

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-3-70-78

УДК 544.421.081.7

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ КИСЛОРОДОМ В УСЛОВИЯХ
ИНИЦИИРОВАНИЯ АЗОДИИЗОБУТИРОНИТРИЛОМ
И ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ**

**DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF THE LIQUID-PHASE
OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS BY OXYGEN
AT INITIATION BY AZOBISISOBUTYRONITRILE AND
TERT-BUTYLHYDROPEROXIDE**

Пучков Сергей Вениаминович,

кандидат хим. наук, доцент, psv.toos@kuzstu.ru
Sergey V. Puchkov, Candidate of chemical sciences

Непомнящих Юлия Викторовна,

кандидат хим. наук, доцент, julia.n78@mail.ru
Yulia V. Nepomnyashchikh, Candidate of chemical sciences

Печерина Ксения Дмитриевна,

студентка гр. ХОБ-161, ksenia.pecherina@yandex.ru
Ksenia D. Pecherina, student

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28
T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian
Federation

Аннотация: Предложен способ обработки экспериментальных результатов получаемых при жидкофазном окислении органических соединений кислородом в условиях метода Говарда-Ингольда с целью определения кинетических параметров таких реакций. В пределах предлагаемого подхода разработана схема эксперимента и математические методы вычисления приближенных значений кинетических параметров, используемых как начальные приближения для определения их уточненных значений, с применением специально разработанной программы, реализующей метод наименьших квадратов и минимизацию целевой функции методом сопряженных градиентов Флетчера-Ривза. Определение кинетических параметров проводили на примере реакции жидкофазного окисления 2-бутанола кислородом в присутствии азодиизобутиронитрила и трет-бутилгидропероксида. Скорость окисления измеряли на манометрической установке. Эффективность инициирования за счет распада азодиизобутиронитрила оценивали по расходованию ингибитора – ионола. Концентрацию ингибитора определяли методом газожидкостной хроматографии. Из зависимостей скоростей поглощения кислорода от скоростей инициирования за счет распада азодиизобутиронитрила при жидкофазном окислении растворов 2-бутанола в хлорбензоле в присутствии трет-бутилгидропероксида рассчитаны начальные приближения кинетических параметров реакции жидкофазного окисления спирта в условиях смешанного инициирования. Используя полученные начальные приближения кинетических параметров в процедуре оптимизации всего массива экспериментальных данных, были определены: параметр окисляемости, отношение констант скоростей реакции рекомбинации пероксильных радикалов без обрыва и с обрывом цепей, скорости инициирования за счет трет-бутилгидропероксида.

Ключевые слова: жидкофазное окисление, кинетические параметры, метод смешанного инициирования Говарда-Ингольда, метод сопряженных градиентов, 2-бутанол.

Abstract: The article offers the way of processing the experimental results received at liquid-phase oxidation

of organic compounds by oxygen in the Howard-Ingold conditions. The method can be used to determine kinetic parameters of such reactions. Within the offered approach, the scheme of the experiment and mathematical methods of calculation are developed. The optimum values of parameters of the kinetic equations were determined using a program based on the least-squares method. The objective function was optimized by the Fletcher-Reeves conjugate gradient method. Determination of kinetic parameters was carried out on the example of liquid-phase oxidation of 2-butanol by oxygen in the presence of azobisisobutyronitrile and tert-butyl hydroperoxide. Oxidation rate was measured on manometric setup. The initiation efficiency with azobisisobutyronitrile was estimated on consumption of inhibitor – ionol. Concentration of inhibitor was determined by gas-liquid chromatography. From the dependencies of rate of oxygen uptake on initiation rates at the expense of azobisisobutyronitrile decomposition at liquid-phase oxidation of 2-butanol in chlorobenzene in the presence of tert-butyl hydroperoxide, initial approximations of kinetic parameters of liquid-phase oxidation of alcohol in the conditions of the mixed initiation are calculated. Using the received initial approximations of kinetic parameters in the optimization of all experimental data array, the following values have been defined: oxidability parameter, the ratio of the peroxy radicals recombination rate constants with and without chain termination, rates of initiation with tert-butyl hydroperoxide.

Key words: liquid-phase oxidation, kinetic parameters, the Howard-Ingold method mixed initiation, conjugate gradient method, 2-butanol.

Одним из наиболее распространенных методов изучения кинетики жидкофазных реакций окисления и реакционной способности органических соединений в реакциях с так называемыми «стандартными» трет-бутил-, кумил-, тетралил- и другими пероксильными радикалами, является метод смешанного инициирования Говарда-Ингольда [1, 2]. В условиях этого метода инициированное окисление изучаемого органического соединения проводят в присутствии перечисленных выше и других гидропероксидов [1-4]. Среди прочих гидропероксидов наиболее широко применяется трет-бутилгидропероксид из-за его доступности, легкости синтеза и очистки. Более того, его применение позволяет окислять малореакционноспособные соединения в цепном режиме, поскольку константа скорости рекомбинации трет-бутилпероксирадикалов значительно ниже, чем для других алкилпероксирадикалов [1].

