

КОНКУРЕНТНЫЙ МЕХАНИЗМ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ С ИНГИБИРОВАНИЕМ ПОСРЕДСТВОМ СУБСТРАТА

© 2000 г. М. М. Силаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 19.02.99 г.

Для широкого класса радикально-цепных неразветвленных процессов с образованием малых молекул (1 : 1-аддуктов) предложена схема реакций, которая отличается от общепринятой для процессов присоединения участием в развитии цепи кроме двух типов свободных радикалов (ведущего цепь радикала-адденда из насыщенного соединения и радикала-аддукта) третьего – радикала-ингибитора из ненасыщенного соединения, препятствующего цепному процессу в реакции гибели с радикалом-аддендом. На основе этой схемы методом квазистационарных концентраций выведены кинетические уравнения с одним-двумя параметрами, подлежащими непосредственному определению. Эти уравнения позволяют описать немонотонные (с максимумом) зависимости скорости образования 1 : 1-аддукта от концентрации ненасыщенного компонента в жидких гомогенных бинарных системах в отличие от уравнений для монотонных зависимостей, получаемых на основе общепринятой схемы присоединения. Рассмотрено применение предложенной схемы реакций к процессам окисления, по которой кислород как субстрат-окислитель с увеличением его концентрации в системе начинает выступать в качестве аутоингибитора.

В работах по кинетике цепных процессов присоединения свободных радикалов из насыщенных соединений к двойным связям ненасыщенных с образованием только малых молекул (без теломеризации) и участием в развитии цепи двух типов радикалов – радикала, продолжающего цепь (адденда), и радикала присоединения (аддукта) – обычно [1] не принимается во внимание конкурентная реакция продолжения цепи реакция отрыва образующимся радикал-аддуктом наиболее слабо связанного атома (например, водорода) от молекулы ненасыщенного соединения. На основе схем протекания такого рода гомогенных процессов в жидкой фазе, не содержащих указанной конкурентной реакции, методом квазистационарных концентраций выводятся кинетические уравнения, определяющие функции скорости V от концентрации x ненасыщенного компонента, которые не имеют максимума. Как, например, приведенная в работе [1] иррациональная функция общего вида $V_1 = a_1x/(b_1x^2 + c_1x + d_1)^{1/2}$, где $a-d$ – коэффициенты, являющаяся частным случаем (и выведенная аналогично) функции скорости процесса бинарной сополимеризации [1] с соизмеримыми концентрациями x_1 и x_2 мономеров $V_{12} = (a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2)/(b_{11}x_1^2 + c_{12}x_1x_2 + d_{22}x_2^2)^{1/2}$, полученной при условии достаточно длинных цепей, когда на стадии развития цепи возможно приравнять скорости двух элементарных последовательных реакций с участием в каждой из них

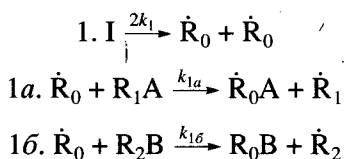
одних и тех же двух радикалов разного типа. Учет в схеме процесса реакции, конкурентной реакции продолжения цепи, в которой образуется третий тип радикала, ингибирующего цепной процесс, сделан в работе [2]. В этой работе для немонотонных (с максимумом) зависимостей скорости реакции от концентрации ненасыщенного соединения выведено методом квазистационарных концентраций кинетическое уравнение вида $V_m = (a_{02}x^2 + a_{01}x)/(bx^2 + cx + d)$ для неразветвленного цепного процесса присоединения свободного радикала к двойной связи молекулы в бинарных системах из насыщенного и ненасыщенного компонентов при избытке насыщенного. В настоящей работе получено подобное кинетическое уравнение для более общего случая, когда концентрации обоих компонентов в системе соизмеримы: $V = ax/(bx^2 + cx + d)$, и рассмотрено применение конкурентной кинетики свободнорадикального присоединения к окислению некоторых углеводородов в жидкой фазе, когда в реакции алкилпероксильного радикала $RO_2\cdot$ с молекулой кислорода, конкурентной реакцией этого радикала с окисляемым соединением, ведущим к продолжению цепи, в качестве менее активного радикала, ингибирующего цепной процесс образования основных продуктов окисления, образуется циклоалкилгидротетраоксильный радикал $[R_{(-H)}O_4H]^\cdot$.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

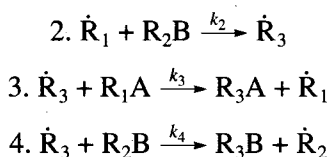
Наиболее типичная схема реакций в жидкой фазе широко встречающегося [2–9] конкурентного неразветвленного цепного процесса присоединения свободного радикала из насыщенного соединения к двойной связи ненасыщенного, приводящего к образованию малых молекул (1 : 1 – аддуктов преимущественно), включает последовательно-параллельные реакции 1, 1а, 2–7 [2, 3] – схема I. При этом зависимость скорости образования 1 : 1 – аддукта от концентрации ненасыщенного соединения проходит через максимум обычно в области малых концентраций этого соединения [2–7]. В подобной бинарной системе, в которой нет подавляющего избытка насыщенного компонента, следует учитывать взаимодействие иницирующего агента (радикала \dot{R}_0) с каждым из компонентов, что требует рассмотрения дополнительной реакции 1б. Такая кинетическая модель свободнорадикального присоединения к двойной связи органического соединения с участием в развитии цепи трех типов радикалов описывается следующей схемой реакций.

