максимум з величиною  $\Delta E = 1.58 \text{ eV}$  ( $152 \text{ кДж/моль}$ ). Природа енергетичного бар'єру пов'язана, як у випадку системи (10), з дестабілізуючим ефектом неподілених електронних пар атомів кисню, які у  $PC$  знаходяться у планарному положенні відносно один одного.



Мал.3 Енергетичні профілі реакції розкладу  $CH_3O_4H$  ( а - несинхронного, б - синхронного механізмів).

На мал.3б надані результати сканування системи (3.2) при синхронній зміні  $Q_{14}$  та  $Q_{23}$ . У процесі цієї реакції відбувається розрив двох пероксидних зв'язків та утворення  $\pi$ -електронних орбіталей двох оксирадикалів та молекули кисню. Основний терм  $S_0$  та терм  $T_1$  призводять до утворення молекули кисню у основному триплетному стані ( $^3\Sigma_g^-$ ), збуджений триплетний терм  $T_2$  - до утворення нижнього синглетного стану молекули кисню ( $^1\Delta_g$ ). ?Рассцепление між термами  $S_0$  та  $T_2$  при значенні координати реакції 5,4 Å становить 0.75 еВ (72 кДж/моль), що дорівнює інтегралу  $h_{pp}$ , та енергії  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  переходу молекули  $O_2$  у методі МЧНДП/3. Експериментальне значення електронного переходу  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  дорівнює 0.98 еВ (94 кДж/моль).

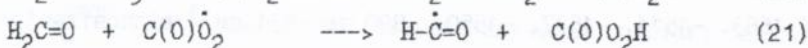
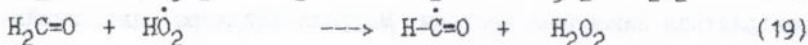
При значенні координати реакції 2.3 Å основний терм  $S_0$  проходить максимум з величиною бар'єру 3.24 еВ (313 кДж/моль). У ПС цієї реакції також спостерігається планарне розташування неподілених електронних пар, яке призводить до дестабілізації цього стану. Аналіз вкладів конфігурацій у хвильову функцію основного стану ( $\Psi_0$ ) показав, що коли система рухається до ПС, внесок нульової конфігурації замкнутої оболонки зменшується, і після точки перевалу стає зникаюче малим (тобто, відбувається різка зміна набору конфігурацій). Це є свідомством того, що синхронний механізм, певно, заборонений по симетрії, та внаслідок цього система розраховується високим значенням енергії активації.

## 5. ПЕРЕХІДНІ СТАНИ РЕАКЦІЇ ВІДРИВУ АТОМУ ВОДНЮ ПЕРОКСИЛЬНИМИ РАДИКАЛАМИ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ.

5.1. Пошук перехідних станів модельних реакцій продовження ланцюгу.

Проведено пошук перехідних станів наступних реакцій:





Для локалізації ПС реакцій (16-21) була розроблена спеціальна методика, яка складається з трьох етапів пошуку. Основна ідея полягає у розкладанні всього простору змінних, які описують положення ядер "квазімолекулярної" системи, якою в ПС, на підпростір координати реакції  $Q=f(R_{\text{OH}}, R_{\text{OH}})$  та підпростір решти незалежних змінних  $\{X\}$ . Далі використовується властивість наближення нульового диференційного перекривання, згідно з яким повну енергію системи можна дати у вигляді суми двохатомних та одноатомних складових. У цьому випадку існує єдиний перетин на поверхні потенційної енергії, одержаний за умови:

$$E_{\text{R}\dots\text{H}}(Q) = E_{\text{H}\dots\text{OOR}}(Q), \quad (22)$$

$$\text{де } E_{\text{R}\dots\text{H}}(Q) = \sum_A E_{\text{A-H}}(Q) \quad \text{та} \quad E_{\text{H}\dots\text{OOR}}(Q) = \sum_B E_{\text{H-B}}(Q). \quad (23)$$

Тут  $E_{\text{A-H}}$  - двохатомні енергії атомів А фрагменту R з атомом H та  $E_{\text{H-B}}$  - двохатомні енергії атому H з атомами B фрагменту ROO. Отриманий перетин ППЕ являє собою криву параболічного типу, нормальну до лінії трансляції, з мінімумом у районі перевалу. На другому етапі локалізації, у точці мінімуму кривої  $E_{\text{eq}}$  розв'язується система пов'язаних рівнянь:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma(Q)=0 \\ \sigma(X)=0 \end{array} \right\} , \text{ де } \sigma - \text{ норма градієнту.}$$

Перше рівняння розв'язувалось за методом прямого числового пошуку; у кожній точці розв'язку цього рівняння проводилась мінімізація енергії відносно змінних X (друге рівняння) методом Флетчера.

I, нарешті, на третьому етапі проводиться ідентифікація сітлової точки: обчислюється гесіан, проводиться його діагоналізація та перевіряється виконання теореми Маррела-Лейдлера для знайденої структури ПС. Для всіх ПС отримані єдині значення уявних частот  $\nu^*$  (-1683, -1511, -1627, -1550, -890 та -931  $\text{см}^{-1}$  відповідно), які відповідають моді антисиметричного коливання С...Н...О, тобто атоми реакційного центру лежать на одній прямій:  $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$

#### 4.2 Структура ПС модельних реакцій.

Для знайдених структур ПС проведено розрахунок суми квадратів мас-зважених викривлень ( $d_i$ ) декартових координат атомів:

$$D_m^2 = \sum_{i=1}^N m_i \cdot d_i = \sum m_i \cdot \{ (x_i' - x_i)^2 + (y_i' - y_i)^2 + (z_i' - z_i)^2 \}$$

Координати, відмічені штрихом, відносяться до ПС, а без штриха або до вихідного стану реагентів або до кінцевих продуктів. Розраховані значення  $D_m^2$  надані в табл.3.

Таблиця 3

Значення суми квадратів мас-зважених викривлень декартових координат атомів ПС відносно вихідного та кінцевого станів реакцій (16 - 21).

Реакція	$D_m^2$ ( $\text{г} \cdot \text{Å}^2$ )	
	відн.реагентів	відн.продуктів
16	0.01	20.04
17	0.07	30.04
18	0.02	49.68
19	0.01	0.06
20	0.03	23.17
21	0.08	0.90

Як виходить з отриманих результатів, структура ПС являє собою слабо викривлену структуру вихідних реагентів і знаходиться досить далеко від продуктів реакції, тобто ми маємо справу з "раннім перехідним станом".