В пределах метода Говарда-Ингольда используется кинетическое уравнение скорости газопоглощения, учитывающее поправки на не цепное выделение и поглощение газов, которое содержит несколько неизвестных параметров [1-7]. Определение нескольких неизвестных параметров, содержащихся в одном уравнении, обычно проводится с применением метода наименьших квадратов [6-8], а поиск минимума целевой функции нескольких переменных проводят одним из методов оптимизации, например методом сопряженных градиентов Флетчера-Ривза [6-8]. Не маловажным в процедуре определения неизвестных параметров, при обработке массива экспериментальных данных, является поиск начальных приближений этих параметров. Правильно подобранный набор начальных значений параметров значительно сокращает время расчета, и повышает вероятность нахождения верного решения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Бутанол, квалификации «чда» (ТУ 2632-190-

44493179-2014), очищали по методике [9] последовательно обработкой раствором бисульфита натрия, кипячением с 10%-ным раствором гидроксида натрия, промывкой водой и соляной кислотой. Промытый спирт сушили над известью, а затем кипятили 3 раза со свежими порциями извести, после чего подвергали фракционной перегонке. Т. кип. 99 °С, литературные данные: Т. кип. 98.5 °С [10]. Чистота использованного препарата составляла не менее 99.9 ± 0.1 %, по данным газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).

Трет-бутилгидропероксид (ТБГП) синтезировали согласно [11], очищали ректификацией в вакууме Т. кип. 40 °С (21 мм рт. ст.). Литературные данные: т. кип. 37 °С (18 мм рт. ст.) [11]. Используемый препарат по данным иодометрического определения содержал 99.3 ± 0.2 % гидропероксида.

Азодиизобутиронитрил (АИБН) квалификации «ч» очищали перекристаллизацией из этанола до достижения кинетической степени чистоты.

Хлорбензол квалификации «ч» очищали последовательной обработкой серной кислотой (до прекращения окрашивания последней) и раствором бикарбоната натрия [9], дважды перегоняли, причем второй раз над пятиокисью фосфора Т. кип. 131.5 °С. Известное значение Т. кип. 131.7 °С [9].

Кислород применяли без дополнительной очистки.

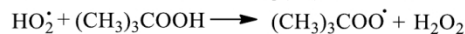
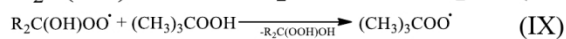
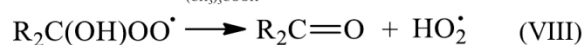
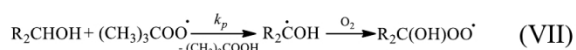
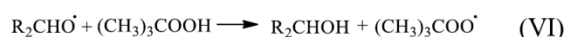
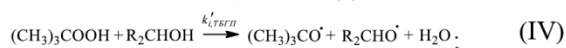
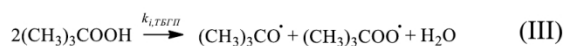
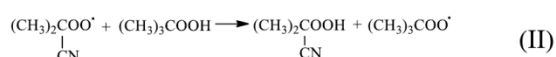
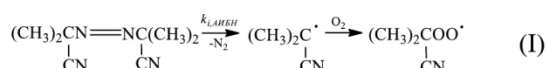
Скорость инициированного АИБН окисления 2-бутанола молекулярным кислородом в присутствии ТБГП измеряли на манометрической установке, принципиальное устройство которой описано в работах [12,13], в кинетической области поглощения кислорода.

Эффективность инициирования за счет распада АИБН оценивали, определяя скорость расходования акцептора свободных радикалов – ионола, в процессе инициированного АИБН окисления растворов 2-бутанола в хлорбензоле, путем измерения концентрации ингибитора через различные промежутки времени [14, 15].

Концентрацию ионола, определяли после восстановления проб трифенилфосфином, методом ГЖХ на хроматографе «Цвет-800» с плазменно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой ZB-WAX длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной фазы 0,5 мкм. Газ-носитель – аргон высокой чистоты. Ввод пробы осуществляли в режиме деления потока газа-носителя 1:20. В качестве внутреннего стандарта использовали дифенил [16]. Режим изотермический 180 °С. Время удерживания ионола 13:50 мин, дифенила 18:30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикально-цепное инициированное АИБН окисление 2-бутанола (R_2CHON) кислородом в присутствии ТБГП может быть представлено следующей схемой превращений:



В этих условиях скорость газопоглощения (w_{O_2}) описывается уравнением [5-7, 17]:

$$w_{O_2} = k_p (2k_t)^{-0.5} [RH] (w_{i, AIBN} + w_{i, TBP})^{0.5} - 0.5 w_{i, AIBN} (k'/k_t - 1 + 1/e) - 0.5 (w_{i, TBP}) (1 + k'/k_t) \quad (1)$$

где $k_p (2k_t)^{-0.5}$ – параметр окисляемости, $[RH]$ – концентрация субстрата, $w_{i, AIBN}$, $w_{i, TBP}$ – скорости инициирования за счет АИБН и ТБГП, соответственно, k'/k_t – соотношение констант скоростей реакций рекомбинации *трет*-бутилпероксильных радикалов без обрыва (k') реакция (XII) и с обрывом (k_t) цепей, реакция (XI), e – коэффициент выхода радикалов из клетки растворителя.

