

Наименование НИР: Жидкофазное окисление непредельных соединений. Кинетика, механизм, основные продукты.		Руководитель  Михайлова Наталья Николаевна, ст. преподаватель, к.х.н.
Заказчик, программа: Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ).		
Номер: 13-03-90722 Мол_рф_нр	Внутренний шифр: ФФ-1135	
Сроки выполнения: 2013г.	Коды ГРНТИ: 31.21.17	
Место выполнения: НОЦ «Физическая органическая химия», кафедра общей и физической химии, факультет биологии и экологии		

Аннотация НИР:

В результате изучения кинетики окисления непредельных соединений в жидкой фазе было установлено, что механизм процесса включает шесть основных элементарных стадий. Неполярные мономеры окисляются с образованием низкомолекулярных пероксидных радикалов, а энергия активации лимитирующей стадии продолжения цепи находится в интервале 80-110 кДж/моль. Для полярных виниловых мономеров характерно окисление с образованием высокомолекулярных пероксидных радикалов, а аналогичная величина энергии активации значительно ниже и лежит в интервале 50-70 кДж/моль. Более детально было изучено неингибированное окисление важных в практическом отношении полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК). ПНЖК и их эфиры, имеющие в своей структуре две или более двойных связей, легко окисляются по цепному механизму с квадратичным обрывом цепи. При умеренных температурах основным продуктом окисления являются гидропероксиды. Процесс окисления ПНЖК имеет ряд отличий, обусловленных особенностями структуры ПНЖК и термодинамикой радикальных реакций с их участием. Характерная деталь структур ПНЖК – наличие бисаллильных метиленовых групп, фланкированных двумя двойными связями. Именно эти связи преимущественно подвергаются атаке свободными радикалами. Отношение вероятности атаки пероксидным радикалом связи С–Н алкильном, аллильном и бисаллильном положении составляет 1:102:104. В случае линолевой кислоты и её эфиров образуются практически только гидропероксиды, сопряжённые с двумя двойными связями.

В работе также было изучено ингибированное окисление ряда непредельных органических соединений в режиме инициированного окисления и автоокисления. Были определены важнейшие кинетические параметры ингибированного окисления: константы скорости реакции пероксидного радикала с антиоксидантом (k_7) и стехиометрические коэффициенты ингибирования (f). Значения k_7 существенным образом зависят от структуры как антиоксиданта, так и пероксидного радикала. Также было исследовано ингибированное стабильными нитроксильными радикалами окисление непредельных соединений. Торможение процесса в этом случае происходит за счет взаимодействия алкильных и нитроксильных радикалов. Для исследованных соединений были определены значения отношения констант скорости k_4/k_1 . Эти значения при переходе от стирола к полярным акрилатам возрастает на порядок. Была экспериментально подтверждена регенерация нитроксильных радикалов в субстратах, окисление которых протекает с образованием радикалов HO_2 . Многократное участие нитроксильных радикалов в актах обрыва цепей резко повышает их эффективность как антиоксидантов.