

На правах рукописи



ГАДОМСКИЙ Святослав Ярославович

**ИЗУЧЕНИЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ
СЕМИХИНОННЫХ РАДИКАЛОВ ПО НЕСТАЦИОНАРНОЙ
КИНЕТИКЕ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ХИНОНИМИНОВ С
ГИДРОХИНОНАМИ**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Черноголовка – 2010

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук
Варламов Владимир Трофимович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Касаикина Ольга Тарасовна,
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

доктор химических наук, профессор
Мельников Михаил Яковлевич
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва.

Ведущая организация:

Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля, РАН, г. Москва.

Защита состоится 24 июня 2010 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.082.01 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка Московской области, Ногинского района, пр-т академика Н.Н. Семенова, д. 1, актовый зал корпуса 1/2 Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан 24 мая 2010 г.

**Ученый секретарь
Диссертационного совета**



к.ф.м.н. Безручко Г.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Семихинонные (4-гидроксифеноксильные) радикалы в качестве интермедиатов участвуют во многих важных процессах с участием хинонов и гидрохинонов. В частности, они играют огромную роль в процессах ингибирования перекисного окисления липидов. В этом случае семихинонные радикалы возникают в результате реакции восстановленных форм природных биоантиоксидантов (таких как убихиноны (коэнзимы Q), витамины группы К) с образующимися в организме свободными радикалами (чаще всего с перекисными ROO^{\bullet} радикалами).

Реакции диспропорционирования семихинонных радикалов, когда один радикал отрывает атом Н от другого радикала и восстанавливается в гидрохинон, а другой при этом окисляется в хинон, являются важнейшими реакциями гибели семихинонных радикалов в большинстве процессов с их участием. Такие реакции изучались экспериментально с использованием импульсных методов только в полярных средах (вода, спирты, а также водно-спиртовые и водно-ацетонитрильные смеси). В неполярных растворителях реакции диспропорционирования семихинонных радикалов практически не изучены из-за низкой растворимости гидрохинонов.

Для кинетического анализа и прогнозирования кинетики процессов с участием семихинонных радикалов в относительно слабо полярных средах, имеющих важное значение как для науки, так и промышленности и медицины, необходимы данные о константах скорости диспропорционирования семихинонных радикалов. Однако необходимые для этого экспериментальные данные отсутствуют, что связано с отсутствием методов изучения реакций диспропорционирования семихинонных радикалов в неполярных и слабополярных растворителях.

Цель работы: Выявить систему хинонимин + гидрохинон, пригодную для разработки нового, «неимпульсного» метода определения константы скорости диспропорционирования семихинонных радикалов. Необходимое условие – цепная реакция должна иметь четко выраженные по длительности периоды протекания в нестационарном режиме (реакция должна иметь очень длинные цепи и относительно невысокие константы скорости зарождения и обрыва цепей).

Предложить подход к кинетическому изучению элементарных стадий цепной реакции в отобранной системе в стационарном режиме.

Основываясь на кинетических закономерностях цепных обратимых реакций в системе хинонимин + гидрохинон в нестационарном режиме, разработать новый, «неимпульсный» метод определения констант скорости диспропорционирования семихинонных радикалов в растворителях разной природы, в том числе в слабополярных и неполярных средах.

Научная новизна работы: Разработаны два варианта нового метода определения констант скорости диспропорционирования семихинонных радикалов, основанного на использовании закономерностей инициированных

цепных реакций хинониминов с гидрохинонами в нестационарном режиме. В этих цепных реакциях диспропорционирование семихинонных радикалов является одной из четырех стадий обрыва цепи.

С помощью нового метода впервые определена константа скорости диспропорционирования 2,5-дихлорсемихинонных радикалов в трех растворителях.

Разработан новый подход к обработке результатов опытов с продолжительными периодами автоускорения. Предложена эмпирическая функция для аппроксимации S-образных кинетических кривых расщедования исходных реагентов.

Впервые на примере реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном в 6 растворителях изучена температурная зависимость константы равновесия обратимых цепных реакций в системе хинонимин + гидрохинон.

Практическая значимость работы: Впервые показано, что полученные с использованием нового метода значения константы скорости диспропорционирования 2,5-дихлорсемихинонных радикалов в бензоле и хлорбензоле более чем на порядок меньше констант скорости аналогичных реакций в сильнополярных средах. Этот факт необходимо учитывать при анализе эффективности действия липидорастворимых биоантиоксидантов хинонного типа, а также при моделировании ряда промышленно важных процессов с участием хинонов и гидрохинонов.

Данные по константам скорости элементарных стадий цепной обратимой реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном в бензоле, хлорбензоле и декане расширяют представления о реакционной способности гидрохинонов, хинонов и семихинонных радикалов.

Впервые изучение реакции диспропорционирования семихинонных радикалов проведено с использованием обычного спектрофотометра, а не дорогостоящих установок импульсного фотолиза или радиолнза.

Апробация работы: Материалы диссертации докладывались в качестве устных и стендовых докладов на 12 Международных, а также Всероссийских и региональных конференциях: на Всероссийской конференции молодых ученых и II школе им. академика Н.М. Эмануэля (Москва, 2006 г.), VII Международной конференции "БИОАНТИОКСИДАНТ" (Москва, 2006 г.), XXV Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (пансионат "Березки", Моск. обл., 2007 г.), X Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Суздаль, 2007 г.), VII международной конференции имени В. В. Воеводского (Черноголовка, 2007), научной конференции "Органическая химия для медицины «Орхимед-2008»" (Моск. обл., д/о "Юность", 2008 г.), Всероссийской конференции молодых ученых и III школе им. академика Н.М. Эмануэля «Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты» (Москва, 2008 г.), IX Международной молодежной конференции "Биохимическая физика", ИБХФ РАН-ВУЗы (Москва, 2008 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых

учёных "Ломоносов-2009" (Москва, МГУ им. Ломоносова, 2009 г.), конференции «Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация» и XII Всероссийской научной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов «ПЕРОКСИДЫ-2009» (Уфа, 2009 г.), на VII Всероссийской научной конференции «ХИМИЯ И МЕДИЦИНА, ОРХИМЕД-2009» (Уфа, 2009 г.), IV Всероссийской конференции-школе «Высокорреакционные интермедиаты химических реакций ChemInt2009» (Московская область, 2009 г.).

Публикации: Содержание работы представлено в 5 научных статьях, опубликованных в рекомендованных ВАК рецензируемых отечественных журналах, и 14 тезисах докладов.

Личный вклад автора: Экспериментальные исследования кинетики (в хлорбензоле и декане) и термодинамики (в бензоле, хлорбензоле, декане, CCl_4 , бензонитриле и анизоле) цепной обратимой реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном и последующая обработка полученных данных проведены лично автором. Изучение кинетики реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном в бензоле проводилось при участии дипломницы химического факультета БашГУ Ерматовой А.Б. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проведены совместно с д.х.н. В.Т. Варламовым.

Объем и структура диссертации: Диссертация изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 24 таблицы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка литературы из 104 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность исследования, сформулированы цели работы, ее научная новизна и практическая значимость.