Скорость инициирования за счет распада АИБН рассчитывают по уравнению [17]:

$$w_{i, AIBN} = 2ek_{i, AIBN} [AIBN] \quad (2)$$

Для расчета константы скорости распада АИБН (реакция (I)) используют известное уравнение [17]:

$$\lg k_{i, AIBN} = 15.0 - \frac{126.2 \text{ кДж / моль}}{2.303 RT} \quad (3)$$

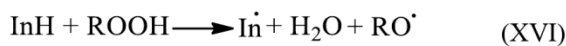
Известно, что скорость инициирования зависит от температуры и свойств среды, в которой происходит распад инициатора, при этом параметр e , определяющий эффективность инициирования, значительно различается для разных условий [14].

Поэтому на первом этапе было проведено уточнение скоростей инициирования при распаде АИБН в условиях эксперимента.

Определение скоростей инициирования за счет распада АИБН при жидкофазном окислении 2-бутанола в хлорбензоле при 60 °С проводили путем измерения скорости расходования ионола [14, 15] в реакциях с пероксильными радикалами [17-20], типа:



Известно, что расходование ионола, как и других ингибиторов, может происходить также при взаимодействии его с гидропероксидами [17-19]:



что может отражаться на результатах измерения скорости инициирования.

Вместе с тем при малых степенях превращения субстрата, когда концентрация гидропероксидов ничтожно мала, скоростью расходования ионола по реакции (XVI) можно пренебречь [17, 21, 22]. Из-за протекания реакции (XVI) определение скоростей инициирования в присутствии высоких концентраций ТБГП (0.5 М) не представляется возможным.

Скорость инициирования рассчитывали по

Таблица 1. Рассчитанные (при $e = 1$) и экспериментально определенные скорости иницирования за счет распада АИБН в процессе окисления 2-бутанола в хлорбензоле при 60 °С

[АИБН], М	Расчетные значения $w_{i, АИБН} \times 10^7$, М·с ⁻¹ при $e = 1$	Экспериментальные $w_{i, АИБН} \times 10^7$, М·с ⁻¹ при концентрациях 2-бутанола, М		
		6	7	8
0.0025	0.79	0.27±0.02	0.28±0.03	0.25±0.01
0.005	1.58	0.54±0.03	0.56±0.02	0.55±0.03
0.008	2.52	0.86±0.03	0.84±0.02	0.86±0.04
0.015	4.73	1.61±0.02	1.59±0.01	1.60±0.06
0.020	6.30	2.14±0.06	2.12±0.05	2.13±0.05
0.030	9.46	3.22±0.07	3.20±0.04	3.21±0.03

уравнению [15]:

$$w_{i, АИБН} = \frac{f([InH]_0 - [InH])}{\tau}$$

где f – стехиометрический коэффициент иницирования, для ионола $f = 2$ [21]; $[InH]_0$, $[InH]$ – начальная и текущая концентрации ингибитора, соответственно; τ – время реакции.

Результаты определения скоростей иницирования ($w_{i, АИБН}$) приведены в табл.1

Из табл.1 видно, что экспериментальные скорости иницирования значительно отличаются от расчетных и не зависят от концентрации 2-бутанола.

Эффективность иницирования (e) можно рассчитать как отношение экспериментальной и расчетной (при $e = 1$) скоростей иницирования:

$$e = \frac{w_{i, АИБН}}{w_{i, АИБН (e=1)}}$$

Среднее значение параметра e оказалось рав-

ным 0.34. Такая величина хорошо согласуется с известными данными. Так для трет-бутилового спирта при 50 °С $e = 0.28$, а при 70 °С $e = 0.54$ [14]; для циклогексанола при 50 °С $e = 0.22$, при 65 °С $e = 0.27$, при 80 °С $e = 0.38$, при 90 °С $e = 0.45$ [14]; для хлорбензола при 62,5 °С $e = 0.57$, при 65 °С $e = 0.4$ и при 75 °С $e = 0.54$ [14].

Для дальнейших вычислений использовали значения скоростей иницирования рассчитанных по уравнению (2), при $e = 0.34$.

Определение неизвестных параметров уравнения (1) проводили на примере реакции окисления 2-бутанола кислородом. Было изучено влияние скорости иницирования при распаде АИБН на скорость поглощения кислорода при окислении 2-бутанола ($[RH] = 6.0, 7.0, 8.0$ М) в присутствии ТБГП 0.5 М, растворитель хлорбензол. Результаты экспериментов представлены в табл.2

Для определения неизвестных кинетических параметров ($k_p(2k_t)^{-0.5}$, k'/k_t , $w_{i, ТБГП}$) сначала были определены их начальные приближения.

