

На правах рукописи



004603049

АНИСИМОВА ВИКТОРИЯ ИВАНОВНА

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
САМОАССОЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

– 3 ИЮН 2010

Казань – 2010

Работа выполнена в ГОУ ВПО "Казанский государственный технологический университет"

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Харлампиди Харлампий Эвклидович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Хурсан Сергей Леонидович

доктор химических наук, профессор
Чмутова Галина Алексеевна

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук
Институт химической физики
им. Н.Н. Семёнова (г. Москва)

Защита диссертации состоится « 18 » мая 2010 г. в 14 ч на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 при Казанском государственном технологическом университете (420015, Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан « 13 » апреля 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.Я. Третьякова

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 n-декана, четырёххлористого углерода, хлорбензола.

Квантово-химическими методами рассчитаны конформации молекул ГППБ, ГПВБ, ГПЭБ и ГПДФМ. ИК-спектроскопически определены термодинамические параметры конформационных равновесий ГПЭБ и ГПДФМ, имеющих внутримолекулярную водородную связь.

Квантово-химическими методами определены структуры димеров и тримеров ГПТБ, предложена схема самоассоциации.

Методом ИК-спектроскопии получены данные по специфической сольватации ГППБ, ГПВБ, ГПЭБ, ГПДФМ в растворах четырёххлористого углерода, хлорбензола, найдены термодинамические параметры и константы комплексообразования гидропероксидов с растворителем.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Термодинамические параметры и константы самоассоциации ГППБ, ГПВБ, ГПЭБ, ГПДФМ в растворах *n*-декана, четырёххлористого углерода, хлорбензола. Влияние строения гидропероксидов на термодинамические параметры самоассоциации.

2. Конформационный анализ ГПЭБ и ГПДФМ в различных растворителях.

3. Термодинамические параметры и константы комплексообразования в растворах ГППБ, ГПВБ, ГПЭБ, ГПДФМ с четырёххлористым углеродом и хлорбензолом.

4. Оценка прочности О-О связи в молекулах гидропероксидов, входящих в линейные и циклические димеры.

Научно-практическая значимость. Полученные количественные характеристики процесса самоассоциации и данные по строению гидропероксидов и их самоассоциатов углубляют знания в области физической химии гидропероксидов. Результаты, полученные в работе, способствуют решению чрезвычайно важной задачи по выбору оптимальных условий проведения реакций окисления в жидкой фазе, что влияет на выход целевых продуктов и размер капитальных затрат на промышленное оформление процесса.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 154 страницах машинописного текста и содержит 45 рисунков и 29 таблиц. Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы из 134 наименований, 5 приложений.

В первой главе обсуждаются публикации, посвященные гидропероксидам, как первичным устойчивым продуктам процесса окисления углеводородов, их способности образовывать внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи и комплексы с растворителем, а также возможность определения их строения квантово-химическими методами.

Во второй главе описана методика эксперимента и объекты исследования.

В третьей главе рассматриваются конформеры и ассоциаты растворов ГППБ, ГПВБ, ГПЭБ, ГПДФМ, исследованные методами квантовой химии и ИК-спектроскопии. Приведены константы самоассоциации и специфической сольватации, а также термодинамические параметры образования водородных связей в растворах гидропероксидов. Обсуждено влияние строения гидропероксида на способность к самоассоциации и прочность О-О связи в ассоциатах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XV Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" (Яльчик, 2008); на Всероссийской молодежной конференции по математической и квантовой химии (Уфа, 2008), на III Региональной конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Иваново, 2008), на II Международной научно-практической конференции "Молодежь и наука: реальность и будущее" (Невинномысск, 2009), на XII Всероссийской научной конференции по химии органических и элементарорганических пероксидов "ПЕРОКСИДЫ - 2009" (Уфа, 2009), на XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения" (Казань-2009).

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальной работы, математической обработке данных эксперимента, проведении квантово-химических расчётов, обсуждении и интерпретации полученных результатов и представлении их к публикации.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 публикаций. Из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 2 статьи в рецензируемых сборниках статей и тезисы 7 докладов.

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» на кафедре общей химической технологии в рамках научно-исследовательских работ по заданию Федерального агентства по образованию КГТУ на проведение в 2006-2007 г.г., 2008-2009 г.г. научных исследований по тематическому плану, при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственный контракт № 02.740.11.0029 от 15.06.2009 г). ИК-спектроскопическое исследование проведено на кафедре оптики и нанофотоники Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина. Вычислительные ресурсы были предоставлены Казанским Филиалом Суперкомпьютерным Центром коллективного пользования Казанского научного центра РАН.

Автор выражает глубокую признательность своим научным консультантам к.х.н., доценту Батыршину Н.Н. и к.х.н. Суворовой И.А. за помощь и поддержку на всех этапах работы, к.х.н. Скочилу Р.А. – за предоставление программы для определения числа компонентов в сложной смеси по ИК-спектрам (факторный анализ).

Методы исследования. Ассоциация гидропероксидов изучена методами ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum 100 (Перкин-Элмер). Для изучения влияния температуры на ИК-спектры в температурном интервале 25-85^oC использовались стандартные кюветы, термостабируемые с точностью ± 0,3^oC. При анализе ИК-спектров для определения числа независимых поглощающих компонент, входящих в состав сложной смеси, использовался факторный анализ (ФА), в сочетании с разложением экспериментальных спектральных контуров на аналитические контуры. Квантово-

химические расчеты исходных молекул гидропероксидов и их ассоциатов проводились с использованием программного пакета Gaussian 98. В качестве расчетного был выбран метод гибридного функционала плотности B3LYP с базисным набором 6-311++G (df, p).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ИК-спектроскопическое изучение самоассоциации в растворах гидропероксидов

С целью установления влияния строения гидропероксидов на их самоассоциацию проводилось ИК-спектроскопическое исследование растворов ГППБ, ГПВБ, ГПЭБ, ГПДФМ в среде *n*-декана, CCl_4 и хлорбензола с применением факторного анализа (ФА). Экспериментальная спектральная кривая аппроксимировалась суммой аналитических кривых, форма каждой из которых задавалась функциями Лоренца, Гаусса и их произведением. Число аналитических кривых в пакете спектров определялось методами ФА. Образование водородных связей проявляется в том, что в ИК-спектрах наряду с узкой полосой поглощения свободной группы О-Н ($\sim 3500\text{-}3600\text{см}^{-1}$) появляется широкая полоса ассоциированных О-Н-групп $\sim 3200\text{-}3500\text{см}^{-1}$ (рис. 1).

