

УДК 541.127:546.173-325:546.215:547.732

**В.Л.Лобачев, Л.М.Дятленко, Е.С.Рудаков****КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ТИОФЕНА ПЕРОКСИАЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

Установлено, что окисление тиофена (Th) пероксиазотистой кислотой (HOONO), генерируемой в системе  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HNO}_2$ , протекает одновременно в растворе и в газовой фазе реактора. Из равенства газозофазных и жидкофазных констант скорости реакций тиофена с пероксиазотистой кислотой и с OH-радикалами сделан вывод, что активной частицей в реакции  $\text{Th} + \text{HOONO}$  в обеих фазах являются радикалы OH, образующиеся при гомолизе связи HO—ONO.

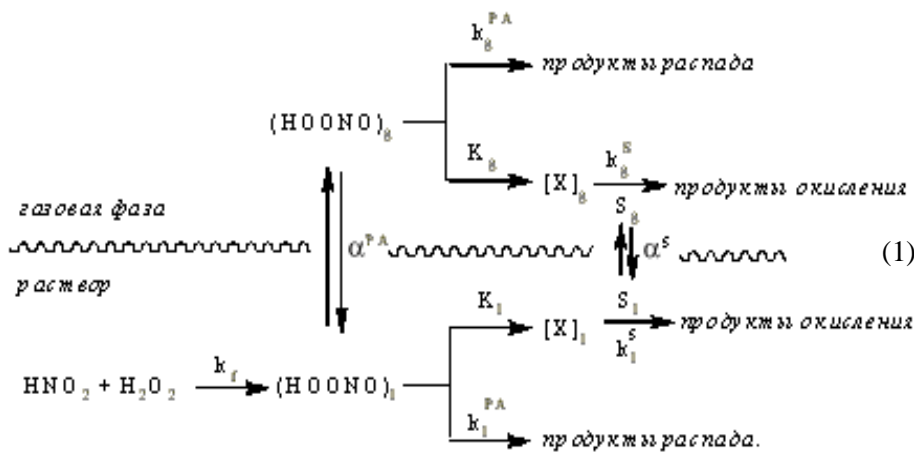
**ВВЕДЕНИЕ.** Ужесточение требований к содержанию серы в моторных топливах и жидких продуктах коксования угля требует поиска новых эффективных систем для окислительного обессеривания углеводородного сырья. Основными классами сернистых соединений, содержащихся в нефтяных фракциях, являются тиолы, диалкил- и циклоалкилсульфиды, алкиларилсульфиды, а также производные тиофена (Th) [1]. Среди разнообразных методов снижения содержания серы в моторных топливах важное место занимает окислительное обессеривание [1, 2]. Для окисления сернистых соединений углеводородных фракций наиболее широко используется 30 %-й пероксид водорода в присутствии таких катализаторов, как уксусная и муравьиная кислоты, соли кобальта, карбонат натрия, фосфорномолибденовая кислота и др. [1, 2], образующих с  $\text{H}_2\text{O}_2$  активные пероксосоединения. Основной проблемой является окисление тиофена и его производных, скорость которых с пероксидами значительно ниже, чем других органических серусодержащих соединений. Согласно [3], активность сульфидов в реакциях окисления растет с увеличением электронной плотности на атоме серы. Так, в системе  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HCOOH}$  окисляются только соединения, имеющие электронную плотность на S-атоме выше 5.793 (бензотиофен, дибензотиофены, диарил- и алкиларилсульфиды). Тиофен и его алкилпроизводные (электронная плотность от 5.696 до 5.716) в этой системе инертны.