### 4.3 Розрахунок кінетичних активаційних параметрів модельних реакцій.

У таблиці 4 наведені розраховані активаційні та кінетичні параметри реакцій (16-21): ентальпії активації  $\Delta H^\ddagger$ ,  $Q$  - тепловий ефект,  $K_p^{\text{експ}}$  - експериментальні середні значення констант швидкості з кумілшпероксильним радикалом для молекул органічних сполук, які містять первинний, вторинний, третинний та ацильний С-Н зв'язки, що знаходяться у  $\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку (реакції 16-19), толуолу та бензальдегіду з пероксильним радикалом бензальдегіду (реакції 20, 21) при 348°К. ( $K_1/K_3$  - відношення розрахованої константи швидкості  $i$ -тої реакції до константи швидкості реакції(18);  $A$  - розраховані значення преекспонентів; у останньому стовпці подано приведені до реакції (18) експоненційний член рівняння Арреніуса. Розрахунок преекспонентів  $A$  за отриманим значенням ентропії активації (табл.6) дає величину порядку  $10^6 - 10^7$  л/моль·с, що лежить у межах експериментальних значень ( $10^4 - 10^7$  л/моль·с).

Таблиця 4.

Активаційні та кінетичні параметри реакцій(16 - 21).

Реакція	$\Delta H^\ddagger$ кДж МОЛЬ	$Q$ кДж МОЛЬ	$K_p^{\text{експ}}$ л МОЛЬ·сек	$K_1/K_3$	$A$ л МОЛЬ·сек	$e^{[(E_3-E_1)/RT]}$
(16)	93.8	6.9	0.2	0.2	$8.6 \cdot 10^6$	0.1
(17)	89.1	-27.6	0.6	0.4	$2.5 \cdot 10^6$	0.5
(18)	87.3	-57.9	1.0	1.0	$3.2 \cdot 10^6$	1.0
(19)	74.9	-27.5	50.0	1600.0	$3.6 \cdot 10^7$	150.0
(20)	82.0	-10.9	15.8	7.4	$2.9 \cdot 10^6$	8.4
(21)	69.0	-45.2	15800.0	4567.0	$8.9 \cdot 10^6$	1670.0

Розраховані енергії активації є симпатними до експериментально оцінених, однак за абсолютним значенням є завищеними на 40-50 кДж/моль. Відносні значення констант  $K_1/K_4$  добре узгоджуються з експериментальними величинами, за

виключенням аномально високого значення для реакцій (19 та 21). Аналіз відносних величин  $\exp[(E_3 - E_1)/RT]$  експоненціального члену рівняння Ареніуса дає дещо краще узгодження з експериментальним рядом реакційної здатності. Можливо, ентропія активації одержана з систематичною похибкою для реакцій (16 - 18), або з похибкою для реакцій (19 та 21).

#### 4.4 Електронні властивості ПС.

В табл.5 надано розподіл спінової та зарядової густини на фрагментах реакційного центру реакцій (16 - 21). За розподілом спінової густини структури ПС більш близькі до структури реагентів. В той же час, значна частина спінової густини зосереджена на алкільному фрагменті R (тобто відбувається утворення радикалу R<sup>\*</sup>). Спінова густина на пероксидному фрагменті збільшується при переході від реакції (16) до реакції (21), тобто ПС (21) є "найранішим" із усіх ПС, а ПС (16) - "найпізнішим".

Таблиця 5.

Спінова густина ( $\rho^*$ ), заряди ( $q^*$ ) на фрагментах ПС реакцій (5.1-5.6).

Реакція	$\rho^*$			$q^*$		
	R	H	O <sub>2</sub> г	R	H	O <sub>2</sub> г
(16)	0.4807	-0.1737	0.6930	0.0218	0.1105	-0.1323
(17)	0.4322	-0.1684	0.7362	0.0349	0.0855	-0.1204
(18)	0.4352	-0.1752	0.7400	0.0468	0.0737	-0.1205
(19)	0.4234	-0.1911	0.7674	0.0854	0.0148	-0.1002
(20)	0.3735	-0.1375	0.7640	0.0561	0.0808	-0.1369
(21)	0.3456	-0.1543	0.8087	0.1232	-0.0122	-0.1110

(R - алкільний фрагмент, а O<sub>2</sub>г - пероксидний фрагмент ПС)

В ПС реакцій (16-21) спостерігається суттєвий розділ зарядів, який можна трактувати як перенос електронної густини з молекулярного фрагмента RH на пероксильний радикал гO<sub>2</sub> (табл.5). Причому, спостерігається антибатна залежність між величиною перенесеного заряду  $q_R^*$  та ентальпією активації реакції  $\Delta H^*$ , тобто чим більш поляризований ПС, тим менша ентальпія активації:

$$\Delta H^\ddagger = (97.84 \pm 1.50) - (247.07 \pm 21.47) \cdot q_R^\ddagger \quad (24)$$

R = 0.985      SE = 1.78      F = 132.4      p = 0.0003

Одержаний результат відкриває перспективи для оцінки енергії активації у реакції (1), але для цього необхідно знайти відносно простий зв'язок між величиною переносу заряду у ПС реакції та характеристиками електронної будови ізолюваних молекул реагентів.

Після відповідного аналізу такий вираз було знайдено у вигляді:

$$q_R^\ddagger = (0.58 \pm 0.02) + (1.31 \pm 0.03) \cdot f_H + (5.08 \pm 0.20) \cdot f_O \quad (25)$$

$$R = 0.998 \quad S. = 0.001 \quad F = 1250.0 \quad p = 0.0000$$

де  $f_H = (|q_H|/I_{RH})^{1/2}$  та  $f_O = (|q_O|/I_{RO_2})^{1/2}$  - величини, які характеризують електронно-донорні властивості RH та електронно-акцепторні властивості  $RO_2^\bullet$ .  $I_{RH}$  та  $I_{RO_2}$  - потенціали іонізації RH та  $RO_2^\bullet$  відповідно.

#### 4.5 Оцінка ентропії активації модельних реакцій.

Для бімолекулярної реакції (1) ентропія активації дорівнює :

$$\Delta S^\ddagger = S^\ddagger - (S_{RH}^O + S_{RO_2}^O) \quad (26)$$

де  $S^\ddagger$  - ентропія утворення ПС, а  $S_{RH}^O$  та  $S_{RO_2}^O$  - значення ентропій утворення RH та  $RO_2^\bullet$  відповідно. У табл. 6 надані розраховані за рівнянням (26) значення ентропії активації та її складових.