В результате разложения экспериментальных спектров растворов гидропероксидов на составляющие в сочетании с FA было показано, что, например в *n*-декане, при концентрации растворов от 0,01 до 0,2 моль/л имеется преимущественно один самоассоциат, а при концентрациях 0,2-0,5 моль/л – два самоассоциата. В качестве примера на рис. 2 представлен ИК-спектр ГППБ, разложенный на элементарные составляющие.

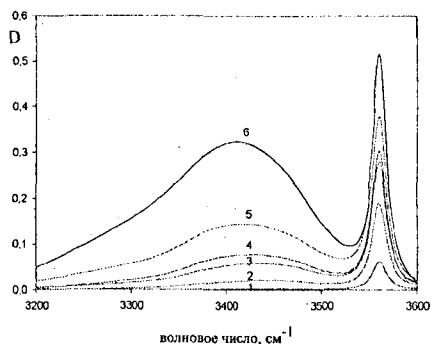


Рисунок 1 - ИК-спектры раствора ГПВБ в среде декана ($t=65^\circ\text{C}$), $[\text{ГПВБ}]_0 \cdot 10^2$, моль/л: 1-3.5; 2-5.4; 3-8.0; 4-10.9; 5-20.9; 6-42.1

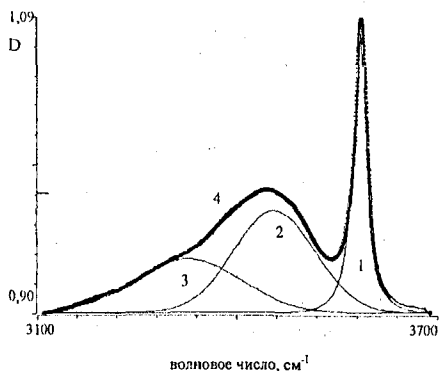


Рисунок 2-Разложенный на составляющие ИК-спектр раствора ГППБ в среде *n*-декана $[\text{ГППБ}]_0=0,195$ моль/л: 1-полоса мономеров; 2-полоса димеров; 3-полоса тримеров; 4-экспериментальный контур

В ИК-спектрах растворов ГПЭБ и ГПДФМ в декане, наряду с широкой полосой, имеется две полосы в области поглощения мономеров (рис. 3). Дублет

соответствует различным конформациям ГПЭБ и ГПДФМ, одна из которых имеет внутримолекулярную водородную связь.

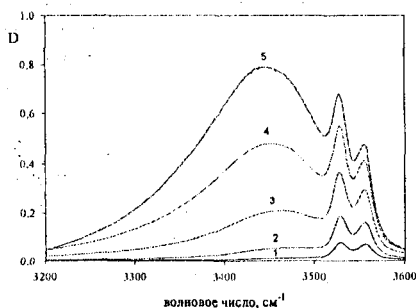


Рисунок 3 - ИК-спектры раствора ГПЭБ в среде декана ($t=25^{\circ}\text{C}$), $[\text{ГПЭБ}]_0 \cdot 10^2$, моль/л: 1-1.7, 2-5.5, 3-10.7, 4-2.06, 5-37.8

При концентрации 0.01 моль/л полоса ассоциатов в спектрах всех гидропероксидов исчезает, остается только полоса, соответствующая мономерной форме. Анализ пакета спектров начинали со спектра самого разбавленного раствора, в котором по закону Бугера-Ламберта-Бера определяли коэффициенты молярной экстинкции мономеров α_m при различных температурах. В растворах большей концентрации, используя α_m вычисляли $[\text{ROOH}]_m$, затем определяли коэффициенты молярной экстинкции димеров. Концентрации тримеров вычисляли по уравнению материального баланса $[\text{ROOH}]_0 = [\text{ROOH}]_m + 2 \cdot [\text{ROOH}]_d + 3 \cdot [\text{ROOH}]_t$,

используя уже известные $[\text{ROOH}]_m$ и $[\text{ROOH}]_d$, затем находили соответствующие константы ассоциации. Исследование спектров при различных температурах позволило определить термодинамические параметры самоассоциации (табл. 1).

Таблица 1 - Константы равновесия и термодинамические параметры самоассоциации

Гидропероксид	$K_D^{25}, \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)$	$K_T^{25}, \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)^2$	$-\Delta H_D, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$-\Delta S_D, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$-\Delta H_T, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$-\Delta S_T, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$
n-декан						
ГПББ	2.48±0.2	4.89±0.5	21.72±2.2	65.39±6.5	31.09±3.2	91.58±9.2
ГПВБ	2.74±0.2	5.41±0.5	22.46±2.3	66.96±7.0	31.55±3.3	91.83±9.0
ГПЭБ	3.24±0.3	21.91±2.2	19.63±1.9	56.03±5.1	26.79±2.7	63.53±6.3
ГПДФМ	1.19±0.1	-	21.66±2.2	71.14±7.1	-	-
CCl ₄						
ГПББ	0.88±0.09	1.85±0.2	13.73±1.4	47.12±4.7	18.90±1.9	58.29±5.8
ГПВБ	1.01±0.1	2.19±0.2	14.30±1.4	47.86±4.8	19.60±2.0	59.25±5.9
ГПЭБ	2.37±0.2	4.37±0.4	12.93±1.3	36.10±3.7	18.44±1.8	49.73±5.0
ГПДФМ	1.02±0.1	4.06±0.4	16.21±1.6	54.18±5.4	20.29±2.1	56.54±5.8
хлорбензол						
ГПББ	0.71±0.07	1.34±0.1	12.87±1.2	46.07±4.7	17.74±1.8	57.11±5.7
ГПВБ	0.82±0.08	1.63±0.2	13.27±1.3	46.92±4.6	18.53±1.9	58.11±5.8
ГПЭБ	1.09±0.1	2.11±0.2	11.01±1.0	36.22±3.6	15.90±1.6	47.14±4.7
ГПДФМ	0.72±0.07	1.41±0.1	11.55±1.2	41.61±4.2	16.65±1.7	53.51±5.4

Как видно из таблицы, максимальные значения термодинамических параметров ди- и тримеризации наблюдаются в растворах в n-декане, который именно по этой причине следует считать инертным растворителем, никак не

влияющим на процесс самоассоциации. Другие растворители, исследованные нами, образуют с гидропероксидами комплексы.