Ранее [4] было показано, что нитрит-анионы являются по-видимому наиболее эффективными из всех известных активаторов  $\text{H}_2\text{O}_2$  в ре-

акциях окисления органических сульфидов: образующаяся в системе  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HNO}_2$  (pH 4.3) пероксиазотистая кислота HOONO (PA) в реакции с диэтилсульфидом ( $\text{Et}_2\text{S}$ ) на пять порядков активнее  $\text{H}_2\text{O}_2$  (для сравнения скорость окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  пероксомонокarbonатом ( $\text{HCO}_4^-$ ) всего в 100 раз выше, чем пероксидом водорода [5]). Являясь сильными одно- и двухэлектронными окислителями, частицы HOONO и  $\text{OONO}$  могут окислять субстраты (S) — сильные восстановители (в том числе и тиоэфиры) путем прямой атаки [6]. Более общим считают путь, включающий промежуточное образование активных OH-радикалподобных частиц, которые образуются при гомолизе связи HO—ONO. Установлено [6], что этот механизм реализуется для алканов, алкенов и алкилбензололов в водных растворах PA (pH < 7.5) и в модельной системе  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HNO}_2$ , генерирующей PA *in situ*, причем в двухфазной системе газ—водный раствор реакция протекает одновременно в газовой и жидкой фазах реактора (схема 1).

Схема (1) включает стадии образования PA в растворе ( $k_f$ ), равновесное распределение субстрата ( $\alpha^S = [\text{S}]_g/[\text{S}]_l$ ) и PA ( $\alpha^{PA} = [\text{PA}]_g/[\text{PA}]_l$ ) между газовой (g) и жидкой (l) фазами, распад PA ( $k_g^{PA}, k_l^{PA}$ ), преактивацию реагента ( $K_g, K_l$ ) с образованием активной частицы X (в случае углеводородов OH-радикала [6]) и ее взаимодействия с субстратом S ( $k_g^S, k_l^S$ ) в обеих фазах.

В настоящей работе с целью выяснения природы активной частицы и установления механизма окисления Th изучена кинетика жидкофазных и газозофазных маршрутов реакции тиофена в си-



занные с массопереносом. Результаты обрабатывали с использованием программы Origin 5,0.

Значение  $\alpha^S = [S]_g/[S]_l$  для тиофена определяли путем ГЖХ-измерений равновесных концентраций Th в газовой фазе и растворе [7].

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кинетика.** Мы нашли, что пероксид водорода ( $[H_2O_2] \leq 0.5$  моль/л) и проявляющие высокую

каталитическую эффективность в окислении диэтилсульфида системы  $H_2O_2-HCO_3^-$  [5] и  $H_2O_2-V(OH)_4^-$  [8] не активны по отношению к тиофену при  $25^\circ C$ . В то же время в растворах  $H_2O_2-HNO_2$  при концентрациях реагентов  $< 0.1$  М и рН 4.30 наблюдается быстрая убыль Th.

Кинетика убыли изученных субстратов в этой системе не следует первому порядку по субстрату даже в условиях большого избытка реагентов (рис. 1, линии 1 и 2), что связано с изменением концентрации  $HOONO$  в ходе реакции за счет ее быстрого ( $1.2 \text{ с}^{-1}$  [6]) распада, схема (1). Ранее [6] мы показали, что при  $[H^+] = \text{const}$  и  $[H_2O_2]_0 = [NO_2^-]_0 \gg [RH]$  схема (1) ведет к кинетическому уравнению:

