



RU0010211

77. КИСЛОРОД КАК ИНГИБИТОР ОКИСЛЕНИЯ

М.М.Силаев

Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова (bugaenko@rc.chem.msu.ru)

На примере гомогенного жидкофазного радиационно-химического окисления орто-ксилола с зависимостью скорости окисления от концентрации кислорода, проходящей через максимум, показана возможность применения разработанной ранее математической модели конкурентной кинетики присоединения свободного радикала к молекуле олефина или формальдегида с ингибированием посредством ненасыщенного субстрата к процессу некаталитического окисления углеводов по радикально-цепному неразветвленному механизму, когда в реакции алкил(арил)пероксильного радикала с молекулой кислорода, конкурентной реакциям этого радикала с окисляемым соединением, ведущим к продолжению цепи, в качестве менее активного радикала, ингибирующего цепной процесс образования основных продуктов окисления по реакции гибели с алкил(арил)ным радикалом, предположено образование циклоалкил(арил)гидротетраоксильного радикала с внутренней водородной связью из 6 или 7 членов (последний в случае окисления ароматических или некоторых разветвленных ациклических углеводов). Наблюдаемые часто монотонные зависимости скорости окисления от концентрации кислорода с кривыми, выходящими на «плато», объяснены ограничением растворимости кислорода в окисляемой жидкости при данных условиях эксперимента (например, при барботировании газа через жидкость). На основе предложенной модели окисления выведены методом квазистационарных концентраций кинетические уравнения скоростей реакций образования продуктов окисления (алкил(арил)гидропероксида, спиртов, карбонильных соединений и др.) с 1-3 подлежащими прямому определению параметрами, позволяющими описать немонотонную (с максимумом) зависимость скорости окисления от концентрации кислорода и сделать оценку константы скорости присоединения углеводородного радикала к молекуле кислорода (в случае окисления жидкого орто-ксилола при 373 К полученная оценка составляет $(3,2 \pm 0,8) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹).

Литература : Силаев М.М. //Oxid.Commun. 1999. V.22. N 2.P. 159-170;
Журн.физ.химии. 1999.Т.73.№7.С.1180-1184; Нефтехимия. 2000. Т.40.№1. С.33-40.