

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние электрического поля на воду и кинетику химических реакций в водных растворах. В качестве модельных реакций изучены окисление тиоктовой кислоты иодом и гидролиз крахмала в присутствии фермента. В условиях опыта изменялись такие параметры воды, как pH и электропроводность. Показано, что обработка воды или растворов электрическим полем изменяет кинетику реакций; по эффективности влияния электрического поля на воду растворы располагаются в ряд: $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Li_2SO_4$.

SUMMARY. Influence of the electric field on water and kinetics of chemical reactions is investigated in water solutions. As model reactions oxidization of thioktic acid by an iodine and hydrolysis of starch in presence an enzyme have been studied. Such parameters of water as pH and conductivity change in the conditions of experience. It is rotined that after treatment of water or solutions by the electric field kinetics of reactions is changed; efficiency of influence of the electric field on water solutions take place in a row: $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Li_2SO_4$.

1. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998.
2. *Зенин С.В., Тяглов Б.В.* // Журн.физ.химии. -1994. -**68**. -С. 636—641.
3. *Баран Б.А., Бубенщикова Г.Т., Хряцевський В.М.* // Зб. "Відновлення порушених природних екосистем". -Донецьк: Донецький бот. сад НАН України, 2008. -С. 54—59.
4. *Baran B., Berezyuk O.* // Chem. technol. -2003. -№ 2. -Р. 51—55.
5. *Яцимирский К.Б.* Кинетические методы анализа. -М.: Химия, 1967.
6. *Баран Б.А.* // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 4. -С. 26—29.
7. *Головин Н.И., Курик М.В.* // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. -2001. -№ 8. -С. 32—34.
8. *Антонченко В.Я.* Микроскопическая теория воды в порах мембран. -Киев: Наук. думка, 1983. -С. 139—142.
9. *Сусак И.П., Пономарев О.А., Шигаев А.С.* // Биофизика. -2005. -**50**, вып.2. -С. 367—370.
10. *Семихина Л.П., Кислев В.Ф.* // Изв. вузов. Физика. -1988. -№ 5. -С. 13—17.

Хмельницький національний університет

Надійшла 31.03.2009

УДК 541.459+541.87:547.592:547.441.2:546.215

О.П. Покуца, Р.Є. Пристанський, В.І. Копилець, Ж. Мюзарт

ВПЛИВ КОНКУРЕНТНИХ РЕАКЦІЙ ПРОДОВЖЕННЯ ЛАНЦЮГА НА СЕЛЕКТИВНІСТЬ ПРОМОТОВАНОГО ГЛЮКСАЛЕМ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ *

На основі розрахунків напівемпіричним методом АМ1 гіперповерхонь конкурентних реакцій продовження ланцюга зроблено припущення, що помітний промотуючий вплив глюксалу на окиснення циклогексану може бути віднесений як до різної активності радикалів, обумовленої особливостями їх будови, так і до природи молекул субстрату.

Окиснення циклогексану (ЦГ) [1] характеризується низькими (3—5 %) виходами циклогексанолу (ЦОЛ) та циклогексанону (ЦОН). Останні є крупнотонажними напівпродуктами у промисловому виробництві капрону та найлону [2]. Проведенню реакції до більш високої, ніж 4—6 %, конверсії вихідного вуглеводню в жорстких умовах промислового процесу (160—180 °С, 1.3—1.5 МПа) перешкоджає ланцюговий вільно-радикальний механізм окиснення. Справа в тому, що при значних ступенях перетворення вихідного

субстрату в реакцію з вільними радикалами починають вступати також цільові продукти, що веде до різкого падіння селективності процесу.

Працюючи над розв'язанням даної проблеми, ми встановили, що добавки невеликих кількостей диальдегіду глюксалу (ГЛ) проявляють помітну промотуючу дію, дозволяючи з високою швидкістю окиснювати ЦГ пероксидом водню при кімнатних умовах, збільшуючи в 10 разів число оборотів каталізатора (комерційний ацетилацетонат ванадилу) та виходи ЦОЛ і ЦОН [3]. У розробле-

* Роботу виконано за підтримки гранту НАТО GLG №982510.

© О.П. Покуца, Р.Є. Пристанський, В.І. Копилець, Ж. Мюзарт, 2009

ному нами процесі помітну роль відіграють вільні радикали, на що вказує часткове гальмування окиснення інгібіторами вільних радикалів [4]. Ми припустили, що в таких умовах, поряд із гідроксирадикалами та циклогексилперокси- і циклогексилоксирадикалами, з диальдегіду можуть генеруватися також і гліоксальперокси- та формілоксирадикали [5]. Останні, в свою чергу, можуть ініціювати окиснення, передаючи ланцюг перетворень як на ГЛ, так і на ЦГ. Виконане дослідження присвячене з'ясуванню та оцінці ролі цих проміжних нестабільних частинок у ключових конкурентних реакціях продовження ланцюга (таблиця).