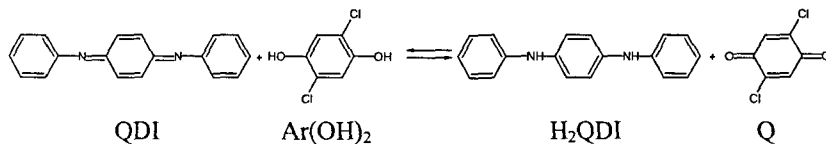
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. Представлен анализ литературных данных по методам определения констант скорости обрыва цепей (по нестационарной кинетике цепных реакций) и по импульсным методам определения констант скорости рекомбинации и диспропорционирования. Рассматриваются литературные данные по кинетике и механизму газофазных и жидкофазных цепных обратимых реакций.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Подробно описаны методики очистки растворителей (хлорбензол, бензол, бензонитрил, анизол, декан, CCl_4) и реактивов (2,5-дихлорхинона, 2,5-дихлоргидрохинона, N,N' – дифенил-1,4-фенилендиамин), так как из-за очень длинных цепей $\nu \sim 10^4 - 10^5$ звеньев примеси оказывают исключительно сильное влияние на кинетику реакции. Описаны методики синтеза N,N' – дифенил-1,4-бензохинондиимина и тетрафенилгидразина. Рассмотрены использованные в работе методы исследования. Кинетика реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном изучалась спектрофотометрическим методом.

Эксперименты проводились в термостатированной кювете-реакторе барботажного типа, встроенной в спектрофотометр Specord UV VIS. Велось непрерывное слежение за расходом или накоплением хинондиимина по его поглощению в видимой области на одной из следующих длин волн λ , нм: 449 (максимум полосы), 500 или 526 ($\nu = 22\,260$, $20\,000$ или $19\,000\text{ см}^{-1}$), в зависимости от концентраций (используемый диапазон концентраций – от 9.0×10^{-5} до 3.6×10^{-4} моль л^{-1}). Ниже представлены коэффициенты экстинкции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина ($T = 298\text{ K}$):

растворитель	ϵ_T^{λ} , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$		
	$\lambda = 449\text{ нм}$	$\lambda = 500\text{ нм}$	$\lambda = 526\text{ нм}$
хлорбензол	7025	3919	1763
бензол	7133	3842	1567
декан	6692	3071	1104

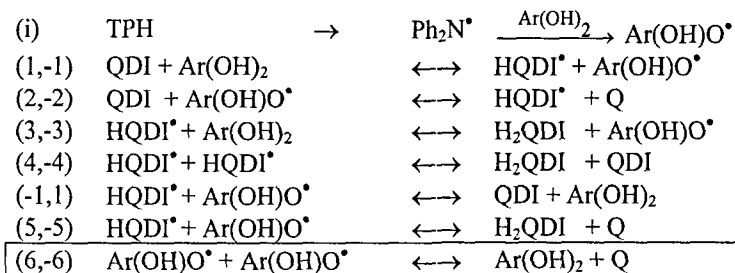
Глава 3. РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ СЕМИХИНОННЫХ РАДИКАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКИ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ ХИНОНИМИН + ГИДРОХИНОН. Разработка нового метода в значительной степени оказалась возможной благодаря тому, что нами была обнаружена уникальная цепную реакцию N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина (QDI) с 2,5-дихлоргидрохиноном ($\text{Ar}(\text{OH})_2$):



(H_2QDI – N,N'-дифенил-1,4-фенилендиамин, а Q – 2,5-дихлоргидрохинон).

Механизм реакции $\text{QDI} + \text{Ar}(\text{OH})_2$ включает в себя следующие элементарные стадии:

Схема 1



где TRH – инициатор тетрафенилгидразин; Ar(OH)O $^{\bullet}$ и HQDI $^{\bullet}$ – радикалы, образующиеся из 2,5-дихлоргидрохинона Ar(OH) $_2$ и N,N'-дифенил-1,4-фенилендиамина H $_2$ QDI при отрыве от них атома H. В ходе изучения кинетики этой реакции в хлорбензоле был выявлен ряд особенностей, которые не проявлялись ранее при изучении других цепных реакций системы «хинонимин + гидрохинон»:

1. Реакция QDI + Ag(OH)₂ имеет очень длинные цепи (длина цепи реакции достигает значения 10⁵ звеньев).

2. В отсутствие инициатора реакция протекает с ярко выраженными периодами автоускорения (рис. 1) на начальных стадиях реакции (кинетических кривых расходования QDI). Длительность этих периодов зависит от концентраций реагентов QDI и Ag(OH)₂.

3. В инициированном режиме кинетические параметры реакции зависят от последовательности добавления реагентов и инициатора, а также от длительности загрузки реактора. Так, концентрация хинонимина [QDI], фиксируемая спустя небольшой промежуток времени $t = 20 \pm 3$ секунд (рис. 2) после добавления его раствора к раствору Ag(OH)₂ с инициатором, обычно оказывалась заметно (на 10 – 15%) меньше аналитически заданной концентрации [QDI]₀ («просадка» начальной концентрации QDI). В хлорбензоле такая «просадка» не наблюдалась при иной последовательности введения реагентов, а именно, когда раствор Ag(OH)₂ добавлялся к заранее приготовленному раствору QDI с инициатором.

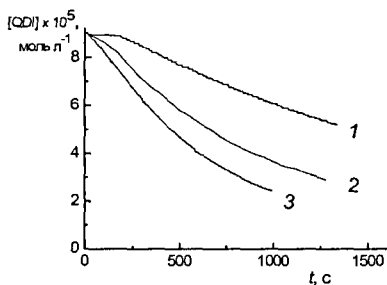


Рис. 1. Кинетические кривые расходования QDI ($[QDI]_0 = \text{const} = 9.0 \times 10^{-5}$ моль л⁻¹) в неинициированной реакции QDI с Ag(OH)₂ в зависимости от начальной концентрации Ag(OH)₂, моль л⁻¹ × 10⁴: 1 – 0.90, 2 – 1.80, 3 – 2.70. Хлорбензол, 298 К, барботаж Ag.

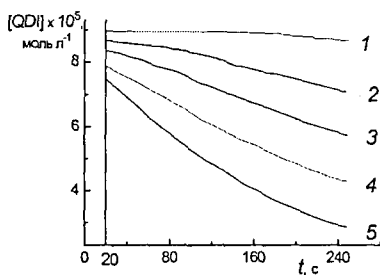


Рис. 2. Экспериментальные кривые расходования QDI в цепной реакции с Ag(OH)₂ в присутствии ТРХ. $[QDI]_0 = [Ag(OH)_2]_0 = 9 \times 10^{-5}$ моль л⁻¹, $w_i \times 10^{12}$, моль л⁻¹ с⁻¹: 1 – 0, 2 – 0.88, 3 – 2.20, 4 – 4.38, 5 – 8.81. Хлорбензол, 298 К, барботаж Ag.