У загальному випадку при теоретичному розрахунку ентропії активації найбільшій складності виникають при розрахунку ентропії утворення ПС, оскільки необхідно знання його геометричних та частотних характеристик. Однак локалізація ПС на поверхні потенційної енергії реакції потребує дуже великих затрат машинного часу. Серйозною проблемою є також і розрахунок частотних характеристик для вихідних реагентів у випадку їх багатоманітності. Тому була зроблена спроба виразити ентропію активації у вигляді емпіричних співвідношень, які використовують легко доступні електронно-структурні параметри реагентів.

В силу "раннього" ПС реакції(1) слід очікувати, що об'єм (V)

Таблиця 6.

Значення ентропій активації ( $\Delta S^\ddagger$ ) та їх складових за ступенями свободи (в Дж/моль $\cdot$ °К) для реакцій (16 - 21).

реакція	$\Delta S_{\text{ел.}}^\ddagger$	$\Delta S_{\text{тран.}}^\ddagger$	$\Delta S_{\text{об.}}^\ddagger$	$\Delta S_{\text{кол.}}^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
(16)	0.0	-145.1	-50.1	66.3	-128.8
(17)	0.0	-146.5	-53.7	59.8	-140.4
(18)	0.0	-147.5	-58.7	67.5	-138.7
(19)	0.0	-143.0	-32.2	58.3	-116.9
(20)	0.0	-148.8	-70.8	79.4	-140.0
(21)	0.0	-146.1	-49.5	66.7	-128.9

ПС буде близьким до суми об'ємів реагентів, тоді трансляційна складова ентропії активації повинна бути пропорційною до логарифма приведеної молекулярної маси реагентів. Дійсно, така залежність існує :

$$\Delta S_{\text{транс.}}^\ddagger = -(25.97 \pm 0.00) - (2.98 \pm 0.00) \cdot \ln(M_{\text{пр.}}) \quad (27)$$

$$R = 0.999 \quad S = 0.002 \text{ (Дж/моль}\cdot\text{°К)}. \quad F = 264253.0 \quad p = 0.0000$$

де  $M_{\text{пр.}} = M_{\text{RH}} \cdot M_{\text{RO}_2} / (M_{\text{RH}} + M_{\text{RO}_2})$  - приведена маса реагентів,  $M_{\text{RH}}$  та  $M_{\text{RO}_2}$  - молекулярні маси RH та  $\text{RO}_2$  відповідно.

Слід очікувати, що коливальна складова ентропії активації в основному буде визначатися вкладом низькочастотних скелетних коливань остова відносно атомів реакційного центру (С...Н...О). Відомо, що силові константи залежать від зарядового розподілу, тому було здійснено спробу знайти зв'язок між  $\Delta S_{\text{кол.}}^\ddagger$  та зарядовим розподілом. Дійсно, коливальну складову ентропії активації

вдалося апроксимувати наступним чином:

$$\Delta S_{\text{кол.}}^\ddagger = (.14 \pm 0.04) \cdot (1/q_{\text{H}}) - (2.57 \pm 0.10) \cdot (1/q_{\text{O}}) + (3.85 \pm 0.97) \cdot (1/q_{\text{C}}) + (14.23 \pm 3.79) \cdot \ln(q_{\text{C}}) \quad (28)$$

$$R = 0.999 \quad S = 1.63 \text{ (Дж/моль}\cdot\text{°К)} \quad F = 2430.6 \quad p = 0.0004$$

де  $q_{\text{H}}$ ,  $q_{\text{O}}$  та  $q_{\text{C}}$  електронні заряди на відповідних атомах реакційного центру.

Для обертальної складової ентропії активації ( $\Delta S_{\text{об.}}^\ddagger$ ), на відміну, скажімо, від трансляційної та коливальної, явно не очі-

кується залежність від обертальних характеристик ізольованих реагентів. Однак, було одержано рівняння, яке пов'язує  $\Delta S_{\text{об}}^{\ddagger}$  з ентропіями обертання ізольованих реагентів :

$$\Delta S_{\text{об}}^{\ddagger} = (15.36 \pm 2.02) - (.69 \pm .05) \cdot S_{\text{об}}^{\text{RH}} - (.72 \pm .07) \cdot S_{\text{об}}^{\text{RO}_2} \quad (29)$$

$$R = 0.975 \quad S = 1.97 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{°K)} \quad F = 97.5 \quad p = 0.0019$$

## 5. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ С-Н ЗВ'ЯЗКУ ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ У РЕАКЦІЇ ВІДРИВУ АТОМУ ВОДНЮ ПЕРОКСИЛЬНИМИ РАДИКАЛАМИ .

### 5.1. Розрахунок активаційних параметрів у рамках методу "раннього перехідного стану з переносом заряду".

Проведено структурно-статистичний аналіз великого масиву кінетичних даних за реакціями пероксильних радикалів з молекулами органічних сполук у рамках моделі раннього перехідного стану з переносом заряду (РПСЗ).

Аналіз здійснено на базі рівняння Арреніуса, наданого у наступному вигляді:

$$\lg k_p = \lg A - .43 \cdot (1000 \cdot E_a) / RT \quad (30)$$

Окремо обчислювались енергія активації ( $E_a$ ) та логарифм преекспоненційного множника ( $\lg A$ ). Енергія активації апроксимувалась функцією параметрів, що характеризують ступінь переносу заряду  $f_o$  та  $f_h$  (див. розд. 4).

З використанням експериментальних даних по енергіях активації реакції (1), молекул заміщених аренів різної будови та пероксильних радикалів, надані у табл. 7, одержано наступне емпіричне рівняння для розрахунку енергії активації у цій реакції:

$$E_a = (925.13 \pm 99.15) + (483.58 \pm 48.32) \cdot \lg(f_o/m_o) - (78.15 \pm 4.38) \cdot \lg(f_h/m_h) + (1.02 \pm .13) \cdot \text{сук} \quad (31)$$

$n = 20$   $R = 0.993$   $S = 1.28$  (кДж/моль)  $F = 305.9$   $p = 0.0000$   
де  $m_o$  та  $m_h$  - атомні маси кисню та водню відповідно, сук - параметр, який характеризує неароматичний цикл (тобто якщо реакційноздатний С-Н зв'язок відноситься до такого циклу, то

сук=1 інакше 0). Розраховані за рівнянням(31)  $E_a^{\text{розрах}}$  та експериментальні значення  $E_a^{\text{експ}}$  надані у таблиці 7.