Для конструювання структур перехідних станів, постулювання шляхів елементарних стадій та побудови поверхонь потенціальних енергій (ППЕ) ми використали квантово-хімічні методи [6], зокрема AM1 [7]. Коректність результатів розрахунку просторово-електронної будови та ентальпій утворення реактантів по даному напівемпіричному варіанті МО ЛКАО з експериментальними даними підтверджена на великій кількості сполук. Розрахункова схема була реалізована в

програмному пакеті MOPAC Fugitsu (версія Trial, доступна в Інтернеті). На першому етапі розв'язок задачі на власні значення гамільтоніана з оптимізацією геометрії по методу BFGS [8] було виконано для реактантів — пероксигліоксильних, формілоксидних, пероксициклогексильних, циклогексилоксидних, гідроксильних радикалів та молекул циклогексану і гліоксалу. Результати квантово-хімічного моделювання елементарних актів процесу і термодинамічних властивостей реактантів приведені в таблиці. На доповнення до цифрових даних вкажемо, що максимальна спінова густина в радикалах HO^\bullet , $\text{HC(O)C(O)OO}^\bullet$, CH(O)O^\bullet , CH(O)OO^\bullet , $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\bullet$ та $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\bullet$ локалізована на p_z -АО атома кисню. Результати розрахунків електронно-просторової будови проміжних частинок були використані при наступному визначенні оптимальних шляхів реакції продовження ланцюга. Розрахункова схема реакції будувалася наступним чином. Молекула, яка атакується радикалом, розміщувалася вздовж осі OX. Розташування атакуючого радикалу задавалося відстанню $\text{O}^\bullet \dots \text{N}$ та кутом атаки $\angle \text{XOH}$ (де X = C, O, H), ідентичним утворюваному продукту. Варіювання відстані між

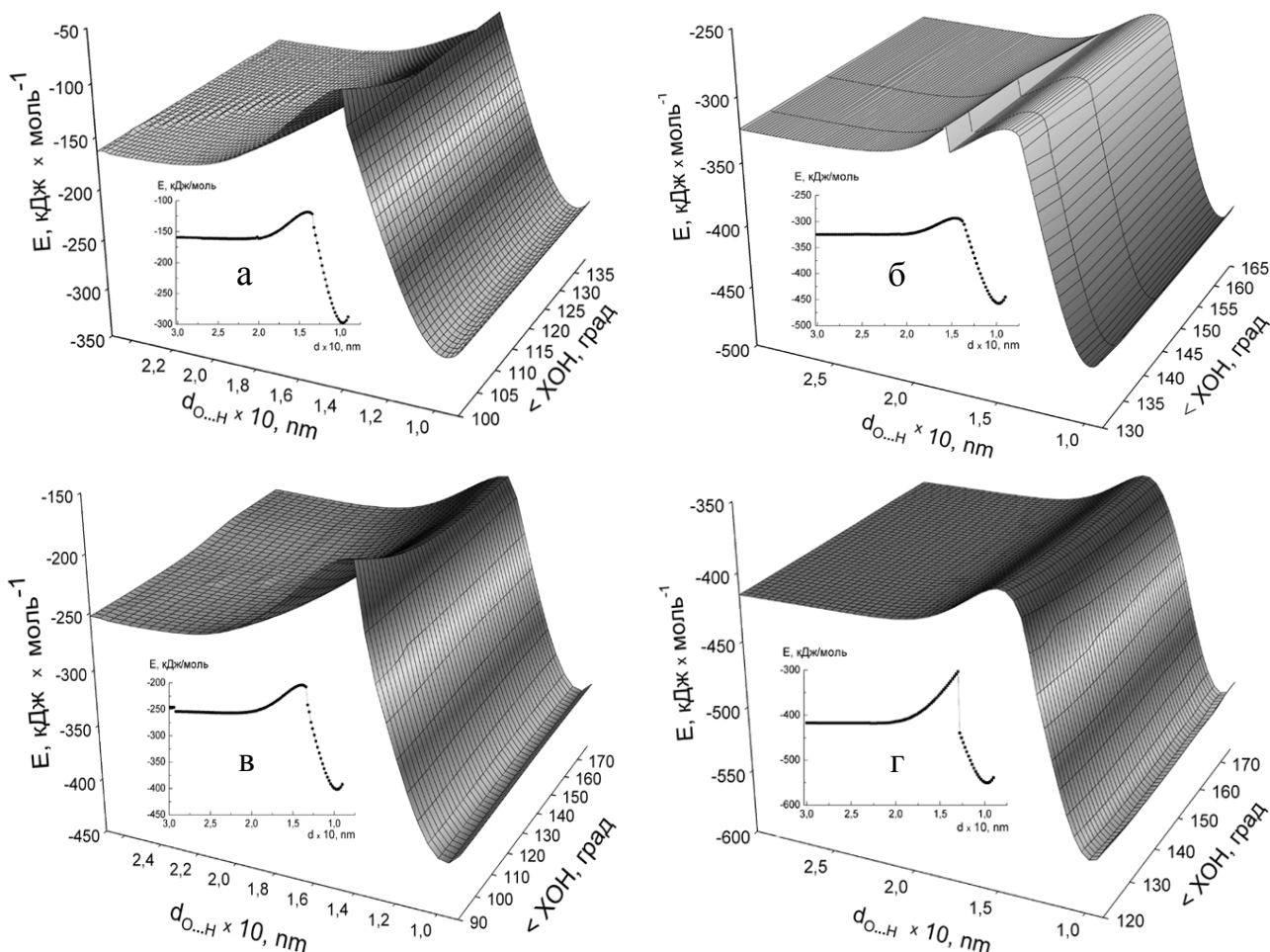
частинками проводилося в межах від 0.09 до 0.3 нм, а кут атаки змінювався від 0 до 180° . Інтервал зміни кута атаки складав 10° , а інтервал зміни відстані був 0.002 нм. Здійснити, однак, повний розрахунок для крайніх значень кута (0° і 180°) не вдалося через стеричні затруднення. Як функція відгуку бралася ентальпія утворення ΔH_f° , яка виявилася найбільш чутливою до зміни відстані між реагуючими частинками і кута атаки. Максимум енергії на ППЕ відповідає перехідному стану (TS) (рисунок), який описується відстанню між реагуючими частинками та кутом атаки (таблиця). Помітний бар'єр на ППЕ (рисунок, а,в) та присутність на ньому точки максимуму (вставки на рисунку) однозначно вказують на те, що перетворення частинок при перебігу реакції продовження ланцюга проходить через утворення TS.

