

УДК 544.437

ОЦЕНКА СЕЛЕКТИВНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ 2-БУТАНОЛА

Ю.В. Непомнящих, к.х.н., доцент

С.В. Пучков, к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Были рассчитаны энергии активации реакций радикала HO_2^\bullet с СН-связями н-бутана и 2-бутанола по известному соотношению [1]:

$$E = E_0 + 0.45(D(R-H) - D(\text{ROO}-H)), \quad (1)$$

где, E_0 – энергия активации термонеutralной реакции, для алифатических углеводородов $E_0 = 40.4$ кДж/моль [1,2], $D(R-H)$ – энергия разрыва СН-связи в углеводороде, $D(\text{ROO}-H)$ – энергия разрыва ОН-связи в образующемся пероксиде водорода 369.0 ± 4.2 кДж/моль [3]. Расчет проводили с использованием справочных значений энергий разрыва первичной и вторичной СН-связей н-бутана [3] и значений энергий разрыва СН-связей 2-бутанола [4].

Энергия активации реакций гидропероксильного радикала с первичной и вторичной СН-связями н-бутана составили, кДж/моль: первичная связь 63.9, вторичная связь 59.3. Полученные результаты хорошо согласуются с известными литературными величинами [2, 5, 6].

Значение энергии активации реакции гидропероксильного радикала с α -СН-связью (положение 2) 2-бутанола 48.4 кДж/моль, хорошо согласуется с данными о энергиях активации реакций гидропероксильного радикала с α -СН-связью спиртов [1], а также оказалось значительно ниже энергии активации реакции этого радикала со вторичной СН-связью н-бутана (59.3 кДж/моль), следовательно эта СН-связь спирта имеет более высокую реакционную способность по сравнению с СН-связью углеводорода в реакциях с пероксильными радикалами.

Энергии активации реакций радикала HO_2^\bullet с СН-связями 2-бутанола в положениях 1,3,4, кДж/моль: 67.4, 63.2, 66.2 соответственно, выше энергий активации реакции этого же радикала с соответствующими СН-связями н-бутана. Видно, что реакционная способность этих СН-связей спирта ниже реакционной способности соответствующих СН-связей углеводорода в реакциях с пероксильными радикалами.

Относительную реакционную способность СН-связей оценивали по отношению констант скоростей реакций отрыва атома водорода гидропероксильным радикалом:

$$\frac{k_i}{k_{cp}} = \frac{k_{i,0}}{k_{cp,0}} e^{\frac{-E_i + E_{cp}}{RT}} = \frac{k_{i,0}}{k_{cp,0}} e^{\frac{-(E_i - E_{cp})}{RT}}, \quad (2)$$

где k_i , k_{cp} – парциальные константы скоростей i -реакции и реакции сравнения, соответственно; $k_{i,0}$, $k_{cp,0}$ – предэкспоненциальные множители i -реакции и реакции сравнения, соответственно; E_i , E_{cp} – энергии активации i -реакции и реакции сравнения, соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – температура реакции, К.

Относительная реакционная способность СН-связей 2-бутанола в положениях 1, 2, 3 и 4 в реакциях с радикалом HO_2^\bullet при 60 °С составила: 0.22, 210.5, 1.0, 0.34, соответственно, что незначительно отличается от экспериментальных данных [4]. Реакционная способность СН-связей спирта в положениях 1, 2, 3 и 4 в реакциях с гидропероксильным радикалом, при 60 °С относительно соответствующих СН-связей *n*-бутана, составила: 0.25, 52.2, 0.3, 0.44, соответственно.

В реакциях с гидропероксильным радикалом при 60 °С реакционная способность СН-связи 2-бутанола в положении 2 примерно в 50 раз выше чем реакционная способность вторичных СН-связей *n*-бутана, а реакционная способность вторичных СН-связей спирта в положении 3 почти в три раза ниже реакционной способности вторичных СН-связей *n*-бутана. Реакционная способность первичных СН-связей 2-бутанола в положениях 1 и 4 снижена в 4 и 2.5 раза соответственно по сравнению с реакционной способностью первичных СН-связей *n*-бутана.

Оценена селективность превращения 2-бутанола в реакциях с гидропероксильным радикалом при 60 °С в положениях 1, 2, 3 и 4, в реакциях окисления, которая составила, %: 0.30, 98.30, 0.93, 0.47, соответственно. При 60 °С окисление спирта протекает в основном по СН-связи в положении 2.

Была проведена оценка влияния температуры на направленность превращения 2-бутанола в реакциях окисления.

При увеличении температуры, как и следовало ожидать, вклад направления превращения 2-бутанола по положению 2 снижается, а вклады направлений превращения спирта по положениям 1, 3, 4 возрастают.

Список литературы:

1. *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.
2. *Денисов, Е.Т.* Новые эмпирические модели реакций радикального отрыва / Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 10. – С. 953–971.
3. *Luo, Yu-Ran.* Handbook of bond dissociation energies in organic compounds / CRC PRESS, Boca Raton London New York Washington, 2003. – 380 с.

4. Пучков, С.В. Реакционная способность СН-связей 2-бутанола в процессе жидкофазного окисления / С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, № 12. – С. 2050.
5. Carstensen, H.-H. Rate constants for the H abstraction from alkanes (R-H) by R'O₂• radicals: A systematic study on the impact of R and R' / H.-H. Carstensen, A.M. Dean, O. Deutschmann // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – V. 31. – P. 149–157.
6. Aguilera-Iparraguirre, J. Calculation of Reaction Rates for Hydrogen Abstraction by the Hydroperoxyl Radical from C1 through C4 Hydrocarbons / J. Aguilera-Iparraguirre [and ets] // Proceedings of the European Combustion Meeting ECM. – 2007. – P. 1–6.