Схема I

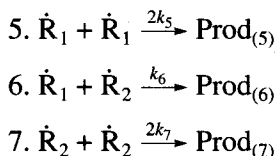
I. Зарождение цепи.



II. Развитие цепи.



III. Обрыв цепи.



В этой схеме реакций I – инициатор, например пероксид [1, 8, 9]; \dot{R}_0 – какой-либо активный радикал; А и В – атомы водорода [1–3, 8, 9] или галогена [4–7]; \dot{R}_1 – радикал типа $\dot{R}Cl_2$ [4, 5], $\dot{C}Cl_3$ [6], насыщенный углеводородный радикал [1, 7], α -гидроксиалкильный [1–3, 8, 9] или тому подобный функциональнозамещенный радикал [1] (радикал-адденд); \dot{R}_2 – формильный радикал [2, 3, 9], ненасыщенный углеводородный (начиная с пропенильного) радикал [1, 4–8], α -гидроксиалке-

нильный [2, 3, 8] или тому подобный функциональнозамещенный радикал [1]; \dot{R}_3 – насыщенный радикал-аддукт [1–9]; R_0A , R_0B и R_1A – насыщенные соединения; R_2B – ненасыщенное соединение; R_3A и R_3B – конечные (нерадикальные) продукты – 1 : 1 – аддукты; Prod – конечные продукты рекомбинации или диспропорционирования радикалов. Схема I содержит две пары параллельных конкурентных реакций 1а, 1б и 3, 4.

Реакция 1 зарождения цепи со скоростью V_1 протекает при разложении химических инициаторов [1, 8, 9] или под действием света [1, 8] или ионизирующего излучения [2–7]. Образующиеся в реакциях 1б и 4 ненасыщенные малоактивные (вследствие резонансной стабилизации [10], например) радикалы \dot{R}_2 ингибируют процесс присоединения в результате перекрестной гибели с ведущими цепь радикалами \dot{R}_1 по реакции 6. Реакция радикалов \dot{R}_2 с насыщенным компонентом R_1A энергетически невыгодна, т.к. при этом в результате радикального замещения при атоме А должен был бы возникать менее стабильный радикал \dot{R}_1 , чем способный к резонансной стабилизации радикал \dot{R}_2 [10]. Возможная параллельная реакция 2 реакция 2а ($\dot{R}_1 + R_2B \xrightarrow{k_{2a}} R_1B + \dot{R}_2$) не играет какой-либо определяющей роли в развитии цепи и не является необходимой для кинетического описания процесса, поскольку отношение скоростей $V_2/V_{2a} = k_2/k_{2a}$ этих реакций не зависит от концентрации ненасыщенного компонента R_2B в системе. Маловероятность некоторых других возможных радикально-молекулярных реакций рассмотрена в работе [2]. Образующийся в реакции 2 наибольший по массе радикал-аддукт \dot{R}_3 может обладать повышенной энергией за счет разности энергии, высвобождаемой при превращении двойной связи в простую [10], и поэтому способен отрывать наименее связанный атом А или В от соседних молекул компонентов R_1A или R_2B уже в “клетке” матрицы, не диффундируя за ее пределы. 1 : 1-Аддукты образуются в реакции 3 продолжения цепи (главный продукт R_3A цепного процесса) и в конкурентной ей реакции 4, препятствующей этому продолжению (побочный “нецепной” продукт R_3B). Скорость процесса образования 1 : 1-аддуктов является сложной функцией скоростей реакций образования и гибели радикалов \dot{R}_1 и \dot{R}_2 : $V(R_3A, R_3B) = V_2 = V_3 + V_4 = (V_{1a} + V_3 - V_5) - (V_{1б} + V_4 - V_7)$.

Математический анализ [2] показывает, что участие на стадии обрыва цепи радикалов \dot{R}_2 вместо радикал-аддуктов \dot{R}_3 [1] в реакциях друг с другом и с радикалами \dot{R}_1 обеспечивает прохождение

зависимости скорости образования 1 : 1-аддуктов от концентрации ненасыщенного соединения через максимум. При этом реакция 1б, конкурентная реакции 1а, обуславливает максимум аналогичной зависимости для скорости V_4 , тогда как реакция 4, конкурентная реакции 3, обуславливает максимум кинетической зависимости для скорости V_3 .