Для встановлення термодинамічних характеристик реагуючих компонентів та визначення енергетичних параметрів елементарних стадій системи був проведений розрахунок координати реакції (КР) по відстані $\text{O}^\bullet \dots \text{N}$ з оптимізацією

Енергії активації та геометричні параметри ключових реакцій продовження ланцюга в прототованому гліоксалем окисненні циклогексану

Реакція	$d_{\text{O} \dots \text{H}}$ в TS, нм	** Кут атаки $\angle \text{XO} \dots \text{H}$, град	E_a , кДж·моль ⁻¹
$(\text{HCO})_2$ ^(-245.81) + HO^\bullet ^(2.64) *	0.136	103.3	47.53
c- C_6H_{12} ^(-161.59) + HO^\bullet	0.140	29.7	40.50
$(\text{HCO})_2$ + $\text{HC(O)C(O)OO}^\bullet$ ^(-228.36)	0.130	32.0	98.83
c- C_6H_{12} + $\text{HC(O)C(O)OO}^\bullet$	0.128	33.5	108.32
$(\text{HCO})_2$ + HC(O)OO^\bullet ^(-145.73)	0.128	113.4	103.39
c- C_6H_{12} + HC(O)OO^\bullet	0.128	111.2	25.69
$(\text{HCO})_2$ + HC(O)O^\bullet ^(-161.50)	0.130	176.8	103.85
c- C_6H_{12} + HC(O)O^\bullet	0.146	162.3	29.41
$(\text{HCO})_2$ + c- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\bullet$ ^(-147.99)	0.126	115.3	111.46
c- C_6H_{12} + c- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\bullet$	0.124	103.4	134.18
$(\text{HCO})_2$ + c- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\bullet$ ^(-143.59)	0.134	111.4	59.08
c- C_6H_{12} + c- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\bullet$	0.136	112.2	70.12

* У верхньому індексі (в дужках) наведено значення ентальпії утворення (ΔH_f°) відповідного реактанту, кДж·моль⁻¹; ** X = C, O, H.



Поверхня потенціальної енергії реакції передачі ланцюга гідроксильними (а,в) та формілокси- (б,г) радикалами на молекулу циклогексану (а,б) та гліоксалу (в,г). На вставках — координата реакції.