Определение начальных приближений неизвестных параметров уравнения (1) включает три этапа:

Таблица 2. Влияние скорости иницирования за счет АИБН на скорость газопоглощения в процессе жидкофазного окисления 2-бутанола кислородом в присутствии 0.5 М ТБГП при 60 °С, растворитель хлорбензол

$w_{i, АИБН} \times 10^7$, М·с ⁻¹	$w_{O_2} \times 10^6$, М·с ⁻¹ при концентрациях 2-бутанола, М		
	6	7	8
0.27	8.3±0.3	10.1±0.6	12.0±0.3
0.54	8.3±0.5	10.7±0.9	13.3±0.3
0.86	10.3±0.8	12.8±0.5	13.7±0.7
1.61	12.9±0.9	14.7±0.8	17.8±0.4
2.14	14.1±0.4	15.6±0.7	19.4±0.6
3.22	15.3±0.7	18.8±0.3	22.2±0.8

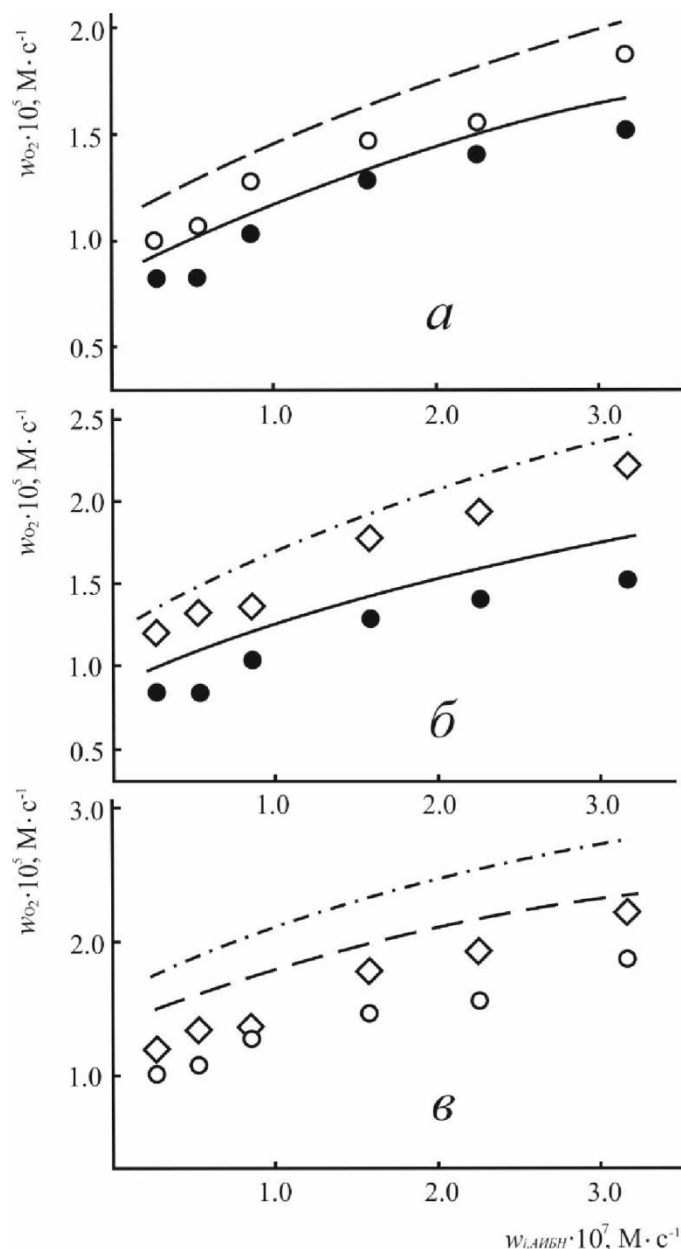


Рис.1. Зависимости скорости газопоглощения от скорости иницирования за счет АИБН в реакции окисления 2-бутанола кислородом при 60 °С в присутствии 0.5 М ТБГП. Экспериментальные данные: $[RH] = 6.0 \text{ М}$ (●), $[RH] = 7.0 \text{ М}$ (○), $[RH] = 8.0 \text{ М}$ (◇) и расчетные кривые: $[RH] = 6.0 \text{ М}$ (—), $[RH] = 7.0 \text{ М}$ (---), $[RH] = 8.0 \text{ М}$ (- · -) с использованием начальных приближений параметров.

1. Составление уравнения первой производной функции $w_{O_2} = f(w_{i, AIBN})$ по переменной $w_{i, AIBN}$:

$$\frac{dw_{O_2}}{dw_{i, AIBN}} = \frac{0.5k_p(2k_t)^{-0.5}[RH]}{(w_{i, AIBN} + w_{i, TBP})^{0.5}}, \quad (6)$$

$$-0.5(k'/k_t - 1 + 1/e) = tg\alpha$$

где $tg\alpha$ – численное значение производной функции $w_{O_2} = f(w_{i, AIBN})$ определенное в произвольной точке с координатами $(w_{O_2, j}, w_{i, AIBN, j})$.