Для сокращения числа неизвестных параметров в кинетическом уравнении скорости процесса присоединения можно воспользоваться условием $(k_{1a}/k_{1б}) \approx (k_3/k_4)$, руководствуясь при этом аналогией в химизме пар конкурентных реакций 1а, 1б и 3, 4. Так, отношения констант скоростей реакций различных радикалов ($\dot{O}H$, $CH_3\dot{O}$, $\dot{C}H_3$, NO_3 , $H_2\dot{P}O_4$) с метанолом и этанолом в водных растворах при комнатной температуре составляют 0.4–0.5 [11, 12]. С этой же целью в кинетическом уравнении можно заменить константу скорости k_2 ее аналитическим выражением, полученным из условия экстремума функции скорости. Для сведения в кинетическом уравнении для бинарной системы с соизмеримыми концентрациями компонентов двух переменных по концентрации к одной они могут быть заменены на соответствующие мольные доли. С учетом перечисленных преобразований уравнение суммарной скорости $V_2 = V_3 + V_4$ (моль/л · с) образования 1 : 1-аддуктов R_3A и R_3B (которые могут быть и идентичными, как в случае R_3H [1–3, 8, 9]) в указанной системе, выведенное исходя из схемы реакций I¹, приобретает вид:

$$V(1 : 1\text{-Аддукт}) = \frac{V_1 \alpha l x}{x^2 + (\alpha l + x)x_m^2 / \alpha l_m} \quad (1)$$

или с мольными долями вместо концентраций

$$V(1 : 1\text{-Аддукт}) = \frac{V_1 \alpha (1 - \chi) \chi}{\chi^2 + [\alpha(1 - \chi) + \chi] / \{\alpha[(1/\chi_m) - 1]^2 - 1\}} \quad (1a)$$

где $l = [R_1A]$ и $x = [R_2B]$ – начальные молярные концентрации соответственно насыщенного и ненасыщенного исходных компонентов ($l > x$); $1 - \chi = l/(l+x)$ и $\chi = x/(l+x)$ – мольные доли этих компонентов соответственно ($0 < \chi < 1$); $k_2 = \alpha l_m \sqrt{2k_5 V_1} / x_m^2$, или $k_2 = \{\alpha[(1/\chi_m) - 1]^2 - 1\} \sqrt{2k_5 V_1} / (l_m + x_m)$, – константа скорости реакции присоединения к ненасыщенному компоненту свободного радикала \dot{R}_1

¹ Вывод сделан методом квазистационарных концентраций с использованием условия $k_6 = \sqrt{2k_5 2k_7}$ и $V_1 = V_5 + 2V_6 + V_7 = (\sqrt{2k_5} [\dot{R}_1] + \sqrt{2k_7} [\dot{R}_2])^2$, позволяющего понизить в уравнении $d[\dot{R}_1]/dt = 0$ показатель степени члена $2k_5[\dot{R}_1]^2$ от 2 до 1 [2].

из насыщенного компонента, определенная решением квадратного уравнения, полученного из условия экстремума функции скорости $\partial V(1 : 1\text{-Аддукт})/\partial x$ (или $\partial \chi$) = 0, l_m , x_m и χ_m – значения l , x и χ в максимуме кинетической зависимости; $\alpha = k_3/k_4$ – отношение констант скоростей конкурентных реакций. Если реакцией 1б можно пренебречь (т.е. когда $[R_1A] \gg [R_2B]$, $k_{1б} = 0$), то уравнения (1, 1а) определяют только скорость реакции 3. Отношение скоростей конкурентных реакций $V_3/V_4 = \alpha l/x$, длина цепи $\nu = V_3/V_1$.

При условии $x^2 \gg (\alpha l + x)x_m^2 / \alpha l_m$ (или, с учетом аналитического выражения для k_2 , $k_2 x^2 \gg (\alpha l + x)\sqrt{2k_5 V_1}$), соответствующем нисходящей ветви кинетической зависимости, проходящей через максимум, уравнение (1) преобразуется в простую обратнопропорциональную зависимость от x , позволяющую предварительно оценить подлежащий непосредственному определению параметр α (концентрацию x_m в максимуме можно с достаточной достоверностью определить из экспериментальной зависимости):

$$V(1 : 1\text{-Аддукт}) = V_1 \alpha l / \phi x \quad (2)$$

где $\phi = 1$ при указанном условии и $\phi = 2$ в максимуме, когда $x^2 \approx (\alpha l + x)x_m^2 / \alpha l_m$.