$LgA$  рівняння (30) можна записати у такому виді:

$$LgA = LgA_{\text{тр}} + LgA_{\text{об}} + LgA_{\text{кол}} \quad (32)$$

де  $LgA_{\text{тр}}$ ,  $LgA_{\text{об}}$  та  $LgA_{\text{кол}}$  трансляційна, оберտальна та коливальна складові. Для розрахунку величини  $LgA$  використовувався підхід, викладений раніш у розд.4. При цьому у випадку апроксимації  $LgA_{\text{об}}$  враховувалась не тільки ентропія обертання реактантів ( $\Delta S_{\text{об}}^{\text{RH}}$ ,  $\Delta S_{\text{об}}^{\text{RO}_2}$ ), а також ентропія внутрішнього обертання ( $S_{\text{вн.об}}^{\text{PC}}$ ), пов'язана з появою у ПС додаткового ступеня свободи, зумовленого обертанням груп  $R_1$  та  $R_j$  відносно осі (C...H...O), яка є координатою реакції.

З урахуванням зроблених допущень, використовуючи рівняння (30 - 31) та після обробки за допомогою методів регресійного аналізу кінетичних даних з реакційної серії, вказаної у таблиці 7, отримані такі вирази для  $LgA_1$ :

$$LgA_{\text{кол}} = (1.26 \pm 0.12)/q_o - (0.07 \pm 0.00)/q_h - (0.37 \pm 0.06)/q_c - (3.95 \pm 0.69)Lg(q_c) + (0.35 \pm 0.11) \cdot n_{\text{OR}} \quad (33)$$

$$LgA_{\text{об}} = (0.31 \pm 0.09) \cdot S_{\text{об}}^{\text{RH}} + (0.56 \pm 0.09) \cdot S_{\text{об}}^{\text{RO}_2} + (0.28 \pm 0.01) \cdot S_{\text{вн.об}}^{\text{PC}} \quad (34)$$

$$LgA_{\text{тр}} = (9.49 \pm 2.83) \cdot LgM \quad (35)$$

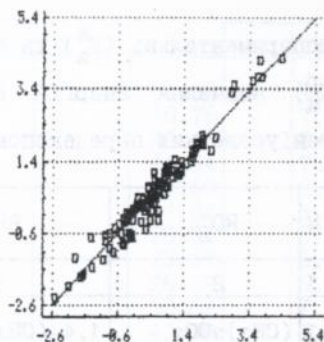
де  $M = (M_{\text{RH}} \cdot M_{\text{RO}_2}) / (M_{\text{RH}} + M_{\text{RO}_2})$  - приведена маса взаємодіючих реагентів.

Експериментальні та розраховані з використанням рівнянь (30-35) значення  $Lgk_p$  для реакційних систем, які містять алкіларени з різними наборами алкільних замісників, ароматичні альдегіди та спирти, всього 102 константи, вимірені у температурному інтервалі 278+358°K, досить добре корелюють між собою (мал 4). Коефіцієнт кореляції дорівнює 0.967, стандартна похибка становить  $\pm 0,365$ , критерій Фішера дорівнює 720.45, що відповідає

100% вірогідності моделі.

Мал.4 Графік залежності експериментальних ( $\lg k_p^{\text{експ.}}$ ) та розрахованих за рівнянням (30) значень ( $\lg k_p^{\text{розра.}}$ )

$\lg k_p^{\text{експ.}}$



$\lg k_p^{\text{розра.}}$

### 5.2. Компенсаційний ефект.

Статистичний аналіз показує, що між розрахованими за рівнянням (31,32) значенням

енергії активації та логарифму передкоefficientного множника спостерігається КЕФ, який описується наступним рівнянням:

$$\lg A = (3.94 \pm 0.15) + (0.08 \pm 0.00) \cdot E_a + (1.91 \pm 0.11) \cdot \text{сук} \quad (36)$$

$$n = 63 \quad R = 0.985 \quad S = 0.18 \quad F = 305.9 \quad p = 0.0000$$

Аналіз складових частин  $\lg A$  дозволяє зрозуміти природу залежності, що спостерігається. У цьому випадку трансляційна та оберտальна складова, маючи протилежні знаки, частково компенсуючи себе, у сумі є приблизно константою: для циклічних сполук  $12.71 \pm 0.30$  та для всієї решти  $10.28 \pm 0.30$ . Таким чином, зміна  $\lg A$  лінійно залежить тільки від значень його коливальної складової:

$$\lg A = (10.50 \pm 0.13) + (1.07 \pm 0.04) \cdot \lg A_{\text{кол}} \quad (37)$$

$$n = 63 \quad R = 0.967 \quad S = 0.03 \quad F = 305.9 \quad p = 0.0000$$

Вільний член цього рівняння становить собою усереднене значення суми величин  $\lg A_{\text{об}}$  та  $\lg A_{\text{тр}}$ . Отриманий результат проливає світло на явище КЕФ у досліджуваній реакції, оскільки і енергія активації (рівняння 31), і коливальна складова  $\lg A$  (рівняння 33) визначається зарядовим розподілом на атомах, які утворюють реакційний центр реакції (1).

Таблиця 7.

Експериментальні ( $E_a^e$ ) та розраховані за рівнянням (6.2, 6.5) ( $E_a^p$ ) значення енергій активації (кДж/моль) та логарифмів ареніусовських передекспонент ( $lga^e$ ,  $lga^p$ ) відповідно.