По мере выявления причин указанных закономерностей и их изучения возникла идея разработать на их основе новый метод определения константы скорости диспропорционирования семихинонных радикалов (одной из 4 стадий обрыва цепи на схеме 1). После многократной и глубокой очистки реактивов и растворителя выяснилось, что периоды автоускорения не связаны с присутствием ингибирующих примесей. Был проведен анализ результатов экспериментального изучения кинетики реакции, в том числе методом математического моделирования. При анализе использовались константы скорости элементарных стадий, найденные нами с применением разработанного ранее подхода, в котором кинетические кривые расходования QDI аппроксимировались экспоненциальной функцией (хотя в

рассматриваемом случае S-образных кинетических кривых при такой аппроксимации нельзя было ожидать точных результатов). Проведенный анализ свидетельствовал о том, что особенности кинетики обусловлены нестационарным режимом протекания реакции. Основной причиной возникновения периодов автоускорения является длительное установление стационарных концентраций ведущих цепь радикалов. Наоборот, аномально быстрое протекание реакции на ранних стадиях в опытах с добавками инициатора обусловлено тем, что в момент добавления QDI к смеси $\text{Ar}(\text{OH})_2$ + инициатор в системе присутствует избыток ведущих цепь семихинонных радикалов $\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^*$ (по сравнению с их стационарной концентрацией в реакции $\text{QDI} + \text{Ar}(\text{OH})_2$). Концентрация "добавки" радикалов $\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^*$ обычно всего в 4 – 5 раз превышала их стационарную концентрацию непосредственно в цепной реакции $\text{QDI} + \text{Ar}(\text{OH})_2$. Однако столь незначительный избыток радикалов вызывает аномально быстрое протекание реакции и уменьшение концентрации исходных QDI и $\text{Ar}(\text{OH})_2$ на 10 – 15% за первые ~ 20 секунд за счет того, что длина цепи реакции достигает значения ~ 10^5 звеньев. Описанный эффект хорошо проявляется при математическом моделировании (с использованием найденных нами констант скорости, л моль⁻¹с⁻¹: $k_1 = 1.1 \times 10^{-5}$,

$k_2 = 9.7 \times 10^6$, $k_3 = 1.0 \times 10^8$, $k_4 = 8 \times 10^8$, $k_V = 3 \times 10^8$, $k_6 = 2.2 \times 10^6$) кинетики реакции на неглубоких стадиях, когда можно не учитывать обратимый характер реакции (рис. 3).

Рассмотрены два случая. 1) Реакция начинается при смешении трех компонентов: QDI, $\text{Ar}(\text{OH})_2$ и инициатора ТРН.

2) Реакция начинается при смешении четырех компонентов: QDI, $\text{Ar}(\text{OH})_2$, инициатора ТРН, взятых в таких же концентрациях, как и в первом случае, а также семихинонных радикалов в концентрации

$$[\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^*]_0 = (w_i / (2k_6))^{1/2}.$$

Из рис. 3 видно, что кривые расходования QDI в опытах без добавок и с добавками $\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^*$ очень сильно отличаются друг от друга. Из рис. 3 видно также, что расчетные концентрации QDI

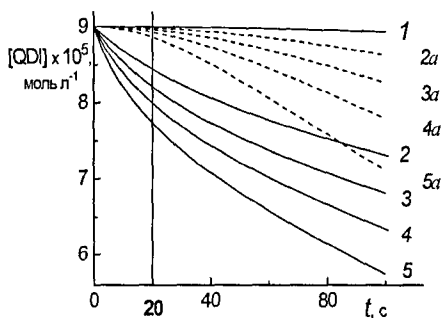


Рис. 3. Расчетные кинетические кривые расходования QDI в цепной реакции с $\text{Ar}(\text{OH})_2$ в присутствии инициатора. $[\text{QDI}]_0 = [\text{Ar}(\text{OH})_2]_0 = 9 \times 10^{-5}$ моль л⁻¹, скорости иницирования, $w_i \times 10^{12}$, моль л⁻¹с⁻¹: 1 – 0, 2, 2a – 0.88, 3, 3a – 2.20, 4, 4a – 4.38, 5, 5a – 8.81. Кривые с индексом a – расходование QDI в системах QDI + $\text{Ar}(\text{OH})_2$ + инициатор. Кривые без индексов – расходование QDI в четырехкомпонентных системах QDI + $\text{Ar}(\text{OH})_2$ + инициатор + $\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^*$, начальные концентрации радикалов $[\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^*]_0 \times 10^{10}$, моль л⁻¹: 1 – 0, 2 – 4.47, 3 – 7.07, 4 – 9.98, 5 – 14.2.

через 20 с после начала опытов вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными на рис. 2.

Из результатов анализа экспериментальных данных мы сделали заключение о том, что при определенных условиях кинетические закономерности инициированных цепных реакций хинониминов с гидрохинонами в нестационарном режиме можно использовать в качестве нового метода (в двух вариантах) определения констант скорости диспропорционирования семихинонных радикалов k_6 . Нестационарный режим реакции можно обеспечить присутствием специально накопленных до начала реакции семихинонных радикалов $\text{Ag}(\text{OH})\text{O}^\bullet$ или радикалов инициатора $\text{Ph}_2\text{N}^\bullet$ в концентрации $[\text{Ag}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_0$ (или $[\text{Ph}_2\text{N}^\bullet]_0$), превышающей стационарную концентрацию семихинонных радикалов $[\text{Ag}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_{\text{ст}} = \{w_{\text{Ag}} / (2k_{\text{Ag}(\text{OH})\text{O}^\bullet}^{\text{term}})\}^{1/2}$ затем во время протекания цепной реакции QDI с $\text{Ag}(\text{OH})_2$ ($k_4 \frac{k_2^2}{k_3} + k_v \frac{k_2}{k_3} + k_6 = k_{\text{Ag}(\text{OH})\text{O}^\bullet}^{\text{term}}$ — эффективная константа скорости обрыва цепей на семихинонных радикалах). Варианты метода отличаются друг от друга природой и концентрацией радикалов, накопленных в системе перед началом реакции, причем существенные отличия обеспечиваются лишь разным порядком смешения реагентов и инициатора.

Первый вариант метода

В первом варианте перед стартом реакции готовят раствор гидрохинона с инициатором ТРН. При добавлении ТРН к $\text{Ag}(\text{OH})_2$ (рис. 4) радикалы $\text{Ph}_2\text{N}^\bullet$ (присутствующие в равновесной концентрации в растворе инициатора) в эквивалентном количестве быстро заменяются на $\text{Ag}(\text{OH})\text{O}^\bullet$. Затем происходит дальнейшее накопление радикалов $\text{Ag}(\text{OH})\text{O}^\bullet$ до значения $[\text{Ag}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_0 = \{k_i[\text{ТРН}] / (2k_6)\}^{1/2}$, причем k_6 — искомая константа скорости. На следующем этапе, спустя время t , к этому раствору добавляется аликвота раствора QDI требуемой концентрации (рис. 4). Начинается цепная инициированная реакция QDI с $\text{Ag}(\text{OH})_2$ в присутствии "добавки" семихинонных радикалов в концентрации:

$$[\text{Ag}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_0 = \{k_i[\text{ТРН}] / (2k_6)\}^{1/2}.$$

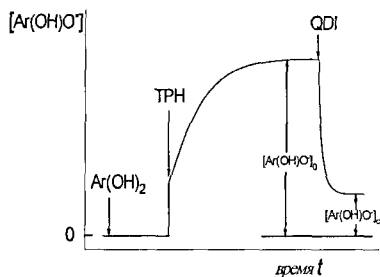


Рис. 4. Изменение концентрации семихинонных радикалов $\text{Ag}(\text{OH})\text{O}^\bullet$ в первом варианте разработанного метода определения константы скорости k_6 реакции их диспропорционирования.