Полученные варианты (1, 1а) кинетического уравнения² могут быть использованы для описания широкого класса радикально-цепных неразветвленных конкурентных процессов присоединения, приводящих к образованию малых молекул в бинарных системах с соизмеримыми концентрациями компонентов, в частности для моделирования процессов нефтехимического синтеза с немонотонными кинетическими зависимостями, проходящими через максимум. В том числе вариант (1) для описания жидкофазных процессов образования органических гидропероксидов и спиртов при окислении некоторых углеводородов, когда их образование существенно превышает образование карбонильных соединений.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОКИСЛЕНИЯ: КИСЛОРОД КАК АУТОИНГИБИТОР

В кинетической модели окисления углеводородных соединений, возникающие свободные алкилпероксильные радикалы из которых способны вновь взаимодействовать с молекулой кислорода (схема II), реакция 1б схемы I не рассматривается ($l = [R_1A] \gg [R_2B] = x$, $k_{1б} = 0$, $V_1 = V_{1a}$), $R_1A = RH$, $R_2B = O_2$, $\dot{R}_3 = R\dot{O}_2$. В реакции 1 распада инициатора I образуется какой-либо активный свобод-

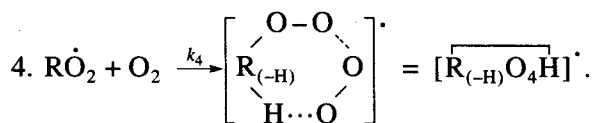
² В отличие от уравнения работы [13], не применимого к процессам, следующим конкурентной кинетике [3].

ный радикал \dot{R}_0 , который по реакции 1а, превращаясь в конечный продукт R_0H , генерирует углеводородный радикал \dot{R} , участвующий в продолжении цепи. В реакции 2 в результате присоединения свободного радикала \dot{R} к молекуле кислорода возникает алкилпероксильный радикал-аддукт $R\dot{O}_2$, из которого в реакции 3 продолжения цепи образуется по цепному механизму алкилгидропероксид $R_3A = RO_2H$ (с регенерацией ведущего цепь радикала \dot{R}) или спирт ROH (с последующей регенерацией радикала \dot{R} в реакции 3б). В реакции 3а происходит изомеризация и распад алкилпероксильного радикал-аддукта $R\dot{O}_2$ с разрывом связей O—O и C—H или C—C (когда наблюдается цепное образование карбонильного соединения и спирта с меньшим числом углеродных атомов, чем в исходном углеводороде) [14] и образуется карбонильное соединение $R_{(-2H)}HO$ или $R'_{(-H)}HO$, в реакции 3б — вода или спирт $R''OH$ (здесь \dot{R}' и \dot{R}'' — радикалы с меньшим, чем в \dot{R} , числом атомов углерода). Как следует из данной схемы II процесса, протекающего в квазистационарном режиме, реакцию 3а в сочетании с равной ей по скорости реакцией 3б с участием осколочных оксильных радикалов $\dot{O}H$ и $R''\dot{O}$ можно представить как одну общую реакцию продолжения цепи, протекающую в “клетке” растворителя. В реакции 4, конкурентной реакциям 3 и 3а, б продолжения цепи, в качестве малоактивного радикала \dot{R}_2 схемы I, ингибирующего цепной процесс по реакции 6 гибели с ведущим цепь радикалом \dot{R} , предполагается образование наибольшего по массе свободного алкилгидротетраоксильного радикала³ [15] циклического строения из 6 членов⁴

³ Термохимия некоторых полиоксильных радикалов (по этим данным энтальпия образования $\Delta H_f^0(CH_3\dot{O}_4) = 121.3 \pm 9$ кДж/моль) и полиоксидов ($\Delta H_f^0(CH_3O_4H) = -21.0 \pm 9$ кДж/моль) дана в работе [16], для метилгидротетраоксида как модельного соединения рассчитан ряд физико-химических и геометрических параметров молекулы в работах [17–19], ИК-спектры диметилтетраоксида с мечеными изотопами группами в (Ar + O₂)-матрицах даны в работе [20]. Для достоверного определения количества атомов кислорода в кислородсодержащей частице необходимо сочетать ИК- или ЭПР-спектроскопию с методом меченых атомов [20].

⁴ Цикл $\overline{R_{(-H)}O_4(R)H}$ из тех же шести атомов (С, 4О и Н) с предполагаемой водородной связью Н...О образуется и в реакции рекомбинации первичных и вторичных алкилпероксильных радикалов $R\dot{O}_2$ по механизму Рассела [14].

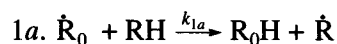
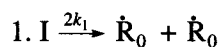
или 7 (в случае ароматических или некоторых разветвленных ациклических углеводов):