геометричних параметрів. Координата реакції визначалась як класична траєкторія руху по ППЕ, яка проходить через гребінь останньої, відповідає нескінченно-малому спуску з цієї точки в долину реактантів чи продуктів, починається з вказаного максимуму, а напрямком КР визначається напрямком вектора TS. За результатами даного розрахунку (рисунок, таблиця) можна зробити висновок, що енергії активації взаємодії гідроксильних радикалів з ГЛ та ЦГ приблизно рівні. Однакові, хоча і значно більші за попередню величину, енергії активації (E_a) відриву атома водню від гліоксалу та циклогексану гліоксальпероксирадикалами. Дана різниця в енергії активації є очікувана і пояснюється вищою активністю та меншими стеричними затрудненнями при взаємодії $\text{HO}\cdot$ -радикалів з молекулами субстрату. При переході до формілоксидних радикалів для E_a від-

риву атомів водню від інертного ЦГ цими частинками попередня залежність зберігається і близька до величини, що розрахована для гідроксильних радикалів. Проте енергія активації реакції відриву водню формілпероксидними та формілоксидними радикалами від молекул ГЛ виявилася більш ніж втричі вищою за аналогічну для молекул ЦГ (таблиця). Пояснення даному феномену, на наш погляд, полягає в значних стеричних та енергетичних затрудненнях для перебігу даної реакції, викликаних особливістю будови молекул ГЛ. Справа в тому, що існує сильне відштовхування між карбонільними атомами кисню гліоксалу та карбонільною групою радикалу з вільною валентністю на іншому атомі кисню. Це утруднює атаку даним типом радикалів атомів водню в молекулі ГЛ. Вказане припущення підтверджується також і обернено пропорційною

залежністю між E_a та величинами міжатомних відстаней у TS (таблиця).

Таким чином, існуванням значних енергетичних та стеричних затруднень у відриві атома гідрогену від молекул гліоксалу формілокси- та формілпероксирадикалами може бути пояснена вища, порівняно з ГЛ, селективність вказаних радикалів по відношенню до молекул циклогексану. Як наслідок, у промотованому гліоксалем окисненні ЦГ пероксидом водню зростає вихід цільових продуктів (ЦОЛ та ЦОН), а процес стає можливим проводити при кімнатних температурах та атмосферному тиску. Встановлена особливість дії ГЛ у даному процесі перекликається із здатністю аліфатичних моноальдегідів промотувати окиснення органічних субстратів [9]. В останньому випадку E_a реакції передачі ланцюга пропіонілоксидними радикалами на ЦГ також менша, ніж на пропіоновий альдегід [10]. Представлена робота започатковує системне вивчення механізму та кінетики окиснення субстратів з міцними С–Н зв'язками в "м'яких" умовах.

РЕЗЮМЕ. На основе расчетов полуэмпирическим методом AM1 гиперповерхностей конкурентных реакций продолжения цепи высказано предположение, что заметное промотирующее влияние глиоксала на окисление циклогексана может быть отнесено как к различ-

ной активности радикалов, обусловленной особенностями их строения, так и к природе молекул субстрата.

SUMMARY. Based on the calculated by semiempirical method AM1 hypersurfaces of competition propagation reactions has been assumed, that prominent promoting influence of glyoxal on cyclohexane oxidation can be attributed as to the different activity of radicals stipulated with the features of their structure as well as nature of substrate molecule.

1. Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T. // Adv. Synth. Catal. -2001. -**343**. -P. 393—427.
2. Томилов А.П., Смирнов С.К. Адиподинитрил и гексаметилендиамин. -М.: Химия, 1974.
3. Покуца А.П., Ле Брас Ж., Мюзарт Ж. // Изв. АН. Сер. хим. -2005. -№ 2. -С. 307—310.
4. Покуца А.П., Ле Брас Ж., Мюзарт Ж. // Кинетика и катализ. -2007. -**48**. -С. 32—37.
5. Yardley J.T. // J. Chem. Phys. -1972. -**56**. -P. 6192—6198.
6. Parr R.G. // Int. J. Quantum Chem. -1994. -**49**. -P. 739—770.
7. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1985. -**107**. -P. 3902—3909.
8. Fletcher R. // Computer J. -1970. -**13**. -P. 317—322.
9. Murahashi S.-I. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. -1995. -**34**. -22. -P. 2444—2448.
10. Тимохин В.И., Лисовска М.Т., Покуца А.П. // Кинетика и катализ. -2000. -**41**. -С. 179—185.

Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів
CNRS – університет Реймс Шампань-Арденн,
Реймський Інститут молекулярної хімії, Франція

Надійшла 21.04.2009