Второй вариант метода

Во втором варианте перед началом реакции готовят раствор хинондиимина с инициатором (рис. 5), в котором за счет распада последнего накапливаются радикалы инициатора в концентрации $[Ph_2N^*]_0 = \{k_i[TPH]/(2k_{Ph_2N^*})\}^{1/2}$, так как эти радикалы не взаимодействуют с QDI ($k_{Ph_2N^*}$ – известная из литературы константа скорости рекомбинации радикалов Ph_2N^*). Реакция начинается, когда к такому раствору добавляется гидрохинон $Ar(OH)_2$. При этом радикалы Ph_2N^* быстро (до начала цепной реакции) успевают обменяться на эквивалентное количество семихинонных радикалов, после чего развитие реакции идет так же, как и в первом варианте, но с начальной концентрацией семихинонных радикалов $[Ar(OH)O^*]_0 = [Ph_2N^*]_0 = \{k_i[TPH]/(2k_{Ph_2N^*})\}^{1/2}$.

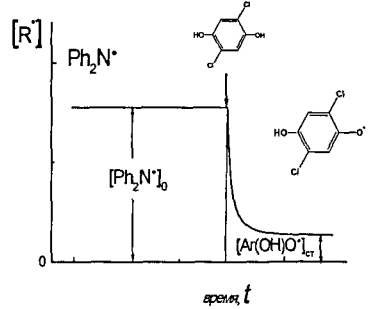


Рис. 5. Мыслимое изменение концентрации радикалов в системе во втором варианте нового метода определения k_6 .

В обоих вариантах в течение периода нестационарности происходит уменьшение концентрации семихинонных радикалов от первоначального значения $[Ar(OH)O^*]_0$ (разного в первом и втором вариантах) до одного и того же в обоих вариантах значения $[Ar(OH)O^*]_{ст} = \{w_{i2}/(2k_{Ar(OH)O^*}^{iurm})\}^{1/2}$. За ходом реакции следят по расходованию QDI, причем в момент начала слежения (т.е. спустя 20 с после начала реакции – добавления QDI) его концентрация равна $[QDI]_i$. Для определения k_6 используется обработка результатов (набор значений $[QDI]_i$), полученных в серии опытов при постоянных концентрациях QDI и $Ar(OH)_2$, но разных w_i . Обработка производится по уравнению:

$$\ln \frac{[QDI]_0}{[QDI]_i} = -k_2 [Ar(OH)O^*]_{ст} t + \frac{k_2}{2k_{Ar(OH)O^*}} \ln \frac{([Ar(OH)O^*]_0 + [Ar(OH)O^*]_{ст}) e^{4k_{Ar(OH)O^*} [Ar(OH)O^*]_{ст} t} - ([Ar(OH)O^*]_0 - [Ar(OH)O^*]_{ст})}{2[Ar(OH)O^*]_{ст}} \quad (1)$$

где $[Ar(OH)O^*]_{ст} = \{w_{i2}/(2k_{Ar(OH)O^*})\}^{1/2}$,
 $[Ar(OH)O^*]_0 = \{k_i[TPH]/(2k_6)\}^{1/2}$ (в первом варианте метода),
 $[Ar(OH)O^*]_0 = \{k_i[TPH]/(2k_{Ph_2N^*})\}^{1/2}$ (во втором варианте метода).

Правая часть выражения (1) содержит параметры $[Ar(OH)O^*]_0$, $[Ar(OH)O^*]_{ст}$ и $k_{Ar(OH)O^*}$, каждый из которых зависит только от k_6 (при известных k_1 , k_2 , k_3 , k_4 и $k_v = k_5 + k_{-1}$). Таким образом, значение k_6 можно найти итерационными методами из зависимости $\ln([QDI]_0/[QDI]_i)$ от w_i для серии опытов при постоянных концентрациях QDI и $Ar(OH)_2$ и переменной w_i .

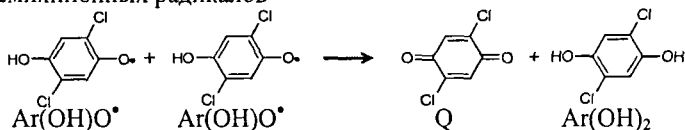
Предложенный метод может использоваться при условии, если выполняются неравенства

$$k_{\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet}^{\text{term}} > k_6 \text{ (первый вариант),} \quad (2a)$$

$$k_{\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet}^{\text{term}} > k_{\text{Ph}_2\text{N}^\bullet} \text{ (второй вариант),} \quad (2b)$$

где $k_{\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet}^{\text{term}} = k_4 \frac{k_2^2}{k_3^2} + k_v \frac{k_2}{k_3} + k_6$ — эффективная константа скорости обрыва цепей на семихинонных радикалах, $k_{\text{Ph}_2\text{N}^\bullet}$ — константа скорости рекомбинации дифениламинильных радикалов из инициатора тетрафенилгидразина. Только при выполнении этих неравенств могут возникнуть периоды нестационарности и падение концентрации семихинонных радикалов от значения $[\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_0$ до значения $[\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet]_{\text{ст}}$.

Разработанный метод применен нами для селективного определения константы скорости k_6 реакции диспропорционирования 2,5-дихлорсемихинонных радикалов



Эта реакция является одной из 4 параллельно протекающих стадий обрыва цепей в цепной реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном. Ни один из описанных в литературе методов нестационарной кинетики цепных реакций не применялся ранее для целей селективного определения только одной из нескольких констант скорости обрыва цепей.

Итак, в третьей главе описаны особенности протекания цепной реакции QDI + Ar(OH)₂ в нестационарном режиме. На основе найденных особенностей предложен новый метод определения константы скорости диспропорционирования семихинонных радикалов. Определены границы применимости метода. С помощью нового метода впервые найдена константа скорости диспропорционирования 2,5-дихлорсемихинонных радикалов в относительно малополярном хлорбензоле.

Глава 4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ ОБРАТИМОЙ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ QDI С Ar(OH)₂.

В хлорбензоле нам удалось реализовать только первый вариант метода, когда хинондиимин добавлялся к раствору смеси гидрохинона с инициатором. В то же время, на основании экспериментальных констант скорости элементарных стадий k и рассчитанного по ним значения $k_{\text{Ar}(\text{OH})\text{O}^\bullet}^{\text{term}}$ следовало ожидать, что в хлорбензоле должны реализовываться оба варианта метода, так как выполнялись оба записанные выше неравенства (2a и 2b). Как будет показано в главе 5, такое несоответствие вызвано тем, что точность использовавшихся способов обработки данных, основанных на

аппроксимации S-образных кинетических кривых расходования QDI экспоненциальной функцией, недостаточна для целей работы (в действительности в хлорбензоле $k_{Ar(OH)O^{\bullet}}$ и $k_{Ph_2N^{\bullet}}$ практически равны).

Чтобы в выбранной системе "хинонимин – гидрохинон" могли реализоваться оба варианта предлагаемого метода, необходимо как-то изменить значение эффективной константы $k_{Ar(OH)O^{\bullet}}$, чтобы выполнялись оба неравенства (2a) и (2b) одновременно. Мы предположили, что такую задачу легче всего решить путем варьирования растворителя (т.е. изменив константы скорости k_2 и k_3 стадий продолжения цепи под действием среды). Но было неясно, оказывает ли среда влияние на кинетику реакций хинониминов с гидрохинонами и на константы скорости элементарных реакций семихинонных радикалов, так как в литературе такие данные отсутствовали.

Чтобы оценить масштаб влияния природы растворителя на кинетику реакций хинониминов с гидрохинонами, вначале мы решили изучить влияние среды на термодинамику указанных реакций, что гораздо проще экспериментально. Для повышения точности и снижения времени на проведение эксперимента мы использовали особый прием, когда значения константы равновесия K_{eq} при нескольких температурах определялись в одном и том же опыте, путем ступенчатого повышения или понижения температуры с последующей выдержкой до достижения нового состояния равновесия. Изучение проводилось в шести растворителях (бензол, хлорбензол, анизол, бензонитрил, CCl_4 и декан). В таблице 1 представлены полученные результаты.

Было выявлено сильное влияние природы растворителя на константу равновесия реакции, при замене декана на бензол при $T = 298$ К константа равновесия увеличивается более чем на порядок (табл. 1). Напротив, температура, довольно слабо влияет на K_{eq} , что можно было ожидать ввиду довольно сильно выраженного обратимого характера реакции.

На основании зависимостей логарифмов констант равновесия от обратных температур $\ln K_{eq} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T}$ были найдены термодинамические параметры

Таблица 1

Экспериментальные данные по изучению температурной зависимости константы равновесия реакции в разных растворителях

Растворитель	K_{eq}^{298}	K_{eq}^{321}	K_{eq}^{343}	K_{eq}^{364}
Декан	8.49±0.71		7.89±0.52	
CCl_4	13.6±1,3	12,7±1,1	11,9±1,1	
Бензонитрил	31,9±4,4	29,0±3,4	26,0±3,1	23,2±3,5
Хлорбензол	92±13	67±10	50±7	40±4
Бензол	140±11	89,4±8,0	62,4±5,9	
Анизол	126±12	83,4±9,8	62,0±5,8	48,0±2,6

реакции (табл. 2). Из рисунка 6 видно, что в ряду ароматических растворителей существует линейная зависимость между ΔH и ΔS .

Таблица 2

Термодинамические параметры реакции $QDI + Ar(OH)_2$			
Растворитель	ΔS , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	ΔH , кДж моль ⁻¹	$\Delta G = -RT \ln K_{\text{средн}}^{298}$ кДж моль ⁻¹
Декал	13.1	-1.4	-5.3
CCl ₄	13.3±0.03	-2.5±0.1	-6.5
Бензонитрил	14.4±1.1	-4.3±0.1	-8.6
Хлорбензол	-0.2±0.05	-11.3±0.1	-11.2
Бензол	-10.2±0.5	-15.3±0.2	-12.2
Анизол	-5.3±1.0	-13.6±0.3	-12.0

Данные для CCl₄ и декала не укладываются на эту зависимость и гораздо ближе к параметрам реакции в полярном бензонитриле, чем в неполярном бензоле, как этого можно было ожидать. По-видимому, это вызвано существенным различием природы сольватационных взаимодействий в CCl₄ и ароматических растворителях.

Кроме того, обнаружено, что в анизоле между растворителем и продуктом реакции 2,5-дихлорхиноном образуется комплекс с переносом заряда, оценены константа и энтальпия комплексообразования ($\Delta H \approx -7.9 \pm 0.2$ кДж моль⁻¹).

Таким образом, в главе 4 показано, что природа растворителя оказывает заметное влияние на константу равновесия и термодинамические параметры цепной обратимой реакции хинондимина с 2,5-дихлоргидрохиноном. Полученные результаты указывали на возможную зависимость реакционной способности семихинонных радикалов от сольватационных взаимодействий, что открывало перспективы изменения значения $k_{Ar(OH)O}^{term}$ путем варьирования растворителя таким образом, чтобы удовлетворялись оба неравенства (2a и 2b), когда могут реализовываться оба варианта метода.

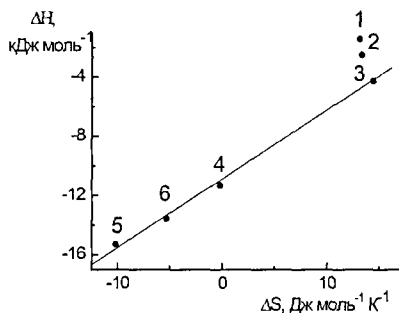
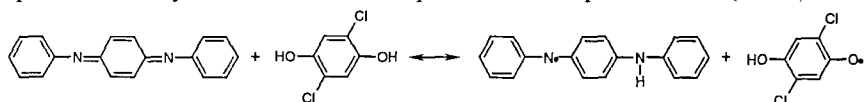


Рис. 6. Зависимость энтальпии ΔH от энтропии ΔS реакции $QDI + Ar(OH)_2$. Растворители: 1 – декал, 2 – CCl₄, 3 – бензонитрил, 4 – хлорбензол, 5 – бензол, 6 – анизол.

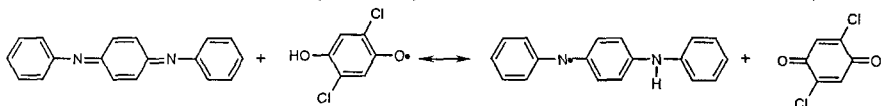
Глава 5. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОВОГО МЕТОДА НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ k_6 .

В пятой главе описан новый подход к изучению элементарных стадий цепных реакций в системе «хинонимин + гидрохинон», протекающих с

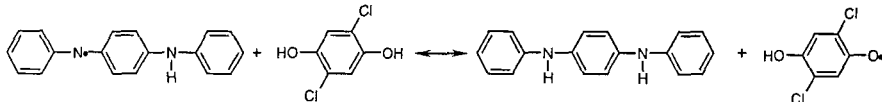
периодами автоускорением на кинетических кривых расходования хинонимина. В настоящей работе для аппроксимации кривых расходования QDI предлагается использовать четырехпараметровую функцию $[QDI] = ae^{bt^c} + d$, параметры которой подбираются по экспериментальным данным итерационным методом. В качестве основной количественной характеристики реакции используется ее скорость в точке перегиба кинетической кривой. Для определения k по возможности использовались результаты опытов в отсутствие инициатора, а для расчета некоторых k использовалась длительность индукционных периодов. Применив новый подход в хлорбензоле мы определили следующие константы скорости элементарных стадий (298 К):



$$k_1 = (9.7 \pm 2.6) \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$$



$$k_2 = (2.0 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$$



$$k_3 = (5.5 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$$

и эффективную константу $k_4 \frac{k_2^2}{k_3^2} + k_5 \frac{k_2}{k_3} + k_6 = k_{Ar(OH)O}^{term} = (1.6 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$

Заметим, что для большинства элементарных стадий значения k , найденные с использованием описанного нового подхода, несильно (в 2 – 3 раза) отличаются от найденных ранее при экспоненциальной аппроксимации. Важным является то обстоятельство, что более точное значение $k_{Ar(OH)O}^{term}$ в хлорбензоле, полученное с использованием нового подхода к обработке данных, оказалось практически равным значению $k_{Ph_2N} = 1.8 \times 10^7 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, откуда следует, что в хлорбензоле принципиально может реализовываться только первый вариант разработанного метода определения k_6 , что и наблюдалось на опыте. Подставив полученные константы скорости (совместно с литературными значениями для k_4 и k_5) в выражение (1), мы провели обработку экспериментальной зависимости $\ln \frac{[QDI]_0}{[QDI]_i} - w_i$ в рамках первого варианта метода (рис. 7).

В результате обработки данных, представленных на рис. 7, было получено следующее значения константы скорости диспропорционирования 2,5-дихлорсемихинонных радикалов в хлорбензоле:

$$k_6 (298 \text{ K}) = (3.0 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$$

Полученное нами в хлорбензоле значение k_6 оказалось на 1.5 порядка меньше, чем известные в литературе константы скорости диспропорционирования других семихинонных радикалов в полярных растворителях.

Мы решили провести систематическое изучение кинетики реакции QDI с $\text{Ag}(\text{OH})_2$ в двух других растворителях: бензоле и декане. В связи с тем, что бензол как растворитель близок к хлорбензолу, мы предполагали получить в нем близкое значение k_6 и тем самым проверить полученные в хлорбензоле и кажущиеся ненадежными результаты. Декан по своим свойствам довольно сильно отличается от бензола и хлорбензола, поэтому можно было ожидать, что значение k_6 в декане будет иметь существенно другое значение.

Изучение диспропорционирования семихинонных радикалов в бензоле

В результате изучения реакции $\text{QDI} + \text{Ag}(\text{OH})_2$ в бензоле были определены следующие константы скорости элементарных стадий:

$$\begin{aligned} k_1 &= (1.4 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}, \\ k_2 &= (2.7 \pm 0.8) \times 10^6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}, \\ k_3 &= (1.8 \pm 0.5) \times 10^7 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}, \end{aligned}$$

и параметр $k_4 \frac{k_2^2}{k_3^2} + k_5 \frac{k_2}{k_3} + k_6 = k_{\text{Ag}(\text{OH})_2}^{\text{теор}} = (6.7 \pm 1.9) \times 10^7 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Оказалось, что в бензоле, действительно, реализуются оба варианта нового метода. Экспериментальные данные приведены на рисунке 8. Ниже представлены полученные константы скорости диспропорционирования 2,5-дихлорсемихинонных радикалов в бензоле (298 K):

$$\begin{aligned} k_6 &= (7.3 \pm 3.7) \times 10^6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ (первый вариант)}, \\ k_6 &= (5.0 \pm 2.2) \times 10^6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ (второй вариант)}. \end{aligned}$$

Несмотря на довольно большую ошибку, оба значения k_6 согласуются между собой и согласуются с k_6 в хлорбензоле. Это подтверждает результаты, полученные в хлорбензоле, и позволяет однозначно говорить о создании нового метода определения k_6 , основанном на использовании закономерностей цепных

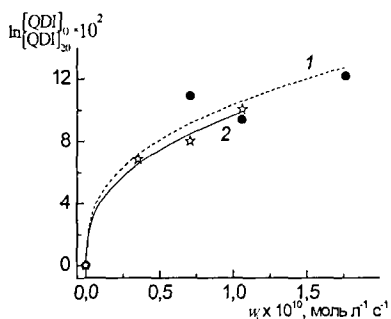


Рис. 7. Зависимости $\ln\left(\frac{[\text{QDI}]_0}{[\text{QDI}]_t}\right)$ от w_t для серий опытов при $[\text{QDI}]_0 = [\text{Ag}(\text{OH})_2]_0 = 9 \times 10^{-5} \text{ моль л}^{-1}$ (1) и $[\text{QDI}]_0 = [\text{Ag}(\text{OH})_2]_0 = 1.8 \times 10^{-4} \text{ моль л}^{-1}$ (2). Точки – эксперимент, линия – результаты обработки по формуле (1). Хлорбензол, 298 K.

инициированных реакций хинониминов с гидрохинонами в нестационарном режиме.

Изучение диспропорционирования семихинонных радикалов в декане

В декане нам также удалось реализовать оба варианта описанного метода. Предварительно нами были получены необходимые для расчета k_6 константы скорости некоторых элементарных стадий (декан, 298 К):

$$k_1 = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1},$$

$$k_2 = (4.3 \pm 2.2) \times 10^6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1},$$

$$k_3 = (4.9 \pm 1.1) \times 10^7 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1},$$

и параметр $k_4 \frac{k_2^2}{k_3^2} + k_v \frac{k_2}{k_3} + k_6 = k_{\text{Аг(ОН)}_2}^{\text{term}}$
 $= (1.4 \pm 0.7) \times 10^8 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

В результате обработки экспериментальных данных в рамках обоих вариантов метода, были получены следующие значения константы скорости диспропорционирования 2,5-дихлорсемихинонных радикалов в декане (298 К):

$$k_6 = (1.1 \pm 0.4) \times 10^8 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ (первый вариант),}$$

$$k_6 = (0.8 \pm 0.1) \times 10^8 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ (второй вариант).}$$

Довольно сильное отличие значений k_6 в декане от k_6 в бензоле и хлорбензоле свидетельствует о сольватации семихинонных радикалов Ar(ОН)O^\bullet ароматическими растворителями, по-видимому, по типу образования водородосвязанных комплексов. В главе 5 также представлены результаты сравнения экспериментальных кинетических кривых расходования QDI в бензоле и декане с результатами, полученными при решении прямой кинетической задачи (расчеты проводились с использованием программы KINET, химический факультет МГУ). Расчетные и экспериментальные кинетические кривые расходования QDI представлены на рисунках 9 и 10 (в подписях к рисункам приведены полученные оценки констант скорости элементарных стадий). Видно, что расчетные кривые удовлетворительно согласуются с экспериментальными кривыми расходования QDI, даже на больших глубинах реакции. Таким образом, результаты математического моделирования кинетики реакции хорошо согласуются с результатами экспериментального изучения кинетики реакции.

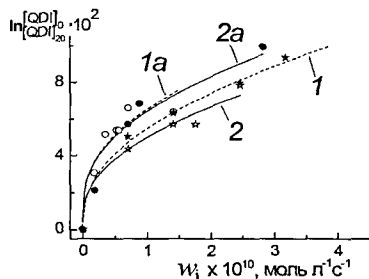


Рис. 8. Зависимость $\ln([\text{QDI}]_0/[\text{QDI}]_t)$ от w_t :
 1, 1a – $[\text{QDI}]_0 = [\text{Ar(ОН)}_2]_0 = 9 \times 10^{-5} \text{ моль л}^{-1}$;
 2, 2a – $[\text{QDI}]_0 = [\text{Ar(ОН)}_2]_0 = 1.8 \times 10^{-4} \text{ моль л}^{-1}$. Точки – эксперимент, линии – обработка экспериментальных данных по формуле (12). Последовательность смещения реагентов: кривые без индекса – Ar(ОН)_2 добавляется к раствору QDI с инициатором (1-й вариант), кривые с индексом a – QDI добавляется к раствору Ar(ОН)_2 с инициатором (2-й вариант). Бензол, 298 К, барботаж Ag.

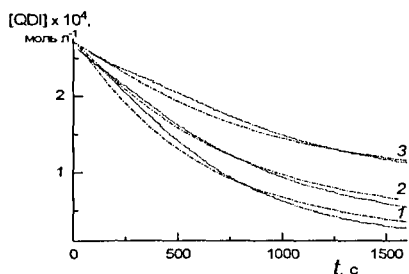


Рис. 9. Экспериментальные и расчетные кинетические кривые расходования QDI (сплошные линии – эксперимент, штрихпунктирные – расчет) в цепной реакции с $\text{Ar}(\text{OH})_2$. Концентрация исходных веществ $\times 10^4$ моль л^{-1} : 1 – QDI = 2.7, $\text{Ar}(\text{OH})_2$ = 3.6; 2 – QDI = $\text{Ar}(\text{OH})_2$ = 2.7; 3 – QDI = 2.7, $\text{Ar}(\text{OH})_2$ = 1.8. Для расчета использовались следующие значения k , л моль $^{-1}$ с $^{-1}$: $k_1 = 1.4 \times 10^{-4}$; $k_2 = 2.7 \times 10^6$; $k_3 = 1.8 \times 10^7$; $k_4 = 8 \times 10^8$; $k_5 = 2.9 \times 10^8$; $k_6 = 6.4 \times 10^6$; $k_1 = 9.0 \times 10^6$; $k_2 = 6.0 \times 10^5$; $k_3 = 6.0 \times 10^{-5}$; $k_4 = 4.8 \times 10^{-4}$; $k_5 = 3.8 \times 10^{-5}$;

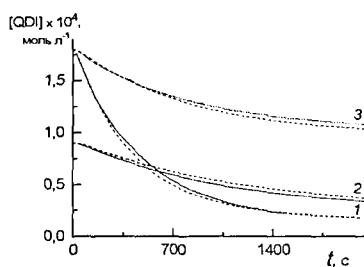


Рис. 10. Экспериментальные и расчетные кинетические кривые расходования QDI (сплошные линии – эксперимент, штрихпунктирные – расчет) в цепной реакции с $\text{Ar}(\text{OH})_2$. Концентрация исходных веществ $\times 10^{-4}$ моль л^{-1} : 1 – QDI = 1.8, $\text{Ar}(\text{OH})_2$ = 3.6; 2 – QDI = $\text{Ar}(\text{OH})_2$ = 0.9; 3 – QDI = 1.8, $\text{Ar}(\text{OH})_2$ = 0.9. Для расчета использовались следующие значения k , л моль $^{-1}$ с $^{-1}$: $k_1 = 1.1 \times 10^{-4}$; $k_2 = 4.3 \times 10^6$; $k_3 = 4.9 \times 10^7$; $k_4 = 8 \times 10^8$; $k_5 = 2.3 \times 10^8$; $k_6 = 1.0 \times 10^8$; $k_1 = 7.0 \times 10^7$; $k_2 = 1.2 \times 10^7$; $k_3 = 2.1 \times 10^6$; $k_4 = 5.3 \times 10^{-5}$; $k_5 = 4.2 \times 10^{-5}$; $k_6 = 4.5 \times 10^{-4}$. Декан, 298 К.

Итак, в пятой главе описан новый подход к обработке экспериментальных данных и поиску констант скорости элементарных стадий в цепных обратимых реакциях системы «хинонимин + гидрохинон», протекающих с периодами автоускорения. С применением новой методики обработаны экспериментальные данные, полученные в ходе изучения кинетики реакции $\text{QDI} + \text{Ar}(\text{OH})_2$ в хлорбензоле, бензоле и декане. Показано, что разработанный метод пригоден для определения k_6 в растворителях разной природы, в том числе в неполярных и относительно малополярных растворителях, в то время как существующие импульсные методы используются для определения k_6 только в высокополярных растворителях из-за малой растворимости гидрохинонов.

Выводы

1. Разработан новый метод определения констант скорости реакции диспропорционирования семихионных радикалов k_6 по закономерностям цепных реакций хинониминов с гидрохинонами в нестационарном режиме. Определены условия применимости метода.

2. Предложены два варианта метода, различающиеся природой и концентрацией радикалов, накопленных перед началом реакции: а) сначала происходит накопление семихионных радикалов в совместном растворе

гидрохинона с инициатором, после чего добавление хинонимина (старт реакции); б) сначала происходит накопление радикалов из инициатора в его растворе с хинондииминном, после чего следует добавление гидрохинона (старт реакции) при одновременной быстрой замене радикалов инициатора на семихинонные радикалы.

3. С использованием разработанного метода впервые определена константа скорости диспропорционирования 2,5-дихлорсемихинонных радикалов в слабополярном хлорбензоле ($k_6 = (3.0 \pm 0.5) \times 10^6$ л моль⁻¹с⁻¹, может реализовываться только один вариант метода), неполярном бензоле (реализуются оба варианта метода, $k_6 = (5.0 \pm 2.2) \times 10^6$ (первый вариант) и $(7.3 \pm 3.7) \times 10^6$ л моль⁻¹с⁻¹ (второй вариант) и декане (реализуются оба варианта метода, $k_6: (1.1 \pm 0.4) \times 10^8$ (первый вариант) и $(0.8 \pm 0.1) \times 10^8$ л моль⁻¹с⁻¹ (второй вариант).

4. Предложен новый подход к изучению элементарных стадий цепных реакций, протекающих с автоускорением вследствие большой длительности установления квазистационарного режима. В этом подходе для аппроксимации S-образных кривых расходования исходных веществ используется функция $y = ae^{bt^c} + d$, где a , b , c и d – подбираемые параметры, $b < 0$, $c > 1$. Расчет k производится с использованием скорости реакции в точке перегиба кинетической кривой расходования исходного реагента.

5. Впервые изучено влияние температуры и природы растворителя (6 растворителей) на константу равновесия K_{eq} и термодинамические параметры цепной обратимой реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном. Установлено, что K_{eq} и значения ΔH , ΔS и ΔG реакции существенно зависят от природы растворителя, так что замена декана на бензол вызывает рост константы равновесия при $T = 298$ К более чем на порядок: от 8.4 до 140.

6. Впервые проведено изучение кинетики цепной обратимой реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном в хлорбензоле, бензоле и декане. В каждом растворителе определены константы скорости большинства из 12 элементарных стадий.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Антонов А.В., Гадомский С.Я., Варламов В.Т. Определение энергий диссоциации связей N-H в 4-анилинодифениламинильном и O-H в 2,5-дихлор-4-гидроксибензоильном радикалах по константам равновесия цепных реакций в системах хинонимин + гидрохинон. // *Известия АН. Сер. хим.* 2006. № 10. С. 1661 – 1666.
2. Гадомский С.Я., Варламов В.Т. Влияние природы растворителя на константу равновесия цепной обратимой реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном. // *Известия АН. Сер. хим.* 2007. № 12. С. 2296-2303.
3. Варламов В.Т., Гадомский С.Я. Кинетика цепных обратимых реакций в системах «хинонимин + гидрохинон» и реакционная способность семихинонных радикалов. // *Вестник Башкирского университета.* 2009. Т. 14. №1. с. 48-53.

4. Гадомский С.Я., Варламов В.Т. Цепная обратимая реакция N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном: кинетика, механизм, константы скорости элементарных стадий. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 3. с. 368-378.
5. Гадомский С.Я., Варламов В.Т. Новый метод определения констант скорости диспропорционирования семихионных радикалов по нестационарной кинетике цепных реакций хинониминов с гидрохинонами. // Журн. Физ. Химии. 2009. Т. 83. № 10. с. 1888-1895.

Тезисы докладов:

1. Гадомский С.Я., Варламов В.Т. Влияние растворителя на константу равновесия обратимой цепной реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном. Тезисы доклада на конференции «Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты. Всероссийская конференция молодых ученых и II школа им. академика Н.М. Эмануэля. Москва, 1-3 июня 2006 г. с. 84-85.
2. Антонов А.В., С.Я. Гадомский С.Я., Варламов В.Т. Использование констант равновесия цепных обратимых реакций для определения энергии диссоциации связи О-Н в семихионных радикалах. Тезисы доклада на VII Международной Конференции «БИОАНТИОКСИДАНТ» Москва, 25 - 26 октября 2006 г. с. 28-29.
3. Гадомский С.Я., Антонов А.В., Варламов В.Т. «Влияние растворителя на константу равновесия реакции хинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном и использование энthalпии реакции для оценки энергий диссоциации НО- и НН-связей в семихионных радикалах». Тезисы доклада на XXV Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике, пансионат «Березки», Московская обл., 12-16 марта 2007 г., с. 13.
4. Gadomsky S.Ya., Varlamov V.T. «Chain reversible reactions in quinoneimine-hydroquinone systems: the influence of solvation on the thermodynamic parameters». X International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions. Suzdal, July 1-6, 2007. Book of abstracts, vol. II, p. 515 – 517.
5. Antonov A.V., Gadomsky S.Ya., Varlamov V.T. Estimation of O-H and N-H Bond Dissociation Energies in unstable Semiquinone Radicals and their Nitrogen Analogs using the Equilibrium Constants of Chain Reversible Reactions // VII Voevodsky Conference June 25-28, 2007. Chernogolovka, Russia. Books of Abstracts. p. 146.
6. Gadomsky S.Ya., Varlamov V.T. Influence of Solvents on the Equilibrium Constants of Chain Reversible Reactions in System Quinonediimine + Hydroquinone Reactions // VII Voevodsky Conference June 25-28, 2007. Chernogolovka, Russia. Books of Abstracts. p. 235.
7. Гадомский С.Я., Варламов В.Т. «Использование цепных обратимых реакций в системах хинонимин+гидрохинон для моделирования эффектов среды на реакционную способность хинонных соединений». Тезисы доклада на научной конференции «Органическая химия для медицины «Орхимед-2008»», Моск. обл., д/о «Юность», 7-11 сентября, 2008 г. с 51-52.
8. Антонов А.В., Гадомский С.Я., Варламов В.Т. «Моделирование свободно-радикальных реакций с участием хинонов цепными обратимыми реакциями в системах хинонимин+гидрохинон». Тезисы доклада на научной конференции «Органическая химия для медицины «Орхимед-2008»», Моск. обл., д/о «Юность», 7-11 сентября, 2008 г. с 15-16.
9. Гадомский С.Я., Варламов В.Т. «Особенности кинетики цепной обратимой реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном». Тезисы доклада на Всероссийской конференции молодых ученых и III школы им. академика Н.М. Эмануэля

- «Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты», Москва, 1-3 октября 2008 г. с. 164-166.
10. Гадомский С.Я., Варламов В.Т. «Периоды индукции цепной обратимой реакции хинондиимина с гидрохиноном и их зависимость от природы растворителя». Тезисы доклада на IX Международной молодежной конференции "Биохимическая физика", ИБХФ РАН-ВУЗы. Москва, 11-13 ноября 2008 г. с 27-29.
 11. Гадомский С.Я., Ерматова А.Б., Варламов В.Т. «Закономерности нестационарной кинетики цепных реакций хинонов с гидрохинонами в новом методе определения констант скорости диспропорционирования семихинонных радикалов». Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2009". Москва, МГУ им. Ломоносова, 13 - 18 апреля 2009. Электронный вариант тезисов. Секция «химия». Подсекция «Физическая химия 2».
 12. Гадомский С.Я., Варламов В.Т. «Влияние растворителя на кинетические закономерности цепной обратимой реакции хинонимина с гидрохиноном». Тезисы доклада на конференции «Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация» и XII Всероссийской научной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов «ПЕРОКСИДЫ-2009» с Молодежной научной школой. Уфа, 6-10 июля 2009 года. с. 29-31.
 13. Гадомский С.Я., Ерматова А.Б., Варламов В.Т. «Использование цепных обратимых реакций в системах хинонимин-гидрохинон для изучения реакционной способности семихинонных радикалов биоантиоксидантов хинонного типа». Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции «ХИМИЯ И МЕДИЦИНА, ОРХИМЕД-2009» с молодежной научной школой. Уфа, 1-5 июля 2009. с. 36-37.
 14. Гадомский С.Я., Варламов В.Т. «Новый метод нестационарной кинетики и его использование для определения константы скорости диспропорционирования 2,5-дихлорсемихинонных радикалов». IV Всероссийская конференция-школа Высокореакционные интермедиаы химических реакций ChemInt2009. Московская область, 12-15 октября 2009 года. с. 12.

Заказ № 132-а/05/10 Подписано в печать 21.05.2010 Тираж 120 экз. Усл. п.л. 1



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; *e-mail: info@cfr.ru*