В ИК–спектрах комплексобразование проявляется в том, что при переходе от н-декана к другим растворителям максимумы полос поглощения мономеров смещаются в низкочастотную область. Такое смещение для мономеров обусловлено специфическим взаимодействием с растворителем - образованием водородных связей ROOH...Sol.

Термодинамические параметры специфической сольватации (табл. 2) оценивались через величину разности экспериментально полученных ΔH_D и ΔS_D димеризации гидропероксидов в CCl_4 и хлорбензоле относительно н-декана $\Delta H_{Sol} = \frac{1}{2} (\Delta H_{Ddec} - \Delta H_{DSol})$. Для ГПЭБ и ГПДФМ следует учитывать энергию внутримолекулярной водородной связи (ВВС), которая оценивалась по правилу Баджера – Бауэра. Для ГПЭБ получено значение $\Delta H_{ВВС} = -2,71$ кДж/моль, для ГПДФМ - $\Delta H_{ВВС} = -2,51$ кДж/моль (в инертном н-декане).

Таблица 2 - Параметры специфической сольватации гидропероксидов растворителями

ROOH	$-\Delta H_{Sol}$, кДж/моль		$-\Delta S_{Sol}$, Дж/моль·К		K_{Sol} (25°C), л/моль	
	CCl_4	C_6H_5Cl	CCl_4	C_6H_5Cl	CCl_4	C_6H_5Cl
ГППБ	3.99	4.43	9.14	9.66	1.67	1.87
ГПВБ	4.08	4.60	9.55	10.42	1.64	1.82
ГПЭБ	(6.06°) 3.35	(7.02°) 4.31	9.97	9.91	1.17	1.73
ГПДФМ	(5.24°) 2.73	(7.57°) 5.06	8.48	14.77	1.08	1.30

(°)с учетом разрыва ВВС, где $\Delta H_{Sol}^* = \frac{1}{2} (\Delta H_{Ddec}^* - \Delta H_{DSol})$, $\Delta H_{Ddec}^* = \Delta H_{Ddec} + 2\Delta H_{ВВС}$

Наличие в ИК – спектрах гидропероксидов в CCl_4 двух полос $\nu-OH_{мон}$ указывает на то, что полного перехода молекул ГПЭБ и ГПДФМ, связанных ВВС в несвязанные и, далее, в сольват, не происходит. В спектре растворов ГПЭБ и ГПДФМ в хлорбензоле наблюдается только одиночная полоса $\nu-OH_{мон}$. Из данных таблицы 2 видно, что энтальпия специфической сольватации ГПЭБ и ГПДФМ в хлорбензоле выше энергии ВВС. Поэтому можно полагать, что в избытке хлорбензола весь мономерный гидропероксид сольватирован нацело и в системе отсутствуют свободные молекулы гидропероксида. Поэтому константы скоростей большинства реакций в хлорбензоле (термо-, каталитический распад и т.д.), приведённых в литературе, следует считать эффективными, включающими параметры ассоциации с растворителем.

Квантово-химическое моделирование конформаций гидропероксидов

Неассоциированная мономерная форма ГПЭБ имеет 6 устойчивых равновесных конфигураций ($B3LYP/6-311++G(df,p)$) получаемых при вращении вокруг связей С-О и О-О (табл.3, рис. 4).

Расчёт показал, что энергетически более выгодной, а значит самой стабильной, является *gosh*-1(1) конформация ГПЭБ, имеющая ВВС $H\cdots\pi$ типа. Наличие этой связи обуславливает отличие частоты валентного колебания ОН-группы данной конформации от подобных частот других конформаций. Более высокая энергия *gosh*-2 конформаций ГПЭБ, относительно других конформаций, обусловлена, очевидно,

расположением метильной группы в молекуле относительно фенильного кольца и гидропероксидной группы.

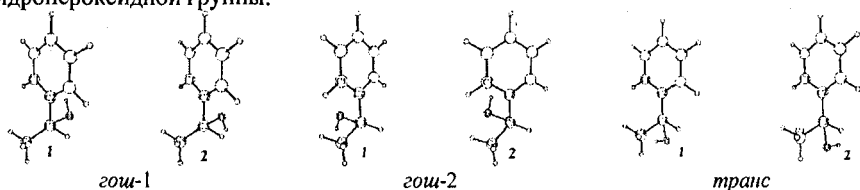


Рисунок 4 - Конформации ГПЭБ

Таблица 3 - Энергетические и геометрические параметры конформаций ГПЭБ

Конформация ГПЭБ	-E _{tot} , хартри	E _{отн} , кДж/моль	Длина связи, Å			Угол, град		Двугранный угол, град			ν _{OH} , см ⁻¹
			C-O	O-O	O-H	COO	OOH	C ¹ C ² O	C ² C ³ OO	C ³ OO	
гош-1(1)	461.3727	0	1.436	1.447	0.968	108.4	102.0	47.2	68.9	-96.6	3742
гош-1(2)	461.3708	5.06	1.430	1.456	0.966	107.7	99.9	38.9	64.9	127.4	3780
гош-2(1)	461.3679	12.70	1.437	1.459	0.966	108.2	99.9	-47.9	-64.7	-126.9	3785
гош-2(2)	461.3698	7.55	1.446	1.450	0.968	109.0	101.3	-76.6	-67.3	102.8	3747
транс(1)	461.3708	5.11	1.440	1.457	0.966	107.7	99.9	55.2	173.9	-124.6	3781
транс(2)	461.3701	6.88	1.440	1.458	0.966	107.3	100.4	59.3	169.4	131.2	3780

ГПДФМ имеет шесть устойчивых равновесных конфигураций: *транс*(1,2) ($\varphi \approx \pm 168^\circ$), *гош-1*(1,2) ($\varphi \approx \pm 71^\circ$) и *гош-2*(1,2) ($\varphi \approx \pm 68^\circ$) (таблица 4, рис. 5).

В молекуле ГПДФМ присутствуют два фенильных кольца, поэтому возможны несколько конформаций, имеющих ВВС, отличающихся по устойчивости. Очевидно это связано с пространственным расположением гидропероксидной группы -ООН относительно фенильных колец.