Определены значения производных для: $[RH] = 6.0 \text{ М}$ в точке с координатами $w_{O_2} = 12.9 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$

Таблица 3. Значения начальных приближений параметров k'/k_t , $k_p(2k_t)^{-0.5}$ и $w_{i,ТБГП}$ реакции жидкофазного инициированного АИБН окисления 2-бутанола в хлорбензоле в присутствии 0.5 М ТБГП при 60 °С ($e = 0.34$)

$[RH]_1$, $[RH]_2$, М	k'/k_t	$k_p(2k_t)^{-0.5}$ $\times 10^3$, $M^{-0.5} \cdot c^{-0.5}$	$w_{i,ТБГП,1}$ $\times 10^8$, М·с ⁻¹	$w_{i,ТБГП,2}$ $\times 10^8$, М·с ⁻¹	$\sqrt{\frac{\sum (w_{O_2} - w_{O_2}^{расч})^2}{n-1}}$ $\times 10^5$
6, 7	1.0	4.6	9.2	11.9	1.90
6, 8	3.9	4.9	9.7	9.6	1.95
7, 8	30.5	6.7	10.8	10.5	5.79

1, $w_{i,АИБН} = 1.61 \cdot 10^{-7}$ М·с⁻¹, $tg\alpha = 26.04$; $[RH] = 7.0$ М в точке с координатами $w_{O_2} = 14.7 \cdot 10^{-6}$ М·с⁻¹,
 $w_{i,АИБН} = 1.61 \cdot 10^{-7}$ М·с⁻¹, $tg\alpha = 29.04$; $[RH] = 8.0$ М в точке с координатами $w_{O_2} = 17.8 \cdot 10^{-6}$ М·с⁻¹,
 $w_{i,АИБН} = 1.61 \cdot 10^{-7}$ М·с⁻¹, $tg\alpha = 35.74$.

Решая уравнение (6) относительно $w_{i,ТБГП}$ получаем:

$$w_{i,ТБГП} = \frac{0.25[RH]^2 (k_p(2k_t)^{-0.5})^2}{(0.5(k'/k_t - 1 + 1/e) + tg\alpha)^2} - w_{i,АИБН}$$

2. Составление для трех концентраций спирта 6.0, 7.0 и 8.0 М трех систем уравнений типа:

$$w_{O_2,1} = k_p(2k_t)^{-0.5}[RH]_1(w_{i,АИБН,1} + w_{i,ТБГП,1})^{0.5} - w_{i,АИБН,1}c - w_{i,ТБГП,1}b \quad (8)$$

$$w_{O_2,2} = k_p(2k_t)^{-0.5}[RH]_2(w_{i,АИБН,2} + w_{i,ТБГП,2})^{0.5} - w_{i,АИБН,2}c - w_{i,ТБГП,2}b \quad (9)$$

с комбинацией концентраций $[RH]_1 = 6.0$ М, $[RH]_2 = 7.0$ М; $[RH]_1 = 6.0$ М, $[RH]_2 = 8.0$ М и $[RH]_1 = 7.0$ М, $[RH]_2 = 8.0$ М,

где $w_{O_2,1}$, $w_{O_2,2}$ – значения скоростей газопоглощения и соответствующие им скорости инициирования за счет АИБН $w_{i,АИБН,1}$, $w_{i,АИБН,2}$ при

$[RH]_1$ и $[RH]_2$, соответственно, $w_{i,ТБГП,1}$ и $w_{i,ТБГП,2}$ – скорости инициирования за счет ТБГП при $[RH]_1$ и $[RH]_2$, $c = 0.5(k'/k_t - 1 + 1/e)$, $b = 0.5(1 + k'/k_t)$. При этом $w_{O_2,1,2}$, $w_{i,АИБН,1,2}$ соответствуют координатам точки определения производной.

Используя, уравнения (7) и (8) получим:

$$(k_p(2k_t)^{-0.5})^2 = \frac{4 \cdot [w_{O_2,1} + w_{i,АИБН,1}(0.5/e - 1)][1 - (k'/k_t + 1/e + tg\alpha_1)]}{[RH]_1^2 \left[\frac{0.5(k'/k_t + 1)}{0.5(k'/k_t + 1/e - 1) + tg\alpha_1} - 2 \right]} \quad (10)$$

Подставляя выражение (10) в уравнение (9) получим уравнение с одним неизвестным параметром (k'/k_t) :

$$w_{O_2,2} = \frac{0.25 \left[\frac{4 \cdot [w_{O_2,1} + w_{i,АИБН,1}(0.5/e - 1)][1 - (k'/k_t + 1/e + tg\alpha_1)]}{[RH]_1^2 \left[\frac{0.5(k'/k_t + 1)}{0.5(k'/k_t + 1/e - 1) + tg\alpha_1} - 2 \right]} [RH]_2^2 \right]}{k'/k_t + 1/e - 1 + tg\alpha_2} \times \left[2 - \frac{0.5(k'/k_t + 1)}{0.5(k'/k_t + 1/e - 1) + tg\alpha_2} \right] + 0.5(2 - 1/e)w_{i,АИБН,2} \quad (11)$$

Результатами определения начальных приближений неизвестных параметров уравнения (1) по уравнениям (7, 10, 11) будут: $k'/k_t = f(e)$, $k_p(2k_t)^{-0.5} = f(e)$ и $w_{i,ТБГП} = f(e)$.

Таблица 4

Значения параметров k'/k_t , $k_p(2k_t)^{-0.5}$ и $w_{i,ТБГП}$ реакции жидкофазного инициированного АИБН окисления 2-бутанола в хлорбензоле в присутствии 0.5 М ТБГП при 60 °С ($e = 0.34$).