$$(d \ln [S]_g) / d \tau = -k_\lambda [X], \quad (2)$$

где  $k_\lambda$  — измеряемая константа скорости убыли субстрата из газовой фазы при данном соотношении  $\lambda = V_g/V_l$  объемов газа и раствора в реакторе. В газовую фазу термостатируемого встряхиваемого реактора ( $V = 66.24 \text{ см}^3$ ), содержащего нитрит натрия в ацетатном буфере (рН 4.3;  $[NaOAc] = 0.1$  М;  $[HOAc] = 0.25$  М), вводили смесь паров субстрата S (или субстратов S и S' в случае конкурентных измерений) и метана (внутренний стандарт). После установления равновесного распределения углеводородов между газовой фазой и раствором в реактор вводили необходимое количество 30 %-го раствора  $H_2O_2$ . Во всех случаях концентрации  $H_2O_2$  и  $NaNO_2$  были равны между собой и намного выше концентраций субстратов ( $[S] \approx 10^{-4}$  М). Через определенные промежутки времени пробы газовой фазы ( $0.1 \text{ см}^3$ ) отбирали стеклянным шприцем через отверстие в пробке реактора, закрытое резиновой и тефлоновой прокладками, и анализировали методом ГЖХ (хроматограф ЛХМ-80, детектор пламенно-ионизационный, неподвижная фаза SE-30 на носителе Chromaton N-AW). Частота встряхивания реактора составляла  $\sim 500 \text{ мин}^{-1}$ , что позволяло исключить диффузионные осложнения, свя-

занные с массопереносом. Результаты обрабатывали с использованием программы Origin 5,0.

Значение  $\alpha^S = [S]_g/[S]_l$  для тиофена определяли путем ГЖХ-измерений равновесных концентраций Th в газовой фазе и растворе [7].

$$\ln \frac{[S]_g^0}{[S]_g} = \frac{k_f k_\lambda^S [NO_2^-]_0^2 \tau}{k_\lambda^{PA} (1 + [NO_2^-]_0 k_f \tau)}, \quad (3)$$

где  $[S]_g^0$  и  $[S]_g$  — начальная и текущая концентрации углеводорода в газовой фазе соответственно;  $k_f$  — эффективная константа скорости второго порядка образования ПА при заданном рН, а

$$k_\lambda^{PA} = (k_1^{PA} + k_g^{PA} \alpha^{PA} \lambda) / (1 + \alpha^{PA} \lambda) \quad (4)$$

$$k^S = (k_1^S + k_g^S \alpha^S \alpha^{PA} \lambda) / \{(1 + \alpha^S \lambda)(1 + \alpha^{PA} \lambda)\} \quad (5)$$

— эффективные константы скорости распада ПА и убыли субстрата при данном значении  $\lambda$  соответственно. Уравнение (3) хорошо описывает наблюдаемую кинетику убыли изученных субстратов в системе  $H_2O_2-HNO_2$  (рис. 1). В табл. 1 приведены средние значения  $k_f$  и  $k^S/k^{PA}$ , найденные из серии 3—4 измерений. Разброс

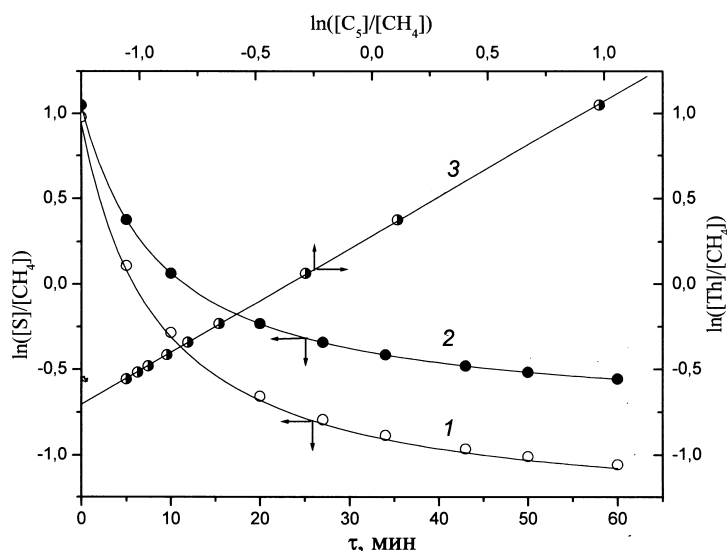


Рис. 1. Кинетические кривые убыли *n*-пентана (1) и тиофена (2) в системе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>—NaNO<sub>2</sub>/ацетатный буфер: точки — эксперимент; линии 1 и 2 — расчет по уравнению (3); линия 3 — выполнение зависимости (9) для этой пары субстратов. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = [NaNO<sub>2</sub>] = 0.08 моль/л; pH 4.30; λ = 1.07; 25 °С.