Реакции 6 и 7 диспропорционирования радикалов \dot{R} и $\overline{[R_{(-H)}O_4H]} \cdot$ протекают с изомеризацией и распадом радикала $\overline{[R_{(-H)}O_4H]} \cdot$, вероятно сопровождаемым хемилюминесценцией, наблюдаемой при окислении углеводов [19]. При этом происходит регенерация молекулярного кислорода (в том числе возможно синглетного [19]), образуется карбонильное соединение $R_{(-2H)}HO$ (возможно в триплетно-возбужденном состоянии [19]) и в зависимости от направления распада возможно образование спирта ROH , олефина $R_{(-2H)}H$ (при окислении насыщенного углеводорода), пероксида водорода и воды. Вероятно допустить, что изомеризация и распад радикала $\overline{[R_{(-H)}O_4H]} \cdot$ в реакциях 6 и 7 также, как и в случае с алкилпероксильным радикалом $R\dot{O}_2$ в реакции 3а, может идти с разрывом связи C—C и образованием карбонильных соединений, спиртов, эфиров и органических пероксидов, в том числе и с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде. На более глубоких стадиях окисления и при достаточно высоких температурах возникающие альдегиды могут доокисляться до соответствующих карбоновых кислот, а также взаимодействовать с молекулярным кислородом с разрывом связи C—H в молекуле альдегида и образованием двух свободных радикалов ($H\dot{O}_2$ и $\dot{R}_{(-2H)}O$ или $\dot{R}'_{(-H)}O$), что, как и возможный распад алкилгидропероксида RO_2H с разрывом связи O—O, ведет к вырожденному разветвлению цепей [14].

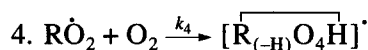
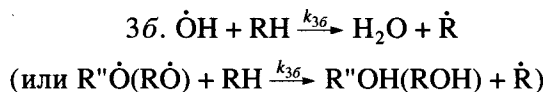
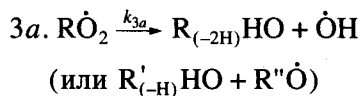
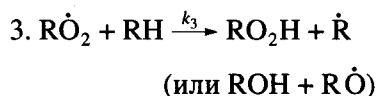
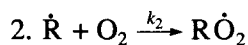
Схема II⁵

I. Зарождение цепи.

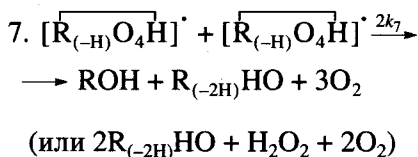
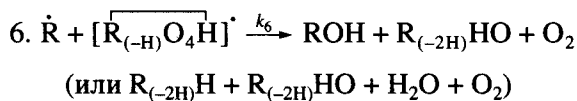
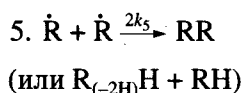


⁵ Кинетическая модель окисления, описываемая схемой реакций II, отличается от кинетической модели цепного процесса присоединения α -гидроксиалкильных радикалов к формальдегиду в спиртово-формальдегидных системах [2, 3] только отсутствием образования 1 : 1-аддукта R_3B в реакции 4.

II. Развитие цепи.



III. Обрыв цепи.



Уравнения скоростей элементарных реакций образования конечных молекулярных продуктов на стадиях развития и обрыва цепи при окислении, выведенные исходя из схемы реакций П¹ с подстановкой в них вместо константы скорости k_2 ее аналитического выражения, в которых $\alpha = k_3/k_4$, $\beta = k_{3a}/k_4$ моль/л (параметры, подлежащие непосредственному определению), $k_2 = (\alpha l_m + \beta) \sqrt{2k_5 V_1} / x_m^2$ – константа скорости реакции присоединения свободного углеводородного радикала \dot{R} к молекуле кислорода, определенная из условия экстремума функции скорости $dV_{3,3a}/dx = 0$, l_m и x_m – значения l и x в максимуме кривой зависимости, и $f_m = x^2 + (\alpha l + \beta + x)x_m^2 / (\alpha l_m + \beta)$, имеют вид:

$$V_3(RO_2H, 2ROH) = V_1 \alpha l x / f_m, \quad (3)$$

$$V_{3a}(R_{(-2H)}HO, R'_{(-H)}HO) = V_{3б}(R''OH, H_2O) =$$

$$= V_1 \beta x / f_m, \quad (4)$$

$$V_5 = V_1 (\alpha l + \beta + x)^2 x_m^4 / (\alpha l_m + \beta)^2 f_m^2, \quad (5)$$

$$2V_6 = 2V_1 (\alpha l + \beta + x) x^2 x_m^2 / (\alpha l_m + \beta) f_m^2, \quad (6)$$

$$V_7 = V_1 x^4 / f_m^2. \quad (7)$$

Общая скорость процесса окисления есть функция скоростей образования и гибели радикалов \dot{R} и $[\overline{R_{(-H)}O_4H}]^*$: $V(RO_2H, 2ROH, R''OH, R_{(-2H)}HO, R_{(-H)}HO, H_2O) = V_{1a} + V_3 + V_{3a,б} - V_4 - V_5 + V_7$. В отличие от зависимостей скоростей реакций 4 ($V_4 \leq V_1$), 5 и 7 (уравнения (5), 7)) зависимости скоростей реакций 3, 3a и б (уравнения (3), 4, б)) от x проходят через максимум. Отношение скоростей конкурентных реакций $V_3/V_4 = \alpha l/x$ и $V_{3a}/V_4 = \beta/x$, длина цепи $\nu = (V_3 + V_{3a})/V_1$. При условии $\alpha l \gg \beta$, когда параметром β можно пренебречь, уравнение (3) переходит в уравнение (1). При условии $x^2 \gg (\alpha l + \beta + x)x_m^2 / (\alpha l_m + \beta)$ – нисходящая ветвь кривой зависимости – уравнения (3) и (4) преобразуются соответственно в уравнения (2) и (8), выражающие обратнопропорциональные зависимости от x и позволяющие предварительно оценить параметры α и β :

$$V_{3a} = V_1 \beta / \phi x, \quad (8)$$

где $\phi = 2$ в максимуме и $\phi = 1$ на убывающем участке кривой.

