

ІНГІБІТОРНА ЗДАТНІСТЬ ФЕНОЛІВ

Сачанова Ю. І., Овчаренко О. О., Проскуріна В. О., Дженюк А. В.

Навчально-науковий інститут
хімічної технології та інженерії НТУ«ХПІ», г. Харків, Україна
organick@ukr.net

Схильність фенолів до окиснення дозволяє використовувати їх як акцептори окиснювальних агентів (закрема, кисню повітря) або інгібіторів окиснення нестійких речовин при зберіганні. Окиснення фенолів молекулярним киснем легко відбувається за доступу повітря (аутоокиснення). Це явище знаходить застосування при створенні методів примусового очищення фенольних стічних вод та в процесах самоочищення водоймищ. У зв'язку зі значною токсичністю гранично допустимий показник за змістом фенолів в водоймах становить – 0,001 мг/дм³.

Для універсальної кінетичної оцінки процесу аутоокиснення фенолів та розрахункового визначення їх інгібіторної здібності необхідно використовувати результати досліджень макрокінетики окиснення фенолів різної будови молекулярним киснем в водно-лужному середовищі при варіюванні температури, рН, вихідної концентрації реагенту.

Кінетична характеристика процесу визначається на підставі даних з витрати кисню і перевірки зменшення вмісту фенолу. Для кількісної оцінки взаємозв'язку реакційної здатності і структури фенолу можливе використання кореляційного рівняння Гаммета (1).

$$\lg(k/k_0) = \rho \cdot \sigma, \quad (1)$$

де k і k_0 – константи швидкості перетворення фенолу, або деякі сполуки, прийнятої за зразок;

σ – константа, що емпірично характеризує структуру сполуки;

ρ – константа чутливості, величина якої змінюється в залежності від типу реакції і зовнішніх умов. За одиницю прийнято значення для деякого еталонного процесу – дисоціації бензойної кислоти і її похідних у водному розчині.

Рівняння Гаммета дає можливість, при відомих значеннях ρ і σ наближено визначити швидкість окиснення фенолу.

Для опису реальних систем обробка експериментальних даних ведеться зазвичай з кореляцією за принципом найменших квадратів. Швидкість окиснення фенолів пов'язана з їх структурними показниками рівнянням (2):

$$\lg k = -3,55 \cdot \Sigma \sigma + 0,65, \quad (2)$$

де $\Sigma \sigma$ – сума полярних констант для даної сполуки.

У теоретичному аспекті рівняння Гаммета виражає зміну вільної енергії молекули в результаті протікання даної реакції.

При наявності декількох можливих реакційних центрів в молекулі (поліфеноли) вводиться поправка – статистичний фактор. При дотриманні цих умов коефіцієнт кореляції досягає цілком задовільної величини – 0,98. Від загальної кореляції для даної системи декілька відхиляються орто- заміщені гомологи. Однак для фенолу такої структури ефект стеричної перешкоди найчастіше не проявляється.

Таким чином, використовуючи рівняння (1) і (2) можна розрахунковим шляхом передбачити інгібіторну здатність фенолів і їх сумішей.