Т а б л и ц а 1

Параметры уравнения (3) и относительные константы скорости реакций тиофена и *n*-пентана в системе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>—NaNO<sub>2</sub>/ацетатный буфер при pH 4.30, 25 °С, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = [NO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.080 М

λ	<i>n</i> -Пентан (α <sup>S</sup> =49 [7])		Тиофен (α <sup>S</sup> =0.15)		k <sub>λ</sub> <sup>Th</sup> /k <sub>λ</sub> <sup>C<sub>5</sub></sup>
	k <sub>λ</sub> <sup>S</sup> /k <sub>λ</sub> <sup>PA</sup> , М <sup>-1</sup>	k <sub>f</sub> ·10 <sup>2</sup> , М <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	k <sub>λ</sub> <sup>S</sup> /k <sub>λ</sub> <sup>PA</sup> , М <sup>-1</sup>	k <sub>f</sub> ·10 <sup>2</sup> , М <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	
0.24	28	2.3	18	2.5	0.64
0.55	29	2.5	20	2.6	0.69
1.07	29	2.4	23	2.3	0.79
2.10	28	2.6	27	2.4	0.97
5.20	25	2.5	33	2.7	1.30
11.4	21	2.6	35	2.5	1.70

этих величин в параллельных опытах был меньше 10 %. Рассчитанное значение k<sub>f</sub> = (2.5 ± 0.1) · 10<sup>-2</sup> М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> не зависит от величины λ и выбранного субстрата и совпадает с величиной 2.4 · 10<sup>-2</sup> М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, найденной ранее [6].

*Жидкофазный и газофазный маршруты реак-*

*ции.* Для реакций *n*-пентана (C<sub>5</sub>) и Th с PA наблюдаются различные зависимости значений k<sup>S</sup>/k<sup>PA</sup> от λ (рис. 2, линии 1 и 2). Колоколообразная зависимость для *n*-пентана (рис. 2, линия 1) подобна найденным ранее [6] для реакций *n*-гексана, циклогексана и пропена в этой системе и количественно согласуются со схемой (1). Из выражений (4) и (5) следует отношение:

$$\frac{k_{\lambda}^S}{k_{\lambda}^{PA}} = \frac{(k_g^S \alpha^S \alpha^{PA} \lambda + k_1^S)}{(k_g^{PA} \alpha^{PA} \lambda + k_1^{PA})(1 + \alpha^S \lambda)}, \quad (6)$$

которые при определенных значениях k<sub>1</sub><sup>S</sup>, k<sub>g</sub><sup>S</sup>, k<sub>1</sub><sup>PA</sup>, k<sub>g</sub><sup>PA</sup>, α<sup>S</sup> и α<sup>PA</sup> приводит к экстремальной зависимости величины k<sub>λ</sub><sup>S</sup>/k<sub>λ</sub><sup>PA</sup> от λ\*. Было установлено [6], что вследствие низкой растворимости (высокие значения α<sup>S</sup>) для алканов и алкенов k<sub>1</sub><sup>S</sup> << k<sub>g</sub><sup>S</sup> · α<sup>S</sup> · α<sup>PA</sup> · λ, а уравнение (6) принимает линейную форму:

$$\frac{k_{\lambda}^{PA}}{k_{\lambda}^S(1 + \alpha^S \lambda)} = \frac{k_g^{PA}}{k_g^S \alpha^S} + \frac{k_1^{PA}}{k_g^S \alpha^S \alpha^{PA}} \cdot \frac{1}{\lambda}. \quad (7)$$