В альтернативной кинетической модели окисления, в которой на стадии обрыва цепи вместо радикалов \dot{R} схемы II участвуют радикалы $R\dot{O}_2$ в реакциях друг с другом и с радикалами $[\overline{R_{(-H)}O_4H}]^*$, выведенные тем же способом¹ зависимости скоростей цепного образования продуктов от концентрации x кислорода не имеют максимума: $V_3 = V_1 k_3 l / (k_4 x + \sqrt{2k_5 V_1})$ и $V_{3a} = V_1 k_{3a} / (k_4 x + \sqrt{2k_5 V_1})$.

В кинетической модели окисления без конкурентной реакции 4 ($k_4 = 0$) с участием в реакциях 5–7 трех типов квадратичного обрыва цепи радикалов \dot{R} и $R\dot{O}_2$ (последний вместо радикала $[\overline{R_{(-H)}O_4H}]^*$ схемы II) выведенные аналогично функции скорости V_3 и V_{3a} также являются дробными рациональными вида $a_0 x / (b_0 x + c_0)$, где a_0 , b_0 , c_0 – коэффициенты, не имеющими экстремума. Для подобной кинетической модели без реакций 3a, б и 4 схемы II ($k_{3a} = k_4 = 0$) полученная в работе [1] методом квазистационарных концентраций при условии достаточно длинных кинетических цепей, когда возможно допустить, что $V_2 = V_3$, и без использования подстановки $k_6 = \sqrt{2k_5 2k_7}$, как в настоящей работе¹, зависимость скорости $V_2 = V_3$ от концентрации x компонента является иррациональной функцией вида $a_1 x / (b_1 x^2 + c_1 x + d_1)^{1/2}$ ($a_1 - d_1$ – коэффициенты) и также не имеет максимума по концентрации ни одного из двух компонентов.

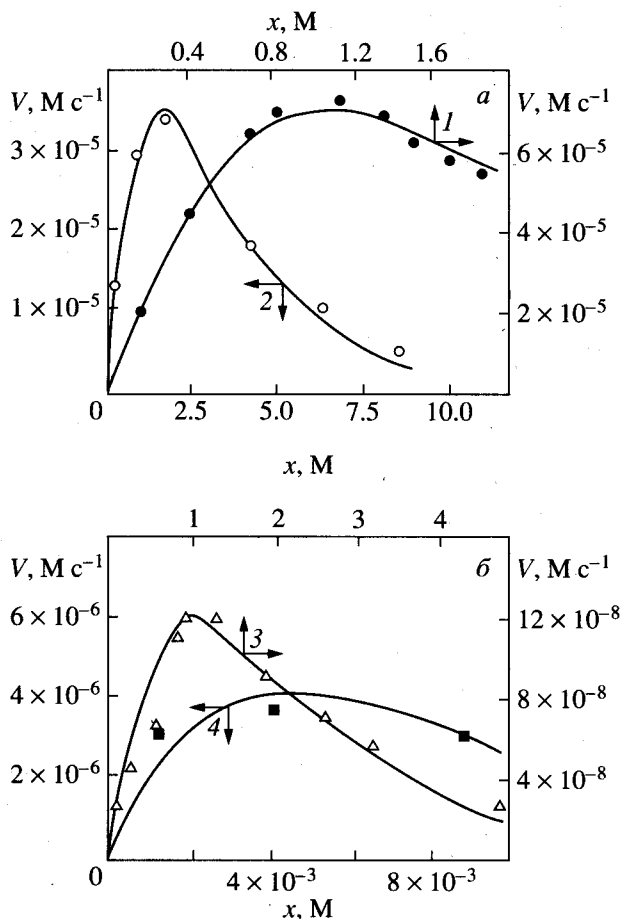


Рис. 1. Результаты восстановления функциональной зависимости скорости V (1 : 1-Аддукт) от начальной концентрации x ненасыщенного компонента по уравнению (1) из эмпирических данных для систем (1) CCl_4 -2-метил-1-пропен, 378 К, $V_1 = 2.6 \times 10^{-7} \text{ Мс}^{-1}$ [6], оцененное посредством оптимизации модели по параметру α значение $\alpha = 65 \pm 10$ и вычисленное из него значение $k_2 = (4.3 \pm 0.9) \times 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, стандартное отклонение аппроксимации функции $S_Y = 3.87 \times 10^{-6}$; (2) PCl_3 -2-метил-1-пропен, 303 К, $V_1 = 4.65 \times 10^{-9} \text{ Мс}^{-1}$ [5], $\alpha = (2.5 \pm 0.4) \times 10^3$, $k_2 = (1.1 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $S_Y = 2.30 \times 10^{-6}$; (3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ -1-октен, 343 К, $V_1 = 2.6 \times 10^{-7} \text{ Мс}^{-1}$ [7], $\alpha = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-1}$, $k_2 = (1.4 \pm 0.3) \times 10^2 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $S_Y = 1.95 \times 10^{-8}$; (4) *o*-ксилол- O_2 , 373 К, $V_1 = 4.73 \times 10^{-7} \text{ Мс}^{-1}$ [15] (выход инициирования $G_i = 2.6$ частиц/100 эВ [21], мощность дозы $P = 2.18$ Гр/с; концентрация кислорода рассчитана по данным его растворимости в ксилоле [22]), $\alpha l \gg \beta$, $\alpha = (9.0 \pm 1.8) \times 10^{-3}$, $k_2 = (3.2 \pm 0.8) \times 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $S_Y = 5.37 \times 10^{-7}$.

1 : 1-Аддукты (по 2 изомера), образующиеся по цепному механизму в реакции 3 продолжения цепи:
 (1) $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, (2) $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$,
 (3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CNBr}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, (4) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}$.

Таким образом, две последние из трех вышеуказанных математически проанализированных кинетических моделей окисления с участием радикал-аддуктов RO_2 на стадии обрыва цепи, являющиеся вариантами общепринятой [1, 14], приво-

дят к графику зависимости скорости окисления от концентрации кислорода в виде кривой, исходящей из начала координат, обращенной выпуклостью вверх и имеющей асимптоту, параллельную оси абсцисс. Такого типа монотонные зависимости экспериментально наблюдаются при ограничении растворимости кислорода в данной жидкости при данных условиях, когда его достигнутая концентрация $[\text{O}_2]_{\text{top}} \leq x_m^6$. В отличие от общепринятой предложенная кинетическая модель окисления, включающая реакцию 4, конкурентную реакциям 3 и 3а, б продолжения цепи (схема II), позволяет описать немонотонную (с максимумом) зависимость скорости окисления от концентрации кислорода (рис. 1б (4)). В этой модели окисления с увеличением концентрации кислорода в бинарной системе он начинает выступать в качестве аутоингибитора окислительного процесса (реакции 4, 6), и его оптимальная концентрация x_m может быть вычислена из аналитического выражения для k_2 (уравнения (3, 4)).

Отметим, что применение конкурентной кинетики к окислению водорода по схеме II ($\text{R} = \text{H}$, $k_{3a} = k_{3b} = 0$, уравнение (1)) подразумевает образование частиц HO_2 , H_2O_2 , HO_4 и H_2O_4 соответственно в реакциях 2, 3, 4 и 6, 7 (с последующим распадом $\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$), из которых реальность частиц HO_4 и H_2O_4 подтверждается получением их спектров УФ (при 294 К) [23] и ИК (при 77 К) [24] соответственно (по данным [16] энтальпия образования ΔH_f^0 четырех перечисленных частиц составляет в порядке их следования 12.6 ± 1.7 , -136.0 ± 0 , 122.6 ± 8 и -26.0 ± 9 кДж/моль). Строение гидротетраоксильного радикала HO_4 , образующегося в реакции 4, также может быть представлено в виде цикла (пятичленного) с водородной связью $[\text{OO} \dots \text{H} \dots \text{OO}]^{\cdot}$ [25].

Предложенный конкурентный механизм радикально-цепного процесса окисления, в котором кислород выступает в двух противоположных качествах – как окислитель и как аутоингибитор этого окисления – дает возможность объяснить многие данные, казавшиеся ранее разрозненными и плохо понимаемыми, типа известного вспыхивания огня при тушении его водой, когда ограничивается доступ воздуха, результатов применения гипербарической оксигенации в медицине,

⁶ Достигнутая концентрация кислорода в жидкости может быть меньше его термодинамически равновесной концентрации вследствие диффузионных ограничений, замедляющих установление равновесия газ – жидкий насыщенный раствор при данных условиях эксперимента (например, при барботаже газа через жидкость) или из-за не соблюдения закона Генри для конкретной газо-жидкой системы при реальных условиях.

при котором увеличение концентрации кислорода в крови пациента по ряду действий равносильно увеличению концентрации антиоксидантов, по-новому осветить некоторые аспекты геронтологии и т.п., а введение в рассмотрение понятия оптимальной концентрации x_m кислорода, т.е. концентрации, при которой скорость окисления максимальна, позволяет оптимизировать состав подаваемой в реактор окислительной газовой смеси и представляет возможность интенсифицировать некоторые технологические процессы, основанные на окислении, в будущем.