N	RO <sub>2</sub>	RH	E <sub>a</sub> <sup>e</sup>	E <sub>a</sub> <sup>p</sup>	lga <sup>e</sup>	lga <sup>p</sup>
1	2	3	4	5	6	7
1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	1,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph	51.25	50.01	6.90	6.79
2	---	o-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	63.20	64.40	-	-
3	---	o-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	64.40	63.00	-	-
4	---	PhCH <sub>3</sub>	51.00	50.05	-	6.66
5	---	PhC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	44.27	43.26	-	6.20
6	---	PhCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55.19	38.92	8.70	5.77
7	---	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> (*)	51.50	49.60	9.20	8.43
8	---	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	56.60	54.40	-	6.97
9	---	PhCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	38.92	-	5.77
10	---	PhCH <sub>2</sub> (OH)	-	34.05	-	5.67
11	---	PhCH <sub>2</sub> Cl	-	42.99	-	5.79
12	---	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	43.90	43.10	-	-
13	---	PhCHO	25.90	24.40	-	-
14	PhC(O)O <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> (*)	-	34.03	-	8.64
15	---	PhCHO	7.49	9.15	4.70	5.13
16	---	PhCH <sub>3</sub>	-	35.24	-	7.01
17	PhC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PhCH <sub>2</sub> Cl	-	47.70	-	7.04
18	---	1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph	-	54.75	-	8.18
19	---	1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ph	-	54.82	-	8.31
20	---	PhCH <sub>3</sub>	52.70	55.70	-	8.07
21	---	1,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph	50.20	52.73	6.34	8.17
22	---	1,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph	-	54.43	-	8.34
23	---	1,2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ph	-	54.70	-	8.51
24	---	1-(CH <sub>3</sub> ),3-(Ph)-Ph	-	53.43	-	9.29
25	---	1,2,4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Ph	-	54.33	-	8.88
26	---	1-(CH <sub>3</sub> ),4-(Ph)-Ph	-	53.68	-	8.34
27	---	1-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ),4-[C(CH <sub>3</sub> )O]Ph	-	50.44	-	7.72
28	---	4-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )PY	-	47.68	-	7.34
29	---	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> sPh	-	54.45	-	9.85
30	---	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph	-	54.42	-	10.1
31	---	1,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,2-ClPh	59.40	60.10	-	-
32	---	1,4-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ph	48.32	47.58	-	7.69
33	---	PhC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	47.97	-	7.54
34	---	1,3-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ph	-	47.72	-	7.73
35	---	2-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	45.20	46.80	-	7.26
36	---	1,3,5-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ph	-	47.78	-	7.90
37	---	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-	47.07	-	7.71
38	---	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> (*)	-	53.55	-	9.64
39	---	1-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ),4-(Ph)Ph	-	47.27	-	7.80
40	---	PhCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	44.31	44.40	6.90	7.05
41	---	1,4-[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Ph	43.50	44.10	-	7.29
42	---	1,3-[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Ph	43.43	44.24	-	7.26
43	---	1-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ),4-(CH <sub>3</sub> O)Ph	-	44.75	-	7.72
44	---	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> (**)	-	53.26	-	9.93

1	2	3	4	5	6	7
45	-//-	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> (***)	-	53.05	-	9.90
46	-//-	PhCH <sub>2</sub> (OH)	-	38.76	-	7.00
47	-//-	Ph <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH	-	42.46	-	7.25
48	-//-	Ph <sub>2</sub> CH	-	41.54	-	7.47
49	-//-	3-(NO <sub>2</sub> )PhCHO	-	31.69	-	6.19
50	-//-	4-(NO <sub>2</sub> )PhCHO	-	31.84	-	6.25
51	-//-	4-FPhCHO	-	28.52	-	6.21
52	-//-	PhCHO	-	28.67	-	6.17
53	-//-	4-(CH <sub>3</sub> O)PhCHO	-	26.29	-	6.22
54	PhCH(CH <sub>3</sub> )O <sub>2</sub>	PhCH <sub>3</sub>	-	50.82	-	7.74
55	-//-	PhCH <sub>2</sub> CaHs	-	43.38	-	7.08
56	-//-	PhCaHs	47.70	44.60	7.86	7.23
57	-//-	PhCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	39.69	-	6.74
58	-//-	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-	43.13	-	7.43
59	PhCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PhCH <sub>3</sub>	-	46.47	-	7.39
60	-//-	PhCaHs	-	39.68	-	6.89
61	-//-	PhCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	35.34	-	6.42
62	-//-	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-	38.78	-	7.14
63	-//-	Ph <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH	-	34.18	-	6.70

(\*) - тетралін, (\*\*) - октагідроантрацен, (\*\*\*) - додекагідро-трифенілен

5.3 Модель "раннього перехідного стану з переносом заряду" та позиційна селективність алкілароматичних молекул у реакції гомолітичного обміну атомом водню з кумілпероксидним радикалом.

Використовуючи методи регресійного аналізу та наближення моделі РПСІЗ отримано рівняння, яке пов'язує позиційну селективність зі структурними факторами, що описують ентальпію та ентропію активації у реакції:



де RH алкілбензоли, які містять реакційздатні C-H зв'язки не тільки у  $\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку (бензольного кільця), а і у  $\beta$ - та  $\gamma$ -положеннях, для яких відомі значення відносних парціальних (віднесених на один реакційздатний C-H зв'язок) констант швидкості, визначених відносно реакції взаємодії кумолу з кумілпероксильним радикалом. В цьому випадку рівняння (31-35) суттєво спрощуються внаслідок того, що константи є відносними, фактори, пов'язані зі структурою кумілпероксирадикалу ( $q_0$ ,  $f_0$ ,

$S_{CO_2}^{RO}$ ) можна випустити (оскільки вони віддуть у сталу регресійного рівняння). Константи швидкості реакції (38) отримані при одній температурі, тому температурну залежність параметрів рівняння можна не враховувати. В регресійному рівнянні залишаються тільки члени, які характеризують властивості виключно молекул. У результаті статистичного аналізу отримано наступне рівняння :

$$\text{LgK}' = -(89.92 \pm 11.19) + (486.95 \pm 10.52) \cdot \frac{1}{q_h} + \text{LgA}_{\text{кол}} + \text{LgA}_{\text{CO}} \quad (39)$$

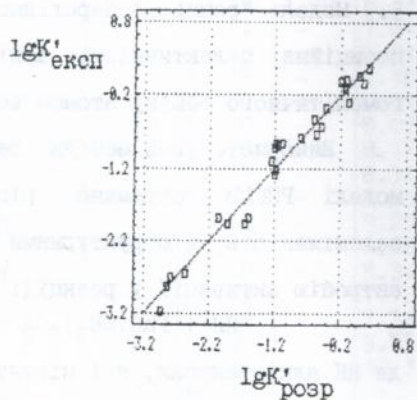
$$n = 30 \quad R = 0.984 \quad S = 0.25 \quad F = 58.8 \quad p = 0.0000$$

$$\text{LgA}_{\text{кол}} = (0.23 \pm 0.01) \cdot (1/q_h) - (0.23 \pm 0.02) \cdot (1/q_o) - (47.93 \pm 5.21) \cdot \text{Lg}(q_h) - (0.70 \pm 0.10) \cdot b \quad (40)$$

$$\text{LgA}_{\text{CO}} = -(0.07 \pm 0.00) \cdot S_{\text{CO}}^{\text{RH}} \quad (41)$$

де  $b$  - структурний параметр, який характеризує положення реакційноздатного C-H зв'язку відносно бензольного кільця (якщо  $\alpha$ -положення, то  $b=0$ , у випадку  $\beta$ - чи  $\gamma$ -положень  $b=1$ ).