Уравнение (7) хорошо описывает экспериментальные данные для *n*-пентана (α<sup>S</sup>=49 [7]) в изученном диапазоне изменения λ (рис. 3, линия 1) при значениях параметров k<sub>g</sub><sup>PA</sup>/k<sub>g</sub><sup>S</sup> = (1.3 ± 0.1) · 10<sup>-3</sup> М и k<sub>1</sub><sup>PA</sup>/k<sub>g</sub><sup>S</sup> · α<sup>PA</sup> = (3.3 ± 0.1) · 10<sup>-2</sup> М. Рассчитанная отсюда величина k<sub>1</sub><sup>PA</sup>/k<sub>g</sub><sup>PA</sup> · α<sup>PA</sup> = 25 ± 3 совпадает с найденной ранее [6].

Согласно [6] для субстратов (например аренов), растворимость которых в воде значительно выше (α<sup>S</sup><1), вклады маршрутов в газе и растворе соизмеримы (k<sub>1</sub><sup>S</sup> ≈ k<sub>g</sub><sup>S</sup> · α<sup>PA</sup> · λ). Для этого случая вместо соотношения (6) получено [9] уравнение:

$$\frac{k_{\lambda}^S(1 + \alpha^S \lambda)(k_1^{PA} + k_g^{PA} \alpha^{PA} \lambda)}{k_g^{PA}} = k_1^S + k_g^S \alpha^S \alpha^{PA} \lambda. \quad (8)$$

\* При протекании реакций распада и взаимодействия HOONO с S только в растворе k<sub>g</sub><sup>PA</sup> · α<sup>PA</sup> · λ = 0, k<sub>g</sub><sup>S</sup> · α<sup>S</sup> · α<sup>PA</sup> · λ = 0 и, согласно уравнению (6), значения k<sub>λ</sub><sup>S</sup>/k<sub>λ</sub><sup>PA</sup> должны снижаться с ростом λ.

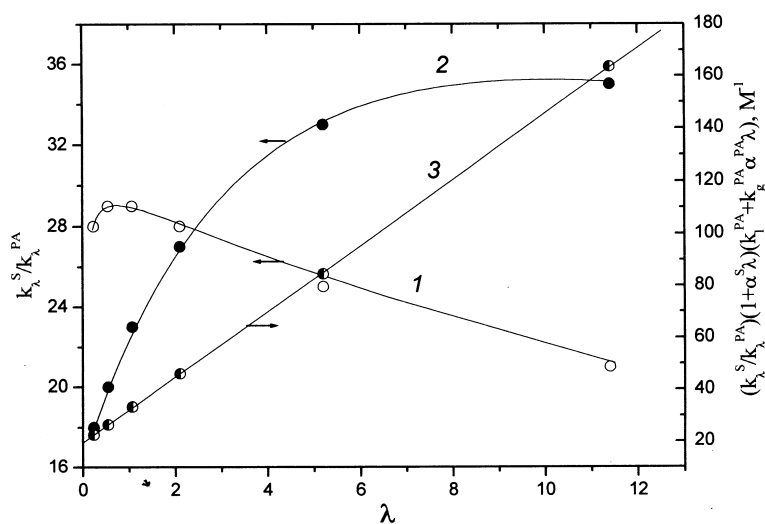


Рис. 2. Зависимости значений  $k_{\lambda}^S/k_{\lambda}^{PA}$  от соотношения объемов газа и раствора в реакторе ( $\lambda$ ) для  $C_5$  (линия 1) и Th (линия 2), линия 3 — иллюстрация выполнения уравнения (8) для окисления тиофена; условия см. в табл. 1.