ПРИМЕРЫ КИНЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

На рис. 1а, б представлены результаты кинетического описания с использованием уравнения (1) для конкретных экспериментальных зависимостей скорости образования 1 : 1-аддуктов от концентрации ненасыщенного компонента (олефина или кислорода) в бинарных системах CCl_4 (или PCl_3)–2-метил-1-пропен [5, 6], C_2H_5Br –1-октен [7] и *o*-ксилол– O_2 [15].

Что касается последней системы, то в литературе недостаточно данных о зависимости скорости радикально-цепного образования какого-либо продукта окисления от концентрации растворенного кислорода в жидкой фазе. Поэтому в настоящей работе пришлось ограничиться лишь одним доступным примером радиационно-химического окисления *o*-ксилола [15]. В этом случае образование гидропероксида *o*-ксилола при 373 К существенно превышает образование *o*-толуилового альдегида, т.е. $\alpha l \gg \beta$, что позволяет использовать уравнение (1) с одним подлежащим прямому определению параметром α для описания экспериментальной кинетической зависимости; ограничение растворимости кислорода в *o*-ксилоле достигается при концентрации $[O_2]_{top} > x_m$, соответствующей третьей экспериментальной точке [15].

Заметим, что зависимость подобного характера, как на рис. 1б (4), получена в работе [26] при окислении атомарного водорода на поверхности газоразрядной трубки при низких давлениях (25–77 Па) и температуре (77 К), когда процесс идет в газовой фазе и отсутствует фактор ограничения растворимости кислорода в окисляемой жидкости. В этой работе показано, что зависимость скорости образования пероксида водорода от скорости подачи молекулярного кислорода проходит через выраженный максимум, а спад экспериментальной кривой объяснен рекомбинацией атомов водорода при тримолекулярном столкновении с молекулой кислорода, несмотря

на маловероятность тройных столкновений при низких давлениях.

В заключение укажем, что если энергия связи R_1-A насыщенного компонента в системе не больше, а приблизительно равна или меньше энергии связи R_2-B ненасыщенного компонента, то скорость реакции 4 относительно конкурентной ей реакции 3 продолжения цепи оказывается достаточной для успешного применения вариантов кинетического уравнения (1, 1а) к описанию образования 1 : 1-аддукта в такого рода реакционных системах лишь при высоких температурах [6]. Например, в случае системы PCl_3 –1-пропен разница между энергиями разрыва связей R_2-B (где В – атом водорода) и R_1-A (где А – атом галогена) в газовой фазе при 298 К [27] незначительна и составляет 5 кДж/моль, тогда как в случае систем CCl_4 –2-метил-1-пропен (или циклогексен) и C_2H_5Br –2-метил-2-бутен составляет соответственно 20.9 (или 37.7) и приблизительно 24 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 531 с.
2. Silaev M.M., Bugaenko L.T. // Radiat. Phys. Chem. 1992. V. 40. № 1. P. 1.
3. Силаев М.М., Бугаенко Л.Т. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 509.
4. Wunder K., Drawe H., Henglein A. // Z. Naturforsch. 1964. Bd. 19b. № 10. S. 999.
5. Шостенко А.Г., Загорец П.А., Додонов А.М., Грейш А.А. // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 4. С. 357.
6. Kim V., Shostenko A.G., Gasparyan M.D. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. № 4. P. 479.
7. Мышкин В.Е., Шостенко А.Г., Загорец П.А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. № 2. С. 266.
8. Urry W.H., Stacey F.W., Huyser E.S., Juveland O.O. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 2. P. 450.
9. Oyama M. // J. Org. Chem. 1965. V. 30. № 7. P. 2429.
10. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высшая школа, 1974. 446 с.
11. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий / Под ред. Л.С. Полака. М.: Химия, 1988. С. 99.
12. Thomas J.K. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 6. P. 1919.
13. Полуэктов В.Л., Бабкина Э.И., Бегушев И.Р. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 3. С. 649.
14. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
15. Алиев А.А., Сараева В.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 4. С. 371.
16. Francisco J.S., Williams I.H. // Int. J. Chem. Kinet. 1988. V. 20. № 6. P. 455.

17. Кокорев В.Н., Вышинский Н.Н., Масленников В.П. и др. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 4. С. 9.
18. Дмитрук А.Ф., Лобанов В.В., Холоимова Л.И. // Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 3. С. 363.
19. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Иванова Н.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 3. С. 540.
20. Ase P., Bock W., Snelson A. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 10. P. 2099.
21. Сараева В.В. Окисление органических соединений под действием ионизирующих излучений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. С. 137.
22. Резниковский М., Тарасова З., Догадкин Б. // Журн. общ. химии. 1950. Т. 20. № 1. С. 63.
23. Staehelin J., Bühler R.E., Hoigne J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 24. P. 5999.
24. Ягодковская Т.В., Некрасов Л.И. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 10. С. 2434.
25. Dunn K.M., Scuseria G.E., Schaefer III H.E. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 10. P. 6077.
26. Badin E.J. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 11. P. 3651.
27. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону. / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.