Експериментальні значення та розраховані за рівнянням (39)  $\text{LgK}'$  добре корелюють між собою (мал.5). Як слідує з отриманого результату, рівняння (39) описує дві паралельні серії реакцій, з різницею у силових полях вуглеводневих фрагментів замісників у



Мал.5. Залежність між експериментальними ( $\text{LgK}'_{\text{експ}}$ ) та розрахованими за рівнянням(39) значеннями ( $\text{LgK}'_{\text{розр}}$ )

залежності від їх положення у бензольному кільці, що призводить до систематичного зсуву коливальної складової  $\text{LgA}'$  при переході від  $\alpha$ -положення до інших, що є свідченням недостатності використання тільки зарядового розподілу на атомах реакційного центру для оцінки коливальної складової  $\text{LgA}$ .

## 6. РЕАКЦІЯ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ ПЕРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ .

### 7.1 Перехідний стан реакції ізомеризації.

За методом "альпінста" знайдені ПС таких модельних реакцій ізомеризації пероксильних радикалів:



Для знайдених структур ПС отримані єдині негативні власні значення мас-зваженого гесіану (відповідно -1616, -1448 та -850  $\text{см}^{-1}$ ).

Структура знайдених ПС являє собою шестичленний цикл у формі "крісла". Знайдено, що ентропія активації реакцій є малою величиною (-13.0; -35.1; та -19.6 Дж/моль·°К відповідно) та визначається в основному зміною коливальної складової ентропії. Встановлено, що у ПС реакції відбувається перенос заряду з однієї частини радикалу, яка містить С-Н зв'язок, що рветься, на іншу, яка містить акцепторну пероксидну групу. При цьому на атомах пероксидної групи відбувається збільшення негативного заряду на 0.058, 0.167 та 0.168 відповідно.

Отримані результати дозволяють заключити, що ПС реакції ізомеризації є полярним з жорсткою циклічною структурою, яка близька до моделі РПСРЗ.

### 7.2. Застосування моделі "раннього перехідного стану з переносом заряду" до розрахунку кінетичних активаційних параметрів реакції ізомеризації пероксильних радикалів.

Одержані результати використані при розрахунках активаційних кінетичних параметрів експериментально вивчених мономолекулярних реакцій ізомеризації з Н-переносом пероксильних радикалів. Як об'єкти досліджень використовувались наступні пероксильні радикали:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OO}^\bullet)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$  (I),

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OO}^\bullet)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (II),  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OO}^\bullet)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OON})\text{CH}_3$  (III),  
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OO}^\bullet)-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (IV),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OO}^\bullet)-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (V).

Радикали (I) та (III) моделюють радикали такої будови:  
 $\text{R}^1\text{CH}(\text{OO}^\bullet)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}^2$  та  $\text{R}^1\text{CH}(\text{OO}^\bullet)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OON})\text{R}^2$  відповідно.

Основою для такого моделювання служить те, що як впливає з експериментальних даних, константа швидкості ізомеризації цих радикалів не залежить від величини алкільного замісника.

Одержані значення зарядового розподілу на атомах

Таблиця 8.

Значення електронних зарядів на атомах реакційного центру реакції (3): ( $q_c, q_h$  та  $q_o$ ), потенціали іонізації (I) пероксильних радикалів (eВ.), а також значення енергії активації ( $E_a$ ) (кДж/моль) та логарифмів преекспонентного множника ( $\text{LgA}$ ), розрахованих за рівняннями (46), (47) відповідно.

Радикал	$q_c$	$q_h$	$q_o$	I	$E_a$	$\text{LgA}$
I	0.0661	-0.0282	-0.2085	9.6896	71.04	10.86
II	0.0962	-0.0504	-0.2057	9.6674	68.07	10.90
III	0.3475	-0.0844	-0.1901	9.6823	62.05	10.96
IV	0.4467	-0.0939	-0.1909	9.4180	62.34	10.97
V	-0.0103	-0.0055	-0.2066	9.4116	75.98	11.84

(де  $\text{R}^1$  та  $\text{R}^2$  в алкільні замісники нормальної будови від  $\text{CH}_3-$  до  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-$ ).

реакційного центру ( $\text{C}\dots\text{H}\dots\text{O}$ ) та потенціали іонізації пероксильних радикалів надані у таблиці 8.

Використовуючи експериментальні значення констант швидкостей та наближення моделі РПСЕЗ отримані наступні кореляційні рівняння:

$$\text{LgK} = \text{LgA} - .43 \cdot (1000 \cdot E_a) / \text{R} \cdot \text{T} \quad (45)$$

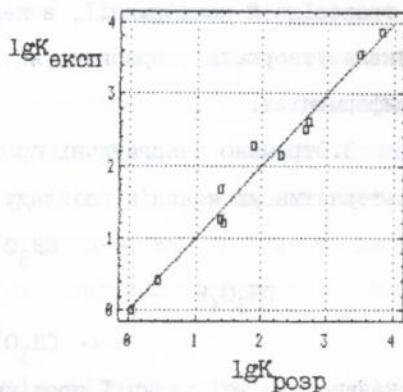
$$E_a = -7.28 \cdot 10^4 (\mp 2.90 \cdot 10^3) \cdot f_h / m_h + 4.48 \cdot 10^5 (\mp 3.00 \cdot 10^4) \cdot f_o / m_o \quad (46)$$

$$\text{LgA} = 10.99 (\mp 0.61) - 0.01 (\mp 0.00) / q_c \quad (47)$$

$$n = 11 \quad R = 0.987 \quad S = 0.23 \quad F = 88.38 \quad p = 0.0000$$

Кореляційна залежність, що описується рівнянням (45) приведена на мал.6, а розраховані активаційні параметри у табл.8.

Мал.6. Залежність логарифмів експериментальних значень констант швидкості реакції (3) вивчених систем та розрахованих за рівнянням (45 - 47).



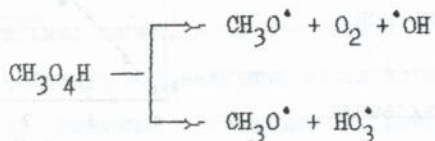
### ВИСНОВКИ

1. У рамках методу МЧНП/3 вивчені перехідні стани основних елементарних реакцій пероксильних радикалів у процесах рідиннофазного окиснення органічних речовин: рекомбінації, відриву атому водню від молекул, ізомеризації. Встановлено, що локалізація неспареного електрону у області атомів електронно-акцепторної пероксидної групи пероксильного радикалу визначає властивості проміжної лабільної сполуки у реакції рекомбінації та перехідних станів у реакціях відриву атому водню та ізомеризації. Показано, що топологічні особливості тетраоксидної групи детермінують канали реакції рекомбінації у залежності від типу радикалу (первинний, вторинний або третинний). Для реакцій відриву атому водню та ізомеризації створена та теоретично обґрунтована математична модель, яка описує зв'язок активаційних параметрів рівняння Арреніуса з електронними та структурними характеристиками реагентів.

2. На основі квантово-хімічних розрахунків, визначені основні фізико-хімічні характеристики ряду тетраоксидів з замісниками різної будови. Показано, що конформаційні властивості тетраоксидів визначаються структурою алкільних замісників пероксильних радикалах. Третинні пероксильні радикали утворюють тетраоксид тільки

у трансoidній конформації, а первинні та вторинні пероксильні радикали утворюють тетраоксид як у трансoidній, так і у цисoidній конформаціях.

3. Отримано енергетичні профілі реакції  $\text{CH}_3\text{O}_2^* + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_4\text{H}$  та альтернативних каналів розкладу утворюваного тетраоксиду:



Показано, що всі реакції протікають з енергетичними бар'єрами, пов'язаними з конкуренцією дестабілізуючого ефекту взаємодії неподілених пар електронів атомів кисню та зв'язуючого характеру  $\sigma$ -пероксидного зв'язку, який рветься (або утворюється). Встановлено, що переважним є гомолітичний розклад із трансoidної конформації тетраоксиду по несинхронному каналу.

4. Для ряду молекул вуглеводнів (алкени, циклоалкани, циклоалкени, алкіларени, циклоалкіларени, спирти та ароматичні альдегіди) та відповідних їм радикалів (більше 100 систем) проведено структурно-статистичний аналіз адекватності експериментові теоретичного розрахунку різних молекулярних характеристик. Встановлено, що метод МЧНДП/3 в цілому вірно передає характер зміни широкого спектру фізико-хімічних величин (ентальпії утворення, потенціалів іонізації, енергії нижніх електронних переходів, зарядовий розподіл і т.д.) в залежності від молекулярної будови. Запропоновано кореляційні рівняння, які пов'язують експериментальні значення вище вказаних характеристик з теоретично розрахованими, у яких ефекти орто-заміщення, враховані у вигляді відповідних інкрементів.

5. Проведено розрахунок поверхонь потенційної енергії та визначені характеристики перехідних станів для елементарних реакцій відриву атому водню гідро- та формілпероксильним радикалами від

молекул, які моделюють різні класи органічних сполук, з первинними, вторинними, третинними та ацильними С-Н зв'язками у  $\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку. Встановлено, що перехідні стани даних реакцій є структурами з розподілом зарядів, які за типом можна віднести до "ранніх" перехідних станів. На основі статистичного аналізу доведено, що у цьому випадку, ентальпію та ентропію активації реакції можна виразити через властивості лише реагентів.

6. Запропоновано систему рівнянь, яка пов'язує електронно-структурні характеристики реагентів з кінетичними активаційними параметрами реакції гомолітичного відриву атому водню пероксильними радикалами. Запропонована модель "раннього перехідного стану з переносом заряду" дозволяє адекватно описати як позиційну селективність у заміщених алкіларенах, так і пояснити природу компенсаційного ефекту, що спостерігається в даній реакції.

7. Локалізовані на ПШЕ та досліджені структури перехідних станів модельних реакцій ізомеризації пероксильних радикалів. Встановлено, що це полярні перехідні стани з "жорсткою" циклічною структурою, до яких можна застосувати модель "раннього перехідного стану з переносом заряду". Отримано кореляційне рівняння, яке пов'язує константу швидкості реакції ізомеризації з електронними характеристиками вихідного пероксильного радикалу. Розраховані активаційні параметри реакцій внутрішньомолекулярного переносу атому водню в пероксильних радикалах різної будови.

#### ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ.

1. Кучер Р.В., Опейда И.А., Дмитрук А.Ф. О влиянии распределения  $\sigma$ -електронной плотности в алкилароматических пероксирадикалах на их реакционную способность // Теор.и експ.хим. - 1972, - 8, N 3,

- С.385-388.

2. О конформациях некоторых несимметричных алкильных перекисей /Кучер Р.В., Туровский А.А., Туровский Н.А., Дмитрук А.Ф.// ДАН СССР, -1973, -210, N 3, -с.598-600
3. Электронная структура перекисных оксирадикалов и их реакционная способность / Кучер Р.В., Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Лобанов В.В. // ДАН СССР. - 1974. - 218, N 3, - С. 612 - 615.
4. Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Тимохин В.И. Про особливості будови перехідного стану в реакціях відриву атома водню пероксирадикалами // ДАН УССР. - 1974. - 510. - С.650-653.
5. Кучер Р.В., Опейда И.А., Дмитрук А.Ф. О влиянии электронной плотности  $\sigma$ -остова на реакционную способность //сб."Теория и практика жидкофазного окисления". М.: "Наука" 1974. - С.51-53.
6. Опейда И.А., Дмитрук А.Ф. Влияние специфической сольватации на реакционную способность перекисного радикала в реакции продолжения цепи // ДАН УССР, Б. - 1975. N 11, - С.1006-1008.
7. О перекрестных реакциях обрыва перекисных радикалов алкилароматических углеводородов/ Кучер Р.В., Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Тимохин В.И. // Теор. и эксп. хим. - 1975. - 11, N5. - С.591-596.
8. Дмитрук А.Ф., Опейда И.А. Электронное строение алкил- и оксиперекисных радикалов//Ж.структ.хим. - 1976. - 17, N3. - С.528-530.
9. Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Тимохин В.И. О симметрии активированного комплекса в реакциях рекомбинации перекисных радикалов // ДАН УССР, Б. - 1977. N 5,- С.418-420.
10. Кучер Р.В., Опейда И.А., Дмитрук А.Ф. Структура и свойства перекисных радикалов //Физика молекул. - 1977. - N4. - С.47-57.
11. Об использовании метода прерывистого освещения в случае реакций окисления бинарных смесей/ Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Холоимова Л.И., Мыцк Н.П. //Теор.и эксп.хим. - 1977.-13, N 2. С.252-257.
12. Дмитрук А.Ф., Опейда И.А. Электронная структура алкил- и ацил-

перекисных радикалов // Ж. структ. хим. - 1977. - 18, №5. - С.962-964.

13. Кучер Р.В., Опейда И.А., Дмитрук А.Ф. О квантово-химической интерпретации реакций перекисных радикалов в процессах жидкофазного окисления // Нефтехимия. - 1978. - 18, - № 4. - С.519-524.

14. Дмитрук А.Ф., Кучер Р.В. Особенности механизма реакции обрыва цепи третичными перекисными радикалами // ДАН УССР, Б.- 1979. № 9, С.734-736.

15. Кучер Р.В., Дмитрук А.Ф., Холоимова Л.И. О конформациях тетраоксида // ДАН УССР, Б. - 1980. № 9, - С.50-53.