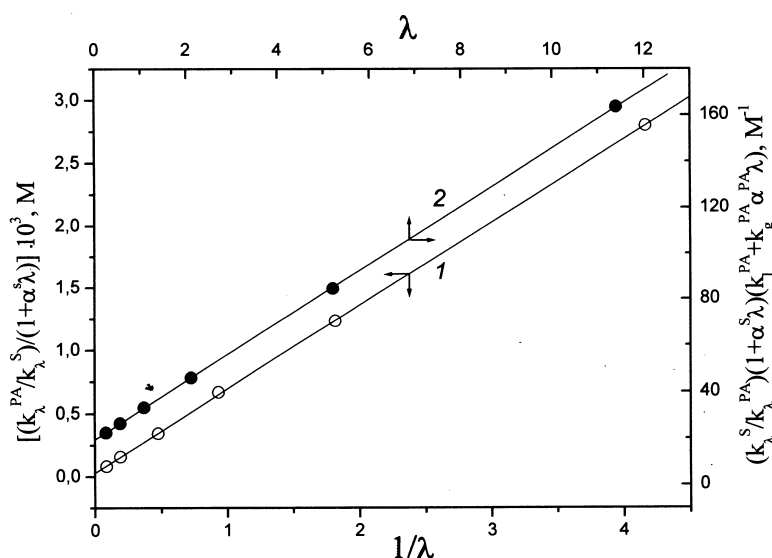


Рис. 3. Иллюстрация выполнения зависимости (7) для  $C_5$  — линия 1 и зависимости (11) для пары субстратов Th/ $C_5$  — линия 2; условия см. в табл. 1.

Мы нашли, что для тиофена ( $\alpha^S=0.15$ ) уравнение (8) выполняется (рис. 2, линия 3) при использовании величины  $k_1^{PA}/k_g^{PA}\alpha^{PA}$ , найденной из данных для  $C_5$ , и значения  $k_1^{PA}=1.2\text{ c}^{-1}$  [6] при pH 4.30 и 25 °C. Рассчитанные значения  $k_1^S$  и  $k_g^S\alpha^{PA}$  равны  $20\pm 1$  и  $87\pm 5\text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  соответственно.

О природе активной частицы в реакции с тиофеном. Ранее [6] было показано, что актив-

ной частицей в реакциях алканов, алкенов и алкилбенолов с ПА в газе и растворе являются гидроксильные радикалы,  $X = \bullet\text{OH}$  в схеме (1). В настоящей работе получены и приведены следующие доказательства того, что ОН-радикалы являются непосредственными реагентами и в реакции с Th.

1. Сходство субстратных селективностей (отношений  $k_g^{\text{Th}}/k_g^{C_5}$ ) газофазных реакций тиофена с пероксиазотистой кислотой и ОН-радикалами. Рассчитанное с использованием значений  $k_1^{PA}/k_g^S\alpha^{PA} = (3.3\pm 0.1)\cdot 10^{-2}\text{ M}$  для *n*-пентана,  $k_g^S\alpha^{PA} = 87\pm 5\text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  для тиофена и  $k_1^{PA} = 1.2\text{ c}^{-1}$  [6] отношение  $(k_g^{\text{Th}}/k_g^{C_5})_{\text{HOONO}} = 2.4\pm 0.2$  близко к соответствующему значению для газофазных реакций этих субстратов с ОН-радикалами (табл. 2).

Величина  $(k_g^{\text{Th}}/k_g^{C_5})_{\text{HOONO}}$  была также рассчитана по данным конкурентных измерений. При конкурентном окислении двух субстратов из уравнений (2) для  $S'$  и  $S''$  следует зависимость

$$\ln[S']_g = (k'_\lambda/k''_\lambda)\ln[S'']_g, \quad (9)$$

которая выполняется в изученной области убыли субстратов (рис. 1, линия 3). При одновременном протекании реакций в двух фазах относительные жидкофазные  $(k'_\lambda/k''_\lambda)$  и газофазные  $(k'_g/k''_g)$  константы скорости связаны с измеряемыми величинами  $k'_\lambda/k''_\lambda$  соотношением [14]:

$$\frac{k'_\lambda}{k''_\lambda} = \frac{(k'_g\alpha'\alpha^{PA}\lambda + k'_\lambda)(1 + \alpha'\lambda)}{(k''_g\alpha''\alpha^{PA}\lambda + k''_\lambda)(1 + \alpha''\lambda)}. \quad (10)$$