Таблица 4 - Энергетические и геометрические параметры конформаций ГПДФМ

Конформация ГПДФМ	-E _{tot} , Хартри	E _{отн} , кДж/моль	Длина связи, Å			угол, град		Двугранный угол, град		ν _{OH} , см ⁻¹
			C-O	O-O	O-H	COO	OOH	C ¹ C ² OO	C ² OOH	
гош-1(1,2)	-653.15889	0.00	1.441	1.448	0.968	108.1	101.9	±70.8	±97.6	3743
транс(1,2)	-653.15722	4.40	1.435	1.461	0.967	107.6	99.7	±168.0	±128.3	3780
гош-2(1,2)	-653.15600	7.61	1.438	1.451	0.968	107.8	101.35	±67.8	±99.5	3744

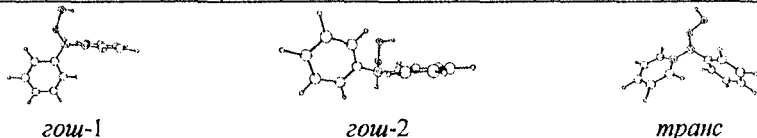
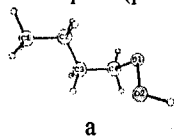


Рисунок 5 - Конформации ГПДФМ

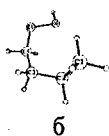
Прочность ВВС ГПЭБ и ГПДФМ (ΔH_0) в инертном растворителе – *n*-декане оценивалась по линейной зависимости интенсивности полос колебаний свободной и связанной ВВС ОН-группы от $1/T$, из тангенса угла наклона которой получены следующие значения: 6.10 ± 0.10 кДж/моль для ГПЭБ, 4.17 ± 0.10 кДж/моль для ГПДФМ.

Анализ потенциальных кривых внутреннего вращения молекул ГППБ и ГПВБ вокруг связей C₂-C₃, C₃-C₄, C₄-O₁, O₁-O₂ показал (рис.6, 7), что возможны множество различных устойчивых конформаций (46 для ГППБ и 36 для ГПВБ). Самыми

устойчивыми конформациями ГППБ и ГПВБ являются те, в которых объёмистые заместители максимально удалены друг от друга ($\angle C_1C_2C_3C_4 \approx 180^\circ$, рис. 6а, 7а). В скошенных структурах конформационная энергия повышается из-за сближения таких заместителей, при этом, чем больше число скошенных взаимодействий, тем выше энергия (рис. 6б, 7б).



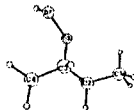
а



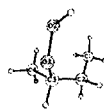
б

Рисунок 6 – Конформации ГППБ:

а - $\angle C_1C_2C_3C_4 = 179.8^\circ$, $\angle C_2C_3C_4O_1 = 59.8^\circ$,
 $\angle C_3C_4O_1O_2 = 67.4^\circ$, б - $\angle C_1C_2C_3C_4 = 74.5^\circ$,
 $\angle C_2C_3C_4O_1 = 67.8^\circ$, $\angle C_3C_4O_1O_2 = 75.1^\circ$



а



б

Рисунок 7 – Конформации ГПВБ:

а - $\angle C_1C_2C_3C_4 = 173.5^\circ$, $\angle C_1C_2C_3O_1 = 65.3^\circ$,
 $\angle C_3C_4O_1O_2 = 171.1^\circ$, б - $\angle C_1C_2C_3C_4 = 53.5^\circ$, \angle
 $C_1C_2C_3O_1 = 74.0^\circ$, $\angle C_3C_4O_1O_2 = 71.7^\circ$

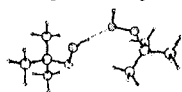
В ГПТБ при внутреннем вращении вокруг связи С-О и О-О все геометрические параметры связей и углов, а также полные энергии сохраняются, следовательно, мономеры ГПТБ существуют только в одной конформации.

Схема самоассоциации гидропероксидов

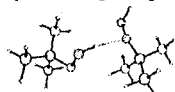
В качестве объекта для квантово-химического расчёта устойчивых самоассоциатов выбран ГПТБ, ввиду того, что он имеет лишь одну устойчивую конформацию, что упрощает расчёт.

На рисунке 8 представлены рассчитанные структуры димеров ГПТБ. В таблице 5 приведены их энергетические и геометрические параметры, а также энтальпии водородных связей. Нумерация структур самоассоциатов соответствует схеме самоассоциации, приведенной ниже.

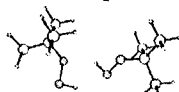
Анализ данных, представленных в таблице 5, показал, что наиболее устойчивым является димер V, имеющий шестичленный цикл. Тогда как димер IV, имеющий пятичленный цикл, а также линейные II и III обладают более высокой энергией. В линейном димере II акцептором протонов является гидроксильный атом кислорода второй молекулы гидропероксида, а в димере III – алкоксильный.



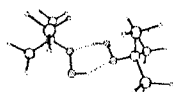
II



III



IV



V

Рисунок 8 - Строение димерных самоассоциатов ГПТБ

Расчёт частот валентных колебаний группы –ОН у линейных димеров показал, что для них характерны две полосы, причем частота для несвязанной ОН группы совпадает с ν -ОН мономера (рассчитанная ν -ОН_М = 3785 см⁻¹). ν -ОН группы, участвующей в образовании водородной связи димера III имеет близкие значения с частотой колебания циклического димера V, так что они спектрально не различимы. У димера II ν -ОН связанной гидроксильной группы на 20 см⁻¹ сдвинута в область высоких частот относительно прочих димеров (табл. 5) и должна была наблюдаться в экспериментальных ИК-спектрах. Тем не менее полоса линейного димера II оказывается скрыта в широкой полосе димеров.

Таблица 5 - Геометрические, энергетические параметры димеров ГПТБ

Димеры ГПТБ	-E _{tot} , хартри	E _{отн} , кДж/моль	-ΔH _{в.с.} , кДж/моль	Длина связи, Å				νOH, см ⁻¹
				C-O	O-O	O-H	O-Hвод.	
II	-617.8320	13.49	21.32	1.447	1.454	0.974	1.908	3631
				1.455	1.458	0.966		3782
III	-617.8331	10.49	24.32	1.449	1.452	0.976	1.914	3605
				1.464	1.451	0.967		3789
IV	-617.8344	7.09	27.73	1.447	1.454	0.974	2.084	3622
				1.452	1.454	0.977		3658
V	-617.8371	0	34.81	1.454	1.456	0.976	1.918	3610
				1.454	1.457	0.976		

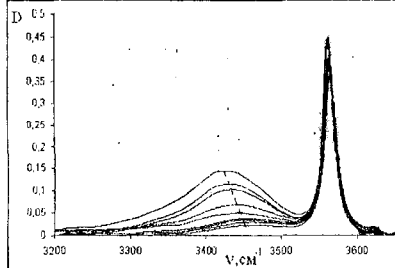


Рисунок 9- ИК-спектры растворов ГПТБ в декане [ГПТБ]₀=0,0677 моль/л

Образование водородной связи – процесс экзотермический и с повышением температуры следует ожидать смещения равновесия в сторону размыкания цикла и далее – диссоциации линейных димеров. Из ИК-спектров (рис. 9) видно, что в растворе ГПТБ с увеличением температуры происходит сдвиг максимума полосы поглощения в область высоких частот. Этот факт мы связываем с перераспределением концентрации димеров в сторону линейных ассоциатов.

При повышении общей концентрации ГПТБ вслед за димером, в процессе последовательного присоединения очередной молекулы гидропероксида, образуется тример (рис. 10, таблица 6).

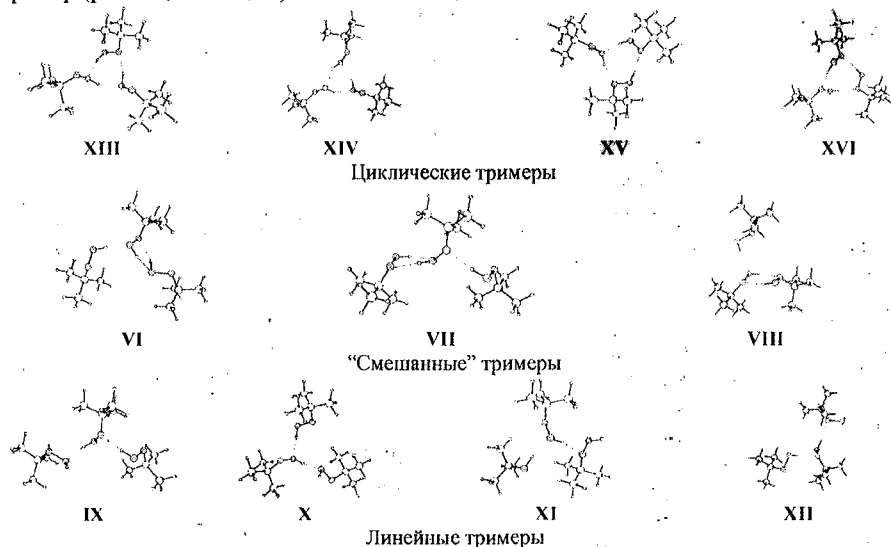


Рисунок 10 – Строение тримерных самоассоциатов ГПТБ

Таблица 6-Геометрические, энергетические параметры тримеров ГПТБ ВЗЛ.УР/6-311++G(df, p) (сгруппировано в порядке убывания устойчивости)

Тример ГПТБ	-Etot, хартри	Eотн кДж/моль	-ΔH _{в.с.} , кДж/моль	Длина связи, Å				vOH, см ⁻¹
				C-O	O-O	O-H	O-Нвод.	
XV	-926.7632	0	72.05	1.456	1.449	0.979	1.849	3552 3523
				1.456	1.448	0.982	1.819	
				1.452	1.453	0.981	1.816	
XIII	-926.7631	0.21	71.84	1.453	1.452	0.982	1.832	3554 3521
				1.461	1.448	0.982	1.861	
				1.453	1.451	0.982	1.849	
XVI	-926.7621	2.68	69.37	1.453	1.453	0.979	1.838	3516 3501
				1.458	1.446	0.978	1.847	
				1.457	1.446	0.978	1.852	
XIV	-926.7594	9.84	62.21	1.452	1.452	0.979	1.954	3557 3553
				1.452	1.452	0.980	1.935	
				1.452	1.452	0.981	1.907	
VIII	-926.7580	13.52	58.53	1.459	1.456	0.980	1.859	3610 3601
				1.456	1.457	0.975	1.941	
				1.448	1.453	0.975	1.894	
XI	-926.7562	18.24	53.81	1.449	1.451	0.980	1.844	3778 3550 3509
				1.452	1.450	0.980	1.866	
				1.470	1.452	0.967		
X	-926.7556	19.88	52.17	1.457	1.456	0.966	1.860	3780 3518 3509
				1.452	1.454	0.979	1.833	
				1.447	1.453	0.978		
XII	-926.7555	20.24	51.81	1.466	1.452	0.967	1.880	3781 3577 3553
				1.461	1.451	0.978	1.860	
				1.447	1.453	0.978		
VI	-926.7551	21.19	50.86	1.446	1.454	0.976	1.890	3654 3620 3559
				1.460	1.454	0.977	1.966	
				1.455	1.454	0.972	2.169	
IX	-926.7550	21.35	50.70	1.448	1.452	0.978	1.870	3782 3552 3511
				1.461	1.451	0.977	1.877	
				1.456	1.455	0.967		
VII	-926.7536	25.05	47.00	1.459	1.455	0.970	2.218	3650 3605 3547
				1.465	1.448	0.974	1.997	
				1.448	1.453	0.976	1.894	

Расчёт показал, что существуют циклические тримеры: XIII XIV, XV, XVI. В «смешанных» тримерах к гидроксильному (тримеры VI и VIII) и алкоксильному (тример VII) атомам кислорода циклических димеров присоединена еще одна молекула ГПТБ. Линейные тримеры IX, X, XI, XII различаются по атому кислорода, который образует водородную связь. Сравнение энергий образования тримеров и энтальпии образования водородных связей показывает, что наиболее устойчивыми являются тримеры XV и XIII, несмотря на то, что в этих случаях цикл не является симметричным. Можно предположить, что это связано с пространственным строением тримеров. Для надёжного перекрытия орбиталей при образовании водородной связи наиболее оптимальным представляется ориентация неподеленной электронной пары (НЭП) атома кислорода по линии, соединяющей атомы O···H—O. В шестичленном циклическом тримере XIV линия O···H—O в наибольшей степени отклоняется от прямой, цикл получается слишком «напряжённый», отсюда его

относительно малая устойчивость. Более благоприятна ситуация в семи-, восьми- и девятичленных циклах (тримеры XIII, XV, XVI), что и придаёт им большую устойчивость. Устойчивость линейных димеров и тримеров, несмотря на оптимальную ориентацию НЭП, невысока, по-видимому за счёт небольшого выигрыша в энтропии системы при образовании малоупорядоченной, по сравнению с циклическими ассоциатами, структуры.

Аналогично димерам, расчётные значения частот ν -ОН (табл. 6) для различных тримеров близки и не различимы в ИК- спектрах. Более того, частоты смешанных тримеров VI, VII, VIII, как и следовало ожидать, практически совпадают с ν -ОН в циклическом и линейном димерах (табл. 5). Такая ситуация не позволяет по экспериментальным ИК- спектрам, даже с применением факторного анализа идентифицировать все существующие формы самоассоциатов и вычислить индивидуальные константы равновесия.

Найденные структуры самоассоциатов ГПТБ позволяют нам представить возможную схему самоассоциации гидропероксидов при концентрациях, не превышающих 0.5 моль/л (рис. 11).

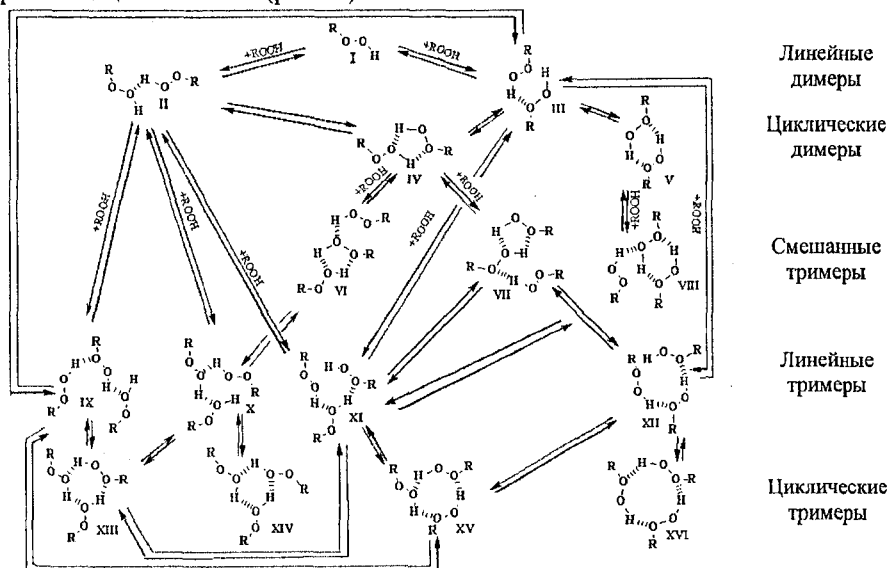


Рисунок 11 – Схема самоассоциаций гидропероксидов в инертных растворителях, $[ROOH]_0 = 0.01-0.5$ моль/л

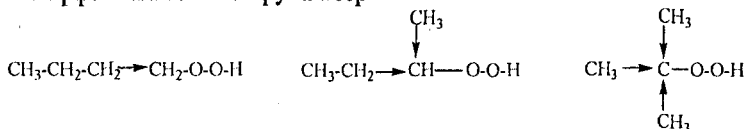
Как видно из предложенной схемы, самоассоциация гидропероксидов представляет собой сложный процесс, включающий в себя равновесные переходы между мономером, димерами и тримерами. В схему включены переходы, требующие образования или разрыва только одной водородной связи, и не учтено образование бифуркатных водородных связей. Линейные димерные и тримерные самоассоциаты являются необходимым звеном в цепи ассоциации, так как

синхронное образование двух водородных связей в димере, а тем более трёх в тримере маловероятно.

Влияние строения гидропероксидов на параметры самоассоциации

Экспериментальные ИК – спектроскопические данные и результаты квантово-химического моделирования позволяют выявить влияние строения гидропероксидов на параметры самоассоциации. В том числе проследить изменения в ряду ГППБ-ГПВБ-ГПТБ, а в ряду вторичных гидропероксидов ГПВБ-ГПЭБ-ГПДФМ выявить влияние последовательной замены алкильных групп на фенольные.

В ряду ГППБ – ГПВБ – ГПТБ¹ во всех исследованных растворителях (n-декан, ССl₄, хлорбензол) увеличиваются значения ΔH и ΔS самоассоциации, а также констант димеризации и тримеризации (табл. 1). Таким образом, при переходе от ГППБ к ГПТБ увеличивается как прочность водородной связи, так и склонность гидропероксидов к самоассоциации. Это связано с тем, что в данном ряду индуктивный эффект алкильных групп возрастает:



Расчет методом NBO показал, что отрицательный заряд на алкоксильном атоме кислорода гидропероксидной группы действительно увеличивается в указанном ряду (табл. 7). Как видно из рис. 12 прослеживается прямолинейная зависимость между значением заряда на алкоксильном атоме кислорода и экспериментально найденными значениями энтальпии димеризации изомерных гидропероксидов бутила в n-декане.

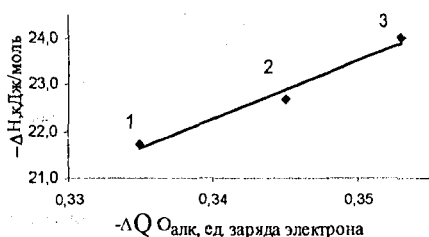


Рисунок 12 – Корреляция между расчетными значениями заряда на O_{алк} и экспериментальными значениями -ΔH_р, кДж/моль: 1- ГППБ, 2 – ГПВБ, 3 – ГПТБ

электроотрицательному атому кислорода. Объяснением может служить выигрыш в энтропии системы. Например, димер III представляет собой более компактную,

На гидроксильном атоме кислорода отрицательный заряд выше (табл. 7), и, из общих соображений, следует вывод о предпочтительности образования водородной связи именно по этому атому. Однако расчеты показали, что наиболее энергетически устойчивыми являются самоассоциаты, в которых акцептором протона является алкоксильный кислород. Следовательно, образование первичной водородной связи идет предпочтительно по наиболее стерически затрудненному и менее

¹Remizov, A.B. FT-IR study of self-association of some hydroperoxides/ A.B. Remizov, D.I. Kamalova, R.A. Skochilov, I.A. Suvorova, N.N. Batyrshin, Kh.E. Kharlampidi//J. Mol. Struct. - 2004. -V.700. - P. 73-79

упорядоченную систему по сравнению с димером II (рис. 9) и с двумя изолированными молекулами ГПТБ.

Таблица 7 - Заряды на атомах гидропероксидной группы (NBO)

ROOH	C	O _{алк}	O _{гидр}	H
ГППБ <i>гош-1</i>	-0,021	-0,335	-0,460	0,458
ГПВБ <i>транс-2</i>	0,132	-0,345	-0,456	0,457
ГПТБ	0,264	-0,353	-0,460	0,456
ГПЭБ <i>транс-1</i>	0,123	-0,336	-0,458	0,458
ГПДФМ <i>транс</i>	0,113	-0,332	-0,452	0,459

При образовании водородных связей в обеих молекулах гидропероксида должно происходить перераспределение электронной плотности, которое приводит к расслаблению O-O связи в одной из молекул, составляющих димер, акцепторе или доноре протона. В шестичленном димере V донором можно считать любую из связанных молекул, в пятичленном IV «донором» принята молекула, образующая две водородные связи по своей гидроксильной группе. В этом исследовании мерой энергии разрыва O-O связи принята ее длина (чем длиннее, тем меньше энергия диссоциации D (O-O)).

Так, в шестичленных циклических димерах ГПТБ и ГППБ заселенность атомных орбиталей на обоих атомах кислорода возрастает, O-O связь упрочняется, несмотря на некоторое увеличение ее длины по сравнению с мономером (ГПТБ).

Удлинение связей O-O в шестичленном циклическом димере ГПТБ связано, скорее всего, со стерическим отталкиванием объёмистых трет-бутильных групп. Несмотря на то, что последние расположены по разные стороны цикла, очевидно, имеется определенное их взаимодействие, что выражается, в том числе и удлинением водородных связей в кольце, по сравнению с линейными димерами.

В первичной структуре препятствия такого рода отсутствуют. В шестичленном циклическом димере ГППБ наблюдается уменьшение длины связи O-O по сравнению с мономером.

В пятичленных циклических димерах ГПТБ и ГППБ заряд на алкоксильных атомах кислорода обеих молекул растет, а на O_{гидр} «донора» незначительно снижается. Длина связей O-O в обеих молекулах уменьшается, эта связь упрочняется и гомолитический разрыв ее, по сравнению с мономером затрудняется.

В линейных димерах, где акцептором протона является алкоксильный атом кислорода, фиксируется уменьшение длины O-O связи в обеих молекулах, несмотря на частичное снижение отрицательного заряда на O_{гидр} молекулы – акцептора. Только в димерах, где акцептором протона является гидроксильный атом кислорода, расчет дает увеличение длины (расслабление) связи O-O в молекуле – акцепторе протона при одновременном уменьшении заряда на O_{алк} той же молекулы.

Таким образом, снижение заряда на O_{гидр} не приводит к расслаблению O-O связи, решающим фактором является снижение электронной плотности на алкоксильном атоме кислорода. Уменьшение электронной плотности на атоме O_{алк} молекулы – акцептора протона приводит к удлинению O-O связи

Квантово-химический расчет ассоциатов ГПВБ приводит к необычным результатам. Так в шестичленном циклическом димере заряды растут на всех атомах

кислорода, однако длины связей увеличиваются. По-видимому, даже введение одной метильной группы создает стерические препятствия, сравнимые с влиянием объемистых трет-бутильных остатков в молекуле ГПТБ. В пятичленном димере ГПВБ, как и ожидалось, рост зарядов на атомах кислорода донора протонов приводит к уменьшению длины и упрочнению связей О-О. В обоих линейных димерах ГПВБ рост зарядов на атомах кислорода приводит к уменьшению длины и упрочнению связей О-О в обеих молекулах. Из квантово-химических расчетов следует, что в отличие от других изомеров, линейные ассоциаты ГПВБ должны быть более прочными в отношении термического разложения по сравнению с мономерами.

Таким образом, в ряду изомерных гидропероксидов бутила введение первого же метильного заместителя приводит к большему упрочнению О-О связи в молекуле самого мономера и в линейных ассоциатах, по сравнению с полностью замещенным ГПТБ. По длинам связей О-О (по прочности) указанные гидропероксиды можно расположить в следующий ряд: ГПВБ-ГПТБ-ГППБ.

Полученные нами выводы по устойчивости к разрыву связи О-О подтверждаются квантово-химическим расчетом энергий диссоциации указанной связи $D(O-O)$ в линейных димерах методом UB3LYP/6-311++G(df,p).

Так, в случае ГПТБ, $D(O-O)_{\text{МОН}} = 170,7$ кДж/моль. В линейном димере, где акцептором протона является гидроксильный атом кислорода, $D(O-O)_{\text{ДОН}} = 172,2$ кДж/моль, $D(O-O)_{\text{АКЦ}} = 166,9$ кДж/моль. Если акцептором протона является алкоксильный атом кислорода, то $D(O-O)_{\text{ДОН}} = 173,5$ кДж/моль, $D(O-O)_{\text{АКЦ}} = 172,8$ кДж/моль, то есть связи упрочняются.

Фенильная группа обладает отрицательным индуктивным эффектом и оттягивает заряд от углеродного атома гидропероксидной группы и в несколько меньшей степени от алкоксильного атома кислорода, что подтверждается квантово-химическими расчетами зарядов методом NBO (табл. 7).

При переходе от ГПВБ к гидропероксиду этилбензола (введение одной фенильной группы), как и следовало ожидать, уменьшаются значения ΔH и ΔS димеризации и тримеризации (табл. 1). Введение следующей фенильной группы (ГПДФМ), тем не менее, не приводит к еще большему уменьшению указанных параметров (табл. 1).

Рост энтальпии и энтропии самоассоциации с одновременным уменьшением констант равновесия был обнаружен также при переходе от гидропероксида кумила к гидропероксиду трифенилметила².

Последовательное введение фенильных групп во вторичные структуры увеличивает длину связи О-О в мономерах, что сильно влияет и на прочность О-О связи в самоассоциатах.

² Скочиллов, Р.А. Ассоциаты и конформации гидропероксидов и пара-замещенных 1,2-дифенилэтанов: ИК-фурье спектроскопия, факторный анализ и квантово-химические расчеты: Дис.... канд. хим. наук / Р.А. Скочиллов. - Казань, 2006. - 136 с.

В ряду ГПВБ-ГПЭБ-ГПДФМ происходит уменьшение длины (упрочнение) О-О связи в пятичленных циклических димерах и во всех линейных димерах, образованных через алкоксильный кислород, по сравнению с мономерами. В шестичленных циклических димерах ГПЭБ длина связи О-О уменьшается, тогда как в димерах ГПДФМ она имеет большие значения, по сравнению с мономерами (то же имеет место и в случае ГПВБ).

В линейных димерах, построенных через гидроксильный кислород, в обеих молекулах ГПВБ длины связей О-О уменьшаются. В димере ГПЭБ указанная связь расслабляется в молекуле только акцептора протона, в димере ГПДФМ расслабляются связи в обеих молекулах.

Наше исследование позволило окончательно установить, что при образовании линейных самоассоциатов О-О связь расслабляется в молекулах акцептора протона изученных гидропероксидов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами ИК-спектроскопии получены константы равновесия и термодинамические параметры самоассоциации гидропероксидов: первичного бутанола, вторичного бутанола, этилбензола, дифенилметана в растворах n-декана, четырёххлористого углерода, хлорбензола.

2. Методами ИК-спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами (B3LYP/6-311++G(df,p)) определены термодинамические параметры конформационных равновесий ГПЭБ и ГПДФМ, в которых имеется внутримолекулярная водородная связь О-Н...π типа.

3. Квантово-химическими методами (B3LYP/6-311++G(df, p)) определены структуры димеров и тримеров ГПТБ. Предложена схема самоассоциации гидропероксидов, включающая цепь последовательных превращений одного ассоциата в другой, при концентрациях гидропероксида не превышающих 0.5 моль/л.

4. Методом ИК-спектроскопии получены данные по специфической сольватации ГППБ, ГПВБ, ГПЭБ, ГПДФМ в растворах четырёххлористого углерода, хлорбензола, найдены термодинамические параметры и константы комплексообразования гидропероксидов с растворителем.

5. Установлено влияние строения гидропероксидов на термодинамические параметры самоассоциации. В ряду ГППБ – ГПВБ – ГПТБ увеличиваются прочность водородной связи и склонность к самоассоциации, обусловленные возрастанием суммарного индуктивного эффекта алкильных групп. При последовательной замене алкильных групп на обладающие отрицательным индуктивным эффектом фенильные группы энтальпия самоассоциации уменьшается в ряду ГПВБ > ГПДФМ > ГПЭБ.

6. Сравнением зарядов на атомах, длин связей и энергии диссоциации связи О-О, полученных с помощью квантово-химических расчетов, установлено, что образование линейных димеров приводит к расслаблению О-О связи в молекулах гидропероксида - акцептора протона, в которых водородная связь образована через гидроксильный кислород.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи

1. Анисимова, В. И. Внутреннее вращение и ассоциации в растворах гидропероксида этилбензола: ИК-спектроскопическое исследование/ В. И. Анисимова, И. А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Р.А. Скочилов, Х.Э. Харлампиди// Вестник Казанского технологического университета. – 2008. - № 2. – С. 19-25.
 2. Анисимова, В.И. Квантово-химическое изучение водородной связи между молекулами гидропероксида третичного бутила // В.И. Анисимова, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин, В.И. Соколова, Х.Э. Харлампиди // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т.13. -№ 3 (1). – С. 793-797.
 3. Анисимова, В.И. Спектроскопическое изучение водородной связи между молекулами гидропероксида третичного бутила/ В.И. Анисимова, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампиди // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. - № 2. – С. 50-55.
 4. Анисимова, В. И. Термодинамические параметры сольватации гидропероксидов/ В. И. Анисимова, И. А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампиди// Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - № 2. – С. 213-215.
 5. Анисимова, В. И. Термодинамические параметры самоассоциации в растворах гидропероксидов первичного и вторичного бутилов/ В. И. Анисимова, И. А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампиди// Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - № 2. – С. 211-212.
 6. Анисимова, В.И. Квантово-химическое изучение самоассоциатов гидропероксида третичного бутила/ В.И. Анисимова, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампиди //Сб. статей XV Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2008". - Москва - Йошкар-Ола - Уфа – Казань. - 2008 – Т. 3. - С.5-9.
 7. Анисимова, В.И. ИК – спектроскопическое исследование внутреннего вращения и ассоциации в растворах гидропероксида дифенилметана / В.И. Анисимова, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампиди // Сб. статей XV Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2008". - Москва - Йошкар-Ола - Уфа – Казань. – 2008. – Т. 1. - С.243-247.
- ### Тезисы докладов
8. Анисимова, В.И. Квантово-химическое и ИК-спектроскопическое изучение водородной связи в растворах гидропероксида третичного бутила / В.И. Анисимова, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампиди // Тезисы XV Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2008", Москва - Йошкар-Ола - Уфа – Казань. - 2008. - С.10.
 9. Анисимова, В.И. ИК-спектроскопическое исследование внутреннего вращения и ассоциации в растворах гидропероксидов этилбензола и дифенилметана/В.И. Анисимова, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампиди // Тезисы XV Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2008", Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань.–2008.–С.11.
 10. Анисимова, В.И. Квантовохимический расчет самоассоциатов третичных

гидропероксидов/ В.И. Анисимова, И.А. Суворова, В.И. Соколова // Тезисы Всероссийской молодежной конференции по математической и квантовой химии. – Уфа, 6-9 октября. – 2008. - С. 62-63.

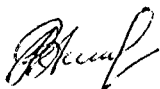
11. Анисимова, В.И. ИК-спектроскопическое исследование самоассоциации в растворах гидропероксида вторичного бутила / В.И. Анисимова, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампи // Тезисы III Региональная конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем". - Иваново, 18-21 ноября. – 2008. - С.18.

12. Анисимова, В.И. ИК-спектроскопическое исследование ассоциаций в растворах гидропероксидов кумила и этилбензола/ В.И. Анисимова, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин// Материалы II Международной научно-практической конференции "Молодёжь и наука: реальность и будущее".- г. Невинномысск, 3 марта.–2009.-Т. VIII.-С. 100-102.

13. Анисимова, В.И. ИК-спектроскопическое исследование самоассоциации гидропероксидов первичного, вторичного и третичного бутила/ В.И. Анисимова, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампи // Тезисы докладов XII Всероссийской научной конференции по химии органических и элементарорганических пероксидов "ПЕРОКСИДЫ - 2009", 6-10 июля. – Уфа: РИЦ БашГУ. - 2009. - С. 140-142.

14. Анисимова, В.И. ИК-спектроскопическое исследование ассоциации в растворах гидропероксида этилбензола / В.И. Анисимова, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин// Тезисы докладов XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения", 9-10 декабря. – Казань: КГТУ. – 2009. – С. 85.

Соискатель



В.И. Анисимова

Заказ № 90

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория Казанского государственного
технологического университета
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68

19