16. Электронная структура и магнитно-резонансные параметры пероксидных радикалов / Кучер Р.В., Дмитрук А.Ф., Опейда И.А. и др. // Теор. и эксп. хим. - 1983. - 19, №1. - С.22-30.

17. Electronic structure of peroxy radicals / Kucher R.V., Opeida I.A., Dmitruk A.F., Kholoimova L.I. // Oxidation Communication. - 1984. - 5, № 1-2. - P.75-87.

18. Тюпало Н.Ф., Дмитрук А.Ф. Растворимость озона и влияние растворителей на озонолитические реакции гетаренов, эффекты сольватации. // ДАН УССР, сер. хим.- 1986, № 11, - с. 51-55.

19. Дмитрук А.Ф., Лобанов В.В., Холоимова Л.И. Роль конформаций тетраоксидов в механизме реакции рекомбинации пероксидных радикалов // Теор. и эксп. хим. - 1986. - 22, №3. - С.363-368.

20. Структура и свойства алкилпероксидных радикалов / Дмитрук А.Ф. Холоимова Л.И., Лебедев Я.С. и др. // Хим. физика. - 1986. - 5, №4. - С.479-483.

21. Растворимость и протонирование озона в серной кислоте / Тюпало Н.Ф., Луцык А.И., Семенук Т.Н., Дмитрук А.Ф. // ДАН СССР, - 1987, - 297, №3, - с.624-627

22. Расчет констант изотропного сверхтонкого расщепления спектров ЭПР в методе МЧДП/3. / Дмитрук А.Ф., Вайман Г.Е., Заречная О.М., Местечкин М.М. // Ж. структ. хим. - 1988. - 29, №1. - С.165-167.

- 23.0 виде зависимости констант спин-спинового взаимодействия  $J_{\text{HNNH}}$  от диэдрального угла /Капкан Л.М., Червинский А.Ю., Дмитрук А.Ф. и др. // Теор. и эксп. хим., -1989, -25, №3, -с.363-366
24. Изомеризация пероксирадикалов - путь к синтезу полифункциональных пероксидов./ Кучер Р.В., Опейда И.А., Дмитрук А.Ф. и др. // Сб. "Органические пероксиды и гомолитические реакции с их участием". Волгоград, 1989.
25. Высоцкий Ю.Б., Дмитрук А.Ф., Дуленко В.И. Электронная структура катиона 2,6-диметил-4-хлорметилпирилия и его поведение в реакциях со слабоосновными нуклеофилами // Физ. химия, -1990, -64, N 4, -с.1066-1068.
26. Структура и реакционная способность некоторых этиларенов в реакции с пероксирадикалами./ Опейда И.А., Матвиенко А.Г., Дмитрук А.Ф. и др. // Кинетика и катализ. - 1990. - 31, вып.6. - С.1342-1347.
27. Дмитрук А.Ф., Заречная О.М., Вайман Г.Е. Расчет конформаций органических радикалов в различных вариантах одноэлектронного приближения в методе МЧШ/3. // Ж. структ. хим.. 1991. - 32, N2. - С.144-145.
28. Квантовохимическое моделирование аминолиза ангидридов карбоновых кислот. Реакция распада формилксигидроксиаминметана /Олейник Н.Н., Высоцкий Ю.Б., Дмитрук А.Ф. и др. // ДАН УССР, -1991, N4, -с.108-112
29. Электронное строение и реакционная способность альдегидов в реакции отрыва атома водорода пероксильным радикалом./ Мардоян В.А., Дмитрук А.Ф., Тавадян Л.В. и др. // Хим. физ. - 1991, - 10, N7. - С.978-981.
30. Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. Характеристики переходного состояния и реакционная способность молекул углеводородов в реакции отрыва атома водорода пероксидными радикалами//

Теор. и эксп. хим. - 1991, - 27, N 4. - С.479-482.

31. Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. О роли переноса заряда в реакциях отрыва атома водорода пероксидными радикалами. // Теор. и эксп. хим. - 1993. - 29, N 1. - С.37-40.

32. Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. Реакционная способность С-Н связи органических молекул различного строения в реакциях отрыва атома водорода пероксильными радикалами. // Теор. и эксп. хим. - 1997. - 33, N 1, - с.6-11.

Аннотация. Дмитрук А.Ф. Элементарные реакции пероксильных радикалов в процессах жидкофазного окисления органических веществ (квантово - химическое описание). Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. Институт физико - органической химии и углеродной химии им.Литвиненко НАН Украины, Донецк, 1997.

В полуэмпирическом приближении МЧДП/3 исследованы ППЭ следующих элементарных реакций пероксильных радикалов:  $RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R$  (1);  $2RO_2 \rightarrow$  неакт. прод. (2);  $RO_2 \rightarrow rO_2H$  (3). На основании анализа свойств найденных переходных состояний, для описания реакционной способности частиц в реакциях (1) и (3) предложена модель "раннего переходного состояния с переносом заряда" (РПСЗ), которая устанавливает функциональную связь между кинетическими активационными параметрами и электронно-структурными характеристиками реактантов. Для реакции (2) установлено, что топологические свойства тетраоксидной группы промежуточного продукта детерминируют каналы реакции в зависимости от типа пероксильного радикала.

Summary. Dmitruk A.F. Elementary reactions of peroxyradicals in liquid - phase oxidation reactions of organic substances (quantum - chemical approach). Thesis for Doctor's Degree of Chemical sciences, speciality of 02.00.04- Physical chemistry. Institute physico

- organic chemistry and coalchemistry to them(him). Litvinenko NAS Ukraine, Donetsk, 1997.

The following elementary reactions of peroxyradicals :  $RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R$  (1);  $2 RO_2 \rightarrow \text{inakt.prod.}$  (2);  $RO_2 \rightarrow RO_2H$  (3) in approximation MINDO/3 are investigated SPE. On the basis of the analysis of properties of found transition states, for the description of reactivities of particles in reactions (1) and (3) model " a early transition states with charge transfer " (ETSCT) is offered, which establishes relationships between kinetic activation parameters and electrono - structural characteristics of reactants. For reaction (2) is established , that topological properties tetraoxides group of a intermediate product determines channels of reaction depending on a type peroxyradical.

Ключові слова: рідиннофазне окиснення, елементарні реакції, пероксильний радикал, електронна будова, реакційна здатність.

---

Подписано к печати 08.05.1997г.  
Формат 60×84/16. Бумага офсетная.  
Усл. печ. л. 2.0  
Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе ДонФТИ НАНУ  
340114, Донецк, ул. Р.Люксембург, 72

436424

**AV 37.822**