**Борисов, Иван Михайлович.**

## Кинетика и механизм окисления карбонилсодержащих соединений : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.04. - Уфа, 1999. - 278 с.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Борисов, Иван Михайлович

ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Методы синтеза, очистки и идентификации исходных реагентов

1.1.1. Синтез, очистка и идентификация сложных эфиров

1.1.2. Очистка кетонов, альдегидов, кислот, нитробензола, а-бромнафталина и растворителей

1.1.3. Синтез и очистка пероксидов

1.2. Экспериментальные методы исследования

1.2.1. Хроматографические методы

1.2.2. Спектральные методы

1.2.3. Полярографический анализ пероксида водорода

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ

2.1. Метод Бенсона

2.2. Методика квантово-химических расчетов

2.3. Методика расчета прочности пероксидной связи

2.4. Термодинамические параметры молекул и радикалов, моделирующих продукты межмолекулярного и внутримолекулярного продолжения цепи окисления кислородсодержащих соединений 65 2.5. Термодинамические параметры интермедиатов, моделирующих продукты присоединения радикалов к функциональной группе карбонилсодержащих соединений

ГЛАВА 3. О РОЛИ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППЫ В МЕХАНИЗМЕ ПРОДОЛЖЕНИЯ ЦЕПИ ОКИСЛЕНИЯ КАРБОНИЛСО-ДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Инициированное окисление сложных эфиров и углеводородов в присутствии нитробензола и а-бромнафталина

3.2. Совместное ингибирующее действие нитробензола и пероксида водорода на окисление триацетата этриола

3.3. Кинетика накопления гидропероксидов при автоокислении триацетата этриола в присутствии нитробензола

3.4. Инициированное окисление пропионатов многоатомных спиртов

3.5. Реакции, моделирующие отдельные стадии термоокислительной деструкции сложных эфиров

3.5.1. Кинетика газовыделения при термической и термоокислительной деструкции эфиров пировиноградной кислоты

3.5.2. Внутримолекулярная изомеризация и распад а-бензоилоксигидропероксида

3.6. Ингибирующее влияние нитробензола на окисление кетонов

3.7. Кинетические закономерности образования гидропероксидов, кислот и газообразных продуктов окисления кетонов

3.8. Кинетика и стехиометрия газовыделения при распаде гидропероксидов пропилгептилкетона

3.9. Гидропероксиды в процессе окисления парафина до синтетических жирных кислот

3.10. Газообразование при окислении парафина и при распаде гидропероксидов оксидата парафина

ГЛАВА 4. РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДОВ И РАДИКАЛОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

4Л. Продукты реакций 2-гидропероксигептана с кетонами

4.2. Кинетика жидкофазного декарбонилирования анисового альдегида в реакции с трет-бутилгидропероксидом

4.3. Реакции присоединения радикалов к фенилацетату и ацетону

4.4. Кинетические закономерности реакций нитробензола и а-бромнафталина с радикальными интермедиатами каталитического распада пероксида водорода в среде сложного эфира

ГЛАВА 5. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. Схема окисления карбонилсодержащих соединений

5.2. Реакции присоединения радикалов к функциональной группе карбонилсодержащих соединений

5.3. а-Гидропероксиды кислородсодержащих соединений и продукты присоединения гидропероксидов по С=0-связи. Расчет прочности отдельных связей 229 ЗАКЛЮЧЕНИЕ 237 ВЫВОДЫ 243 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