

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ p -PhCH₂PhO[•] В РЕАКЦИИ p -PhC(O₂)HPhOH С p -PhCH₂PhOH И ЕЕ ВКЛАД В ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ p -PhCH₂PhOH*

Г. А. Поскрёбышев¹, А. А. Поскрёбышев²

Аннотация: С помощью современных методов молекулярного моделирования определены значения $\Delta_f H^\circ(\text{TS}, \text{MEAN}) = 45,9 \pm 3$ кДж/моль, $S^\circ(\text{TS}, \text{CORR})_{\text{IRot}} = 797,6$ Дж/(моль·К) для переходного состояния TS, образующегося в реакции p -PhC(O₂)HPhOH с p -PhCH₂PhOH (p -бензилфенолом) и ведущей к образованию p -PhC(O₂H)HPhOH (p -бензилгидропероксидфенола) и p -PhCH₂PhO[•]. Рассчитана температурная зависимость константы скорости этой реакции ($k_T = 8,2 \cdot 10^{-19} (T/298,15)^{3,49} e^{-6189/(RT)}$). Кроме того, уточнены значения $\Delta_f H^\circ(\text{TS}, \text{MEAN}) = 65,8 \pm 9$ кДж/моль и константы скорости реакции ($k_T = 2,14 \cdot 10^{-23} (T/298,15)^{4,24} e^{-23\,640/(RT)}$), ведущей к параллельному образованию PhC[•]HPhOH. Предложен упрощенный механизм образования p -PhC(O₂H)HPhOH и бимолекулярный механизм таутомеризации PhCH₂PhO[•] и PhC[•]HPhOH. На основании рассчитанных и уточненных температурных зависимостей k_T оценены наиболее благоприятные условия образования p -PhC(O₂H)HPhOH.

Ключевые слова: p -бензилфенол; цепное окисление; энтальпия образования; гидропероксид; C₁₃H₁₂O₃

DOI: 10.30826/CE25180405

EDN: YCHZXG

Литература

1. Li Y., Wu B., Wen Y., Yang H., Jin L., Hu H. In-situ catalytic upgrading of lignin pyrolysis volatiles over red mud // J. Anal. Appl. Pyrol., 2024. Vol. 181. P. 106599.
2. Poskrebyshv G. A. The values of $\Delta_f H_{298,15}^\circ$ and $S_{298,15}^\circ$ of the radicals formed by the abstraction of H atom from the p -benzylphenol and dimethyl phthalate // Int. J. Chem. Kinet., 2022. Vol. 54. No. 11. P. 619–646.
3. Поскрёбышев Г. А., Поскрёбышев А. А. Термохимические свойства p -C₆H₅C(O₂H)HC₆H₄OH и цепное окисление p -бензилфенола // Горение и взрыв, 2023. Т. 16. № 1. С. 3–14.
4. Poskrebyshv G. A. Mechanism and thermochemistry of radical driven partial chain oxidation of p -benzylphenol // ChemistrySelect, 2023. Vol. 8. e202301579.
5. Poskrebyshv G. A. The standard thermochemical properties of the p -benzylphenol and dimethyl phthalate, and their temperature dependencies // Comput. Theor. Chem., 2021. Vol. 1197. P. 113146.
6. Поскрёбышев Г. А., Поскрёбышев А. А. Температурная зависимость константы скорости образования p -PhC(O₂H)HPhOH в реакции p -PhC(O₂)HPhOH с p -PhCH₂PhOH и скорость цепного окисления p -PhCH₂PhOH // Горение и взрыв, 2023. Т. 16. № 4. С. 22–32.
7. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // Theor. Chem. Acc., 2008. Vol. 120. P. 215.
8. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys., 1993. Vol. 98. P. 5648.
9. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J. Gaussian 16w, Revision C.01. —

* Работа была выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ, регистрационный № 125012200609-2, и имела бюджетное финансирование.

¹ Институт энергетических проблем химической физики им. В. Л. Тальрозе, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, gposkr@chph.ras.ru

² МГТУ им. Н. Э. Баумана, poskr@mail.ru

- Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc., 2016.
10. *Poskrebyshv G. A.* The calibration dependencies for the determination of standard enthalpies of formation of organic peroxides // *ChemistrySelect*, 2024. Vol. 9. P. e202304994.
 11. *Poskrebyshv G. A.* The corrected values of $\Delta_r H^\circ(C_a H_b O_a, a \leq 16)$ of atomization of the aromatic compounds and their uncertainties determined using several quantum mechanical approaches // *ChemistrySelect*, 2022. Vol. 7. P. e202104502.
 12. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database — SRD 101.III.B.3.a. Precomputed scaling factors. <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejustx.asp>.
 13. *Afeefy H. Y., Liebman J. F., Stein S. E.* Neutral Thermochemical Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds. P. J. Linstrom, W. G. Mallard. — Gaithersburg, MD, USA: National Institute of Standards and Technology, 2025. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
 14. *Scott M., Walker R. W.* Addition of toluene and ethylbenzene to mixtures of H₂ and O₂ at 773 K // *Combust. Flame*, 2002. Vol. 129. P. 365–377.
 15. *Altarawneh M. K., Dlugogorski B. Z., Kennedy E. M., Mackie J.* Rate constants for reactions of ethylbenzene with hydroperoxyl radical // *Combust. Flame*, 2013. Vol. 160. P. 9–16.
 16. *Pelucchi M., Cavallotti C., Faravelli T., Klippenstein S. J.* H-abstraction reactions by OH, HO₂, O, O₂ and benzyl radical addition // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018. Vol. 20. P. 10607–10627.
 17. *Zhou L., Yu D., Wang Z., Cheng L.-J., Jin Z.-H., Weng J.-J.* A detailed kinetic study on oxidation of benzyl alcohol // *Combust. Flame*, 2019. Vol. 207. P. 10–19.
 18. *Ruscic B., Bross D. H.* Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.130 of the Thermochemical Network. — Argonne National Laboratory, 2018. ATcT.anl.gov.
 19. *Burcat A., Ruscic B.* Third Millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables. — Argonne National Laboratory, 2005. 417 p. <https://publications.anl.gov/anlpubs/2005/07/53802.pdf>.
 20. *Beste A., Buchanan A. C.* Substituent effects on the reaction rates of hydrogen abstraction in the pyrolysis of phenethyl phenyl ethers // *Energ. Fuel.*, 2010. Vol. 24. P. 2857–2867.
 21. *Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J. A., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W., Warnatz J.* Evaluated kinetic data for combustion modelling // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992. Vol. 21. P. 411–429.
 22. *Poskrebyshv G. A.* Mechanism, thermochemistry, and kinetics of formation of PhC(O)H and HOPhC(O)H during unimolecular decomposition of P-PhC(O₂)HPhOH // *J. Mol. Model.* 2024. Vol. 30. P. 246. doi: 10.1007/s00894-024-06046-4.
 23. *Yang X., Shen X., Zhao P., Law C. K.* Statistical analysis on rate parameters of the H₂–O₂ reaction system // *J. Phys. Chem. A*, 2021. Vol. 125. P. 10223–10234.
 24. *Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J. A., Murrells T., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W., Warnatz J.* Evaluated kinetic data for combustion modeling. Supplement I // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1994. Vol. 23. No. 6. P. 847–848.

Поступила в редакцию 21.10.2024

После доработки 13.08.2025

Принята к публикации 25.08.2025