Параметры	$k_p(2k_t)^{-0.5} \times 10^3$ $M^{-0.5} \cdot c^{-0.5}$	k'/k_t	$w_{i,ТБГП} \times 10^8$, М·с ⁻¹ при [RH], М			$\sqrt{\frac{\sum (w_{O_2} - w_{O_2}^{расч})^2}{n-1}}$ $\times 10^6$
			6	7	8	
Эксперимент	4.83	8.9	5.5	6.2	7.2	0.47
Литературные данные	5.3 [6]	7 [4], 8 [23,24]	7.14 [6]			–

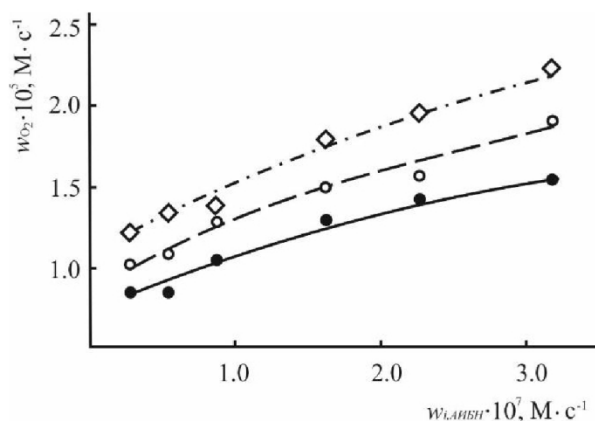


Рис. 2. Зависимость скорости газопоглощения от скорости иницирования за счет АИБН в реакции окисления 2-бутанола кислородом при 60 °С в присутствии 0.5 М ТБГП. Экспериментальные данные: $[RH] = 6.0 \text{ М}$ (●), $[RH] = 7.0 \text{ М}$ (○), $[RH] = 8.0 \text{ М}$ (◇) и расчетные кривые: $[RH] = 6.0 \text{ М}$ (—), $[RH] = 7.0 \text{ М}$ (---), $[RH] = 8.0 \text{ М}$ (- · -) с использованием уточненных значений параметров

Для сочетаний концентраций $[RH]_1 = 6.0 \text{ М}$ и $[RH]_2 = 7.0 \text{ М}$; $[RH]_1 = 6.0 \text{ М}$ и $[RH]_2 = 8.0 \text{ М}$ и $[RH]_1 = 7.0 \text{ М}$ и $[RH]_2 = 8.0 \text{ М}$, при $e = 0.34$ начальные приближения параметров k'/k_t , $k_p(2k_t)^{-0.5}$ и $w_{i, \text{ТБГП}}$ приведены в табл. 3.

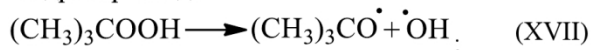
Рассчитанные по уравнению (1), с использованием начальных приближений параметров (табл. 3), значения скоростей газопоглощения (w_{O_2}) оказались достаточно близки к экспериментальным (рис. 1).

3. Полученный набор начальных приближений неизвестных параметров использовали для уточнения их значений с помощью программы, реализующей метод наименьших квадратов с оптимизацией целевой функции методом сопряженных градиентов Флетчера-Ривза. Результаты определения представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что полученные значения параметров $k_p(2k_t)^{-0.5}$ и $w_{i, \text{ТБГП}}$ достаточно хорошо согласуются с известными значениями для реакции окисления циклогексанола в похожих условиях. Значение параметра k'/k_t близко к величинам, приведенным в работах [4, 23, 24].

Наблюдаемую зависимость скорости иницирования $w_{i, \text{ТБГП}}$ от концентрации 2-бутанола

(табл. 4) можно объяснить протеканием наряду с бимолекулярной реакцией (III) реакции распада трет-бутилгидропероксида с участием спирта (IV) [6]. Возможен также мономолекулярный распад гидропероксида:



но в условиях эксперимента скорость такой реакции несоизмеримо мала по сравнению со скоростями реакций (III) и (IV).

Таким образом, зависимость скорости $w_{i, \text{ТБГП}}$ от концентрации субстрата можно выразить уравнением [6]:

$$w_{i, \text{ТБГП}} = k_{i, \text{ТБГП}} [\text{ТБГП}]^2 + k'_{i, \text{ТБГП}} [\text{ТБГП}] [\text{RH}] \quad (12)$$

В соответствии с уравнением (12) скорость $w_{i, \text{ТБГП}}$ линейно зависит от концентрации спирта. По данным табл. 4 можно оценить константы скорости реакций (III) и (IV): $k_{i, \text{ТБГП}} = 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k'_{i, \text{ТБГП}} = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Рассчитанные с использованием уточненных значений параметров (табл. 4) значения скоростей w_{O_2} находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными (рис. 2, табл. 4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niki, E. Oxidation of Hydrocarbons in the presence of added Hydroperoxide. On the determination of rate

constants by the Hydroperoxide method / E. Niki, K. Okayasu, Y. Kamiya // International Journal of Chemical Kinetics. – 1974. – V. 4. – P. 279–290.

2. Кучер, Р.В. Соокисление органических веществ в жидкой фазе: монография / Р.В. Кучер, И.А. Опейда. – Киев: Наук. думка, 1989. – 208 с.

3. Howard, J.A. Absolute rate constants for Hydrocarbon autoxidation. VII. Reactivities of Peroxy Radicals toward Hydrocarbons and Hydroperoxide / J.A. Howard, W.J. Schwalm, K.U. Ingold // Adv. Chem. Series. – 1968. – V. 75. – P. 6–23.

4. Howard, J.A. Absolute rate constants for Hydrocarbon autoxidation. XV. The induced decomposition of some t-Hydroperoxides / J.A. Howard, K.U. Ingol // Canadian Journal of Chemistry. – 1969. – V. 47. – P. 3797–3801.

5. Пучков С.В. Реакционная способность СН-связей циклогексилоксильного фрагмента циклогексипацетата по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С.В. Пучков, Е.И. Бунеева, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. – 2001. – Т.42. – №6. – С.828–835.

6. Пучков С.В. Реакционная способность СН-связей циклогексанола по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С.В. Пучков, Е.И. Бунеева, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. – 2002. – Т.43. – №6. – С.813–820.

7. Пучков С.В. Реакционная способность СН-связей циклогексанона и 1-трет-бутилпероксициклогексанола по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих, Е.С. Козлова, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ. – 2013. – Т.54. – №2. – С. 148–157.

8. Калиткин Н.Н. Численные методы / Учеб. пособие. -2-е изд., исправленное. – СПб.: БХВ-Петербург, 2011. – 592 с.

9. Органические растворители / А. Вайсберг [и др.]. – М.: ИЛ, 1958. – 519 с.

10. Свойства органических соединений: Справочник / под ред. А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.

11. Карножицкий В. Органические перекиси. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 323 с.

12. А.с. 582481 СССР. Установка для измерения скорости химических реакций / В.В. Харитонов, Б.Н. Житенев, А.И. Станиславский. № 2046897/25-26; заявл. 19.07.74; опубл. 30.11.77. Бюл. № 44.

13. Якупова Л.Р. Измерение скорости реакций, протекающих с газопоглощением или газовыделением / Л.Р. Якупова, С.Г. Проскуряков, Р.Н. Зарипов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.28. – №19. – С. 71–78.

14. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. – М. Наука, 1971. – 711 с.

15. Ингибирующее влияние производных 6-метилурацила на свободнорадикальное окисление 1,4-диоксана / Л.Р. Якупова [и др.]. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2010. – № 3. – С. 507–511.

16. ГОСТ 28568-90. Каучуки синтетические. Метод определения массовой доли стабилизатора фенольного типа – ионола. – М.: Стандартинформ, 2005. – с. 5.

17. Денисов Е.Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е. Т. Денисов, Г. И. Ковалев. – М.: Химия, 1983. – 272 с.

18. Denisov E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. – Boca Raton (FL): Taylor and Francis, 2005. – 981 p.

19. Музиева М.И. Кинетические подходы к определению антиоксидантной активности рутина / М.И. Музиева, Е.С. Савинова // Матрица научного познания. – 2017. – № 5-1. – С. 6–18.

20. Щетинин П.П. Механизмы реализации антирадикальной активности пространственно затрудненных фенолов / П.П. Щетинин, А.П. Щетинина // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2016. – № 12-3. – С. 112–114.

21. Air Oxidation of Hydrocarbons. II. The Stoichiometry and Fate of Inhibitors in Benzene and Chlorobenzene / C.E. Boozer, et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – N 12. – P. 3233–3237.

22. Определение антиоксиданта ионола (2,6-дитретбутил-4-метил-фенола) в трансформаторных маслах кинетическим методом и методом ИК-спектроскопии / Писарева С.И. [и др.]. // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – №10. – С.1106–1110.

23. Nangia P.S. The Kinetics of the Interaction of Peroxy Radicals. I. The Tertiary Peroxy Radicals / P.S. Nangia, S.W. Benson // International Journal of Chemical Kinetics. – 1980. – V. 12. – P. 29–42.

24. Allara D.L. Low Temperature Gas- and Liquid-Phase Oxidations of Isobutane / D.L. Allara, T. Mill, D.G. Hendry, F.R. Mayo // Advances in Chemistry. – 1968. – V. 76. – P. 40–57.

REFERENCES

1. Niki E., Okayasu K., Kamiya Y. Oxidation of Hydrocarbons in the presence of added Hydroperoxide. On the determination of rate constants by the Hydroperoxide method // *International Journal of Chemical Kinetics*. 1974. Vol. 4. P. 279–290.
2. Kucher R.V., Opejda I.A. Sookislenie organicheskikh veshchestv v zhidkoj faze: monografija [Cooxidation of organic substances in the liquid phase]. Kiev: Nauk. dumka, 1989. 208 P.
3. Howard J.A., Schwalm W.J., Ingold K.U. Absolute rate constants for Hydrocarbon autoxidation. VII. Reactivities of Peroxy Radicals toward Hydrocarbons and Hydroperoxide // *Adv. Chem. Series*. 1968. Vol. 75. P. 6–23.
4. Howard J.A., Ingol K.U. Absolute rate constants for Hydrocarbon autoxidation. XV. The induced decomposition of some t-Hydroperoxides // *Canadian Journal of Chemistry*. 1969. Vol. 47. P. 3797–3801.
5. Puchkov S.V., Perkel' A.L., Buneeva E.I. The Reactivity of C-H Bonds in the Cyclohexyloxy Moiety of Cyclohexyl Acetate toward the Tert-Butylperoxy Radical // *Kinetics and Catalysis*. 2001. Vol. 42. No 6. P. 751–758.
6. Puchkov S.V., Buneeva E.I., Perkel' A.L. Reactivity of Cyclohexanol CH Bonds toward the Tert-Butylperoxy Radical // *Kinetics and Catalysis*. 2002. Vol. 43. No 6. P. 756–763.
7. Puchkov S.V., Nepomnyashchikh Yu.V., Kozlova E.S., Perkel A.L. Reactivity of C-H bonds in cyclohexanone and 1-tert-butylperoxycyclohexanol toward the tert-butylperoxyl radical // *Kinetics and Catalysis*. 2013. Vol. 54. No 2. P. 139–148.
8. Kalitkin, N.N. Chislennye metody [Numerical method] St. Petersburg. 2011. 592 P.
9. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J. A., Toops E. E. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. Interscience publishers, inc., New York. 1955.
10. Svojstva organicheskikh soedinenij. Spravochnik. [Properties of organic compounds: Reference book] / A.A. Potchin. – L.: Himija. 1984. 520 P.
11. Karnozhickij V. Organicheskie perekisi [Organic Peroxides]. – M: Izd-vo inostr. lit. 1961. 323 P.
12. Copyright Certificate 582481 USSR. Ustanovka dlja izmerenija skorosti himicheskikh reakcij [Plant for measurement of chemical reactions speed] Haritonov V.V., Zhitenev B.N., Stanilovskij A.I. № 2046897/25–2644.
13. Jakupova L.R., Proskurjakov S.G., Zaripov R.N. Izmerenie skorosti reakcij, protekajushhih s gazopogloshheniem ili gazovydeleniem [Measurement of the reactions speed proceeding with gas absorption or gas emission] // *Butlerovskie soobshhenija*. 2011. Vol.28. No 19. P. 71–78.
14. Denisov E.T. Liquid-Phase Reaction Rate Constants. Springer US. 1974. 711 p.
15. Yakupova L.R., Ivanova A.V., Safiullin R.L., Gimadieva A.R., Chernyshenko Yu.N., Mustafin A.G., Abdrakhmanov I.B. Inhibiting effect of 6-methyluracil derivatives on the free-radical oxidation of 1,4-dioxane // *Russian Chemical Bulletin*. 2010. Vol. 59. No 3. P. 517–521.
16. GOST 28568-90. Kauchuki sinteticheskie. Metod opredelenija massovoj doli sta-bilizatora fenol'nogo tipa – ionola. – M.: Standartinform, 2005. – p. 5.
17. Denisov E.T., Kovalev G.I. Okislenie i stabilizacija reaktivnyh topliv [Oxidation and stabilization of jet fuels]. M.: Himija, 1983. – 272 p.
18. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. Boca Raton (FL): Taylor and Francis, 2005. 981 p.
19. Muzieva M.I. Savinova E.S. Kineticheskie pohody k opredeleniju antioksidantnoj aktivnosti rutina [Kinetic ways to determination of antioxidant activity the Rutin] // *Matrica nauchnogo poznanija*. 2017. No 5-1. P. 6–18.
20. Shhetinin P.P., Shhetinina A.P. Mehanizmy realizacii antiradikal'noj aktivnosti prostran-stvenno zatrudnennyh fenolov [Mechanisms of anti-radical activity spatially- complicated phenols] // *Aktual'nye problemy gumanitarnyh i estestvennyh nauk*. 2016. No 12-3. P. 112–114.
21. Boozer C.E., Hammond G.S., Hamilton C.E., Sen J.N. Air Oxidation of Hydrocarbons. II. The Stoichiometry and Fate of Inhibitors in Benzene and Chlorobenzene // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. No 12. P. 3233–3237.
22. Pisareva S.I., Pynchenkov V.I., Ryabova N.V., Russkikh I.V., Yudina N.V. Determination of Antioxidant Ionol (2,6-Di-Tert-Butyl-4-Methylphenol) in Transformer Oils by a Kinetic Method and IR Spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2001. Vol. 56. No 10. P. 971–974.
23. Nangia P.S., S.W. Benson The Kinetics of the Interaction of Peroxy Radicals. I. The Tertiary Peroxy Radicals // *International Journal of Chemical Kinetics*. 1980. Vol. 12. P. 29–42.
24. Allara D.L. Mill T., Hendry D.G., Mayo F.R. Low Temperature Gas- and Liquid-Phase Oxidations of Isobutane // *Advances in Chemistry*. – 1968. – Vol. 76. – P. 40–57.

Поступило в редакцию 31.05.2018

Received 31.05.2018