ηqddqYeY bÉ dedÉbYze d ɛɔɔabɔY JqddYqYè

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Процессы окисления молекулярным кислородом, где одним из первичных молекулярных продуктов являются гидропероксиды, относятся к одним из наиболее многотоннажных методов химической переработки углеводородов из природного сырья. Этот процесс носит автоускоренный характер, связанный с распадом гидропероксидов на свободные радикалы. Гомолитический распад – одна из важнейших стадий радикально-цепного вырождено-разветвленного процесса окисления, на кинетику которого большое влияние оказывает образование водородносвязанных самоассоциатов.

В 60х-70х годах, установлено, что гидропероксиды способны образовывать как внутримолекулярные, так и межмолекулярные водородные связи, образуя самоассоциаты. Однако до сих пор, несмотря на большую роль этого класса соединений в современной химии и технологии, основное внимание уделялось изучению ассоциаций третичных гидропероксидов. Наблюдается большой пробел в изучении процессов ассоциации в растворах первичных и вторичных гидропероксидов. Например, до сих пор нет сведений по самоассоциации гидропероксида этилбензола, который в широких масштабах применяется в технологии совместного получения стирола и оксида пропилена.

Для изучения межмолекулярного взаимодействия в растворах основным методом служит инфракрасная спектроскопия, возможности которой в последнее время существенно расширились в связи с усовершенствованием спектрометров, техник исследований и математических методов обработки результатов.

К настоящему времени существует явный дефицит сведений о процессах, происходящих при самоассоциации, так как строение самих гидропероксидов и, особенно, их самоассоциатов изучено недостаточно. В решении этой проблемы большую роль могут сыграть квантово-химические расчеты. Однако к настоящему времени, несмотря на расширение возможностей в области квантово-химических методов расчета и прогресс компьютерной техники, гидропероксидам уделяется мало внимания. К настоящему времени опубликовано лишь небольшое количество работ в этой области.

Совместное изучение строения ассоциатов методами ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования позволяет существенно уточнить механизм самоассоциации в растворах гидропероксидов.

Цель работы. Методами ИК-спектроскопии установить влияние строения в ряду изомерных гидропероксидов бутила, а также влияние последовательного введения фенильных групп в ряду вторичных гидропероксидов на термодинамические параметры самоассоциации и сольватации в различных растворителях. Квантово-химическими методами установить строение гидропероксидов и их самоассоциатов.

Научная новизна. Методами ИК-спектроскопии получены термодинамические данные по самоассоциации гидропероксидов первичного бутила (ГППБ), вторичного бутила (ГПВБ), этилбензола (ГПЭБ), дифенилметана (ГПДФМ) в растворах н-декана, четырёххлористого углерода, хлорбензола.

ηqddqYeY bÉ dedÉbYze d ɛɔɔabɔY JqddYqYè