

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ $p$ -PhC(O<sub>2</sub>H)NPhOH В РЕАКЦИИ $p$ -PhC(O<sub>2</sub><sup>•</sup>)NPhOH С $p$ -PhCH<sub>2</sub>PhOH И СКОРОСТЬ ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ $p$ -PhCH<sub>2</sub>PhOH\*

Г. А. Поскрёбышев<sup>1</sup>, А. А. Поскрёбышев<sup>2</sup>

**Аннотация:** С помощью современных методов молекулярного моделирования определены значения  $\Delta_f H^\circ(\text{TS1, MEAN}) = 770,7 \pm 16,8$  кДж/моль,  $S^\circ(\text{TS1, CORR})_{\text{TRot}} = 808,9$  Дж/(моль·К) для переходного состояния, образующегося в реакции  $p$ -PhC(O<sub>2</sub><sup>•</sup>)NPhOH с  $p$ -PhCH<sub>2</sub>PhOH ( $p$ -бензилфенолом) и ведущей к образованию  $p$ -PhC(O<sub>2</sub>H)NPhOH ( $p$ -бензилгидропероксидфенола). Рассчитана температурная зависимость константы скорости этой реакции ( $k_T = 1,8 \cdot 10^{-16} (T/298,15)^{4,17} e^{-35752/(RT)}$  см<sup>3</sup>/(молек·с)). На основании анализа термодинамики и констант скорости этой и схожих с ней реакций сделано предположение, что ее протекание осуществляется в две стадии: (1) перенос атома Н; (2) последующая безбарьерная структурная реорганизация радикала. Рассчитанная температурная зависимость  $k_T$  позволила также оценить возможные длины цепей и скорости реакций, а также обрисовать приемлемые температуры для получения  $p$ -бензилгидропероксидфенола.

**Ключевые слова:**  $p$ -бензилфенол; цепное окисление; энтальпия образования; гидропероксид; C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>

DOI: 10.30826/CE23160403

EDN: BBEVDN

## Литература

1. *Poskrebyshev 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.
2. *Поскрёбышев Г. А., Поскрёбышев А. А.* Термодинамические свойства  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(O<sub>2</sub>H)NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH и цепное окисление  $p$ -бензилфенола // *Горение и взрыв*, 2023. Т. 16. № 1. С. 3–14.
3. *Poskrebyshev G. A.* Mechanism and thermochemistry of radical driven partial chain oxidation of  $p$ -benzylphenol // *ChemistrySelect*, 2023. Vol. 8. Iss. 45. P. e202301579.
4. *Poskrebyshev 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.
5. *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.
6. *Becke A. D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.*, 1993. Vol. 98. P. 5648.
7. *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. D., 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., Cosmi 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 16, Revision C.01. Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc., 2016.
8. *Poskrebyshev G. A.* The calibration dependencies for the determination of standard enthalpies of formation of organic peroxides // *ChemistrySelect*, 2024 (in press).
9. *Poskrebyshev G. A.* The corrected values of  $\Delta_r H^\circ(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_d, a \leq 16)$  of atomization of the aromatic compounds and their uncertainties determined using several quantum mechanical approaches. *ChemistrySelect*,

\*Авторы выражают свою благодарность Министерству высшего образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку представленной работы.

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

<sup>2</sup>Институт энергетических проблем химической физики им. В. Л. Тальрозе, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; МГТУ им. Н. Э. Баумана, poskr@mail.ru

2022. Vol. 7. P. e202104502.
10. Precomputed scaling factors. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database — SRD 101.III.B.3.a. <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejustx.asp>.
  11. 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, 2016. <http://webbook.nist.gov>.
  12. Scott M., Walker R. W. Addition of toluene and ethylbenzene to mixtures of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> at 773 K // *Combust. Flame*, 2002. Vol. 129. P. 365–377.
  13. Pelucchi M., Cavallotti C., Faravelli T., Klippenstein S. J. H-abstraction reactions by OH, HO<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub> and benzyl radical addition // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018. Vol. 20. P. 10607–10627.
  14. 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.
  15. Ruscic B., Bross D. H. Active Thermochemical tables (ATcT) values based on ver. 1.124 of the Thermochemical Network. — Argonne National Laboratory, 2018. ATcT.anl.gov.
  16. Goos E., Burcat A., Ruscic B. Extended Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables. Update of Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables Alexander Burcat and Branko Ruscic Report ANL 05/20 and TAE 960 Technion-IIT, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division, 2005.
  17. Heimerl J. M., Coffee T. P. The unimolecular ozone decomposition reaction // *Combust. Flame*, 1979. Vol. 35. P. 117–123.
  18. CRC handbook of data on organic compounds / Eds. R. C. Weast, J. G. Grasselli. — 2nd ed. — Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Inc., 1989. Vol. 1.

Поступила в редакцию 20.11.2023