Для пар субстратов, когда S является алканом, то есть  $k_1'' \ll k_g^{PA}$ , уравнение (10) можно преобразовать в линейную зависимость:

$$\frac{k'_\lambda(1 + \alpha'\lambda)}{k''_\lambda(1 + \alpha''\lambda)} = \frac{k'_g\alpha'}{k''_g\alpha''} +$$

Т а б л и ц а 2

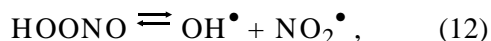
Константы скорости реакций тиофена с пероксиазотистой кислотой и ОН-радикалами в газе и воде, 25 °С

Параметр	HOONO	•ОН
$k_g \cdot 10^{-10}, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	0.2–4	0.6–3 [10–12]
$k_1 \cdot 10^{-9}, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$1 \pm 0.8$	3–8 [15]
$k_g^{\text{Th}}/k_g^{\text{C}_5}$	$2.4 \pm 0.2$	2.5–2.7 [10–13]

$$+ \frac{k'_1}{k_g \alpha'' \alpha^{\text{PA}}} \cdot \frac{1}{\lambda}, \quad (11)$$

из которой по данным, приведенным в табл. 1, найдено (рис. 3, линия 2) отношение  $(k_g^{\text{Th}}/k_g^{\text{C}_5})_{\text{HOONO}} = 2.3 \pm 0.1$ .

2. Близость констант скорости взаимодействия Th с пероксиазотистой кислотой и ОН-радикалами в газовой фазе. Согласно схеме (1) в двух фазах протекают реакции:



Параллельно гомолизу пероксиазотистой кислоты протекает ее изомеризация [6]:



Равновесие (12) в обеих фазах практически полностью сдвинуто влево —  $K_{12(\text{г})} = (0.01–1) \cdot 10^{-12}$  и  $K_{12(\text{г})} = (0.3–6) \cdot 10^{-6} \text{ M}$  [6]. С учетом этого эффективная константа скорости второго порядка окисления S в газе по уравнению (13) равна [6, 9]:

$$k_g^{\text{S}} = k_{12} k_{13} / (k_{12} + k_{14}). \quad (15)$$

С использованием рассчитанных в работах [6, 9] величин  $k_{12(\text{г})} = (0.1–2.4) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{12(\text{г})} + k_{14(\text{г})} = (0.2–1) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ ,  $\alpha^{\text{PA}} = (0.4–2) \cdot 10^{-6}$  и найденного в настоящей работе значения  $k_g^{\text{S}} \alpha^{\text{PA}} = 87 \pm 5 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  по уравнению (15) мы оценили для тиофена значение константы скорости  $k_{13(\text{г})} = (0.2–4) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ . Близость этой величины к константе скорости взаимодействия Th с ОН-радикалами (табл. 2) служит дополнительным аргументом в пользу того, что в газовой фазе реакции Th + HOONO активной частицей является гидроксильный радикал.

3. Близость констант скорости взаимодействия Th с PA и ОН-радикалами в растворе. Па-

раллельно реакции (13) в растворе протекает взаимодействие ОН-радикалов с компонентами ацетатного буфера [9]:



Эти реакции не должны сказываться на значениях  $k_1^{\text{PA}}$ ,  $k_g^{\text{PA}}$  и  $k_g^{\text{S}}$ , поскольку равновесие (12) практически полностью сдвинуто влево, однако при условии  $[\text{AcO}^-] + [\text{AcOH}] \gg [\text{S}]$  снижают скорость окисления S:

$$k_1^{\text{S}} = k_{12} k_{13} / (k_{12} + k_{14} + k_{16} + k_{17}). \quad (18)$$

Для изученных условий (ацетатный буфер,  $[\text{AcO}^-] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{AcOH}] = 0.25 \text{ M}$ , pH 4.30 и  $[\text{Th}] < 10^{-4}$ ) с использованием полученного значения  $k_1^{\text{S}} = 20 \pm 1 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ , а также  $k_{12(\text{л})} = 0.34 \pm 0.08 \text{ c}^{-1}$ ,  $(k_{12} + k_{14})_{(\text{л})} = 1.2 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{16} = (8.3 \pm 1.9) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  и  $k_{17} = (1.9 \pm 0.4) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  [6, 9] по уравнению (18) рассчитана константа скорости  $k_{13(\text{л})} = (1 \pm 0.8) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$  жидкофазной реакции тиофена с HOONO, которая близка к константе скорости взаимодействия тиофена с ОН-радикалами в воде (табл. 2).

**ВЫВОДЫ.** Полученные данные служат еще одним подтверждением вывода [6] о том, что многообразие путей и механизмов реакций пероксинитрита во многом определяется свойствами самих субстратов. Для высокорекреационных S (например,  $\text{Et}_2\text{S}$  [4]), для которых скорость взаимодействия с HOONO выше, чем скорость его распада, активными частицами выступают сама пероксиазотистая кислота или ее анион. В случае малоактивных субстратов (углеводороды [6, 9, 14], тиофен) реализуются радикальные механизмы с участием •ОН-радикалов.

**РЕЗЮМЕ.** Встановлено, що окиснення тиофену (Th) пероксиазотистою кислотою (HOONO), що генерується у системі  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HNO}_2$ , одночасно перебігає у розчині та газовій фазі реактора. Из рівності газофазних й рідкофазних констант швидкості реакцій тиофену з пероксиазотистою кислотою та ОН-радикалами зроблено висновок, що активними частинками у реакції Th + HOONO в обох фазах є радикали ОН, що утворюються при гомолізі зв'язку HO—ONO.

**SUMMARY.** It is established that the oxidation of thiophene (Th) by peroxynitrous acid (HOONO) gene-

rated in the  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HNO}_2$  system simultaneously proceeds in both the gas and the liquid phases of the reaction vessel. The equality of gas phase as well as liquid phase rate constants for thiophene reactions with peroxyxynitrous acid and OH-radicals allowed to conclude that the active species in the reactions of Th + HOONO in both phases are OH-radicals forming due to HO—ONO bond homolysis.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов А.В., Тараканова А.В. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И.Менделеева). - 2008. -**LI**, № 4. -С. 32—40.
2. Zhao D., Ren H., Wang J. et al. // Energy Fuels. -2007. -**21**, № 5. -P. 2543—2547.
3. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N. et al. // Ibid. -2000. -**14**, № 6. -P. 1232—1239.
4. Лобачев В.Л., Зимцева Г.П., Рудаков Е.С. // Теорет. и эксперимент. химия. -2005. -**41**, № 5.- С. 290—295.
5. Лобачев В.Л., Савелова В.А., Прокопьева Т.М. // Там же. -2004. -**40**, № 3. -С. 157—161.
6. Лобачев В.Л., Рудаков Е.С. // Успехи химии -2006. -**75**, № 5. -С. 422—444.
7. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. -Киев: Наук. думка, 1985.
8. Лобачев В.Л., Зимцева Г.П., Матвиенко Я.В., Рудаков Е.С. // Теорет. и эксперимент. химия. -2007. -**43**, № 1. -С. 38—42.
9. Лобачев В.Л., Клугер С.Л., Рудаков Е.С. // Там же. -2007. -**40**, № 1. -С. 23—28.
10. Atkinson R., Aschmann S.M., Carter W.P.L. // Inter. J. Chem. Kinet. -1983. -**18**, № 1. -P. 51—61.
11. Wallington T. J. // Ibid. -1986. -**18**, № 4. -P. 487—496.
12. Atkinson R. // Atmos. Chem. Phