

ПРО КОРЕЛЯЦІЮ МІЖ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ВУГЛЕВОДНІВ ПРИ ВИКОРИСТАННІ ЇХ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ОКИСНЕННЯ

Волкова Л. К.¹, Опейда Л. І.¹, Новохатько А. О.²

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
Київ, Україна

²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАН України, Львів, Україна
volkovalk@gmail.com

Для дискримінації механізмів реакцій окисників з вуглеводнями (RH), які є компонентами невідновлюваних газу та нафти, використовують кореляційний аналіз між даними щодо їхньої реактивності, та характеристиками, що визначають здатність RH до втрати електрона (потенціал іонізації I_{RH}) або H-атома (D_{C-H} , енергія гомолітичної дисоціації найслабшого зв'язку C–H у молекулі).

На рис. 1 представлено залежності між величинами I_{RH} та D_{C-H} для RH: насичених (AlkH), алканів (n -AlkH) із лінійним ланцюгом зв'язків C–C у ряді від метану CH_4 до октану n - C_8H_{16} (від n - C_4H_{10} , позначених стисло як nC_4 і т. п.), ізоалканів (i -AlkH) із розгалуженим ланцюгом C–C у ряді ізобутан i - C_4H_{10} (iC_4), i - C_5H_{12} (iC_5), i - C_6H_{14} (iC_6), 2,2,4-триметилпентан (iC_8); циклоалканів (c -AlkH), c - C_3H_{10} (cC_3), c - C_5H_{12} (cC_5), c - C_6H_{14} (cC_6) і метил- та етилзаміщених c -AlkH, cC_5Me , cC_5Et , cC_6Me , cC_6Et ; а також ароматичних (ArH), бензолу C_6H_6 і алкіл заміщених бензолу (Alk) $_n$ C_6H_{6-n} .

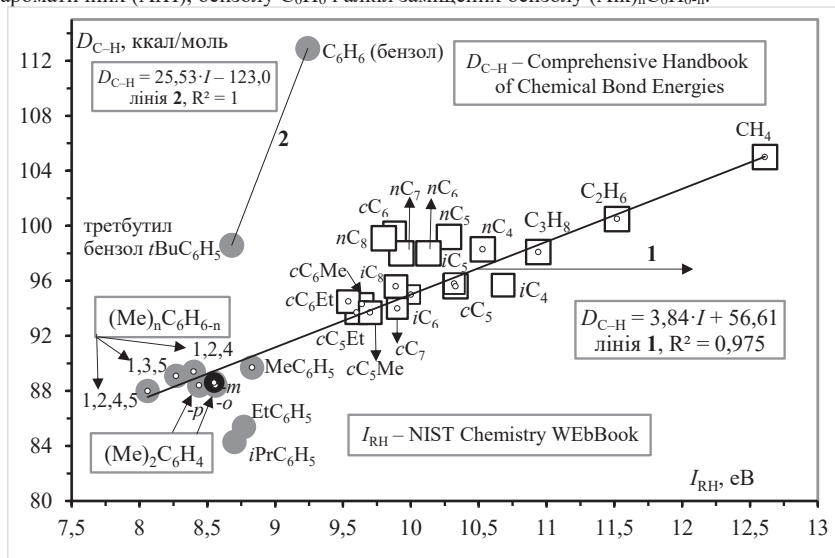


Рис. 1. Залежності між величинами D_{C-H} (ккал/моль) та I_{RH} (eV) для вуглеводнів насичених (світлі квадрати) і ароматичних (темні кола)

Найкраща лінійна кореляція, представлена прямою 1, описує ряди AlkH: C_1 , C_2 , C_3 , nC_4 , iC_5 , iC_6 , iC_8 , cC_5 , cC_7 , cC_5Me , cC_5Et , cC_6Me , cC_6Et і ArH: толуол MeC_6H_5 , o -, m -, p -ксилоли $(Me)_2C_6H_4$, 1,2,4-(Me) $_3$ C_6H_3 псевдокумол, 1,3,5-(Me) $_3$ C_6H_3 мезитилен, 1,2,4,5-(Me) $_4$ C_6H_2 дурул. Високий коефіцієнт детермінації $R^2 = 0.975$ свідчить про те, що для розрізнення механізмів необхідно залучення додаткових X_{RH} . Вище 1 знаходяться ArH з найвищими серед усіх RH чи (Alk) $_n$ C_6H_{6-n} $D_{C-H} = 113$ (C_6H_6) та 98,6 ($tBuC_6H_5$), лінія 2; AlkH з $D_{C-H} = 98$ –99,2, nC_5 , nC_6 , nC_7 , nC_8 , і 99,5 для cC_6 . Нижче за 1 – етил- та ізопропилбензоли з мінімальними $D_{C-H} = 85,4$ і 84,3 відповідно, а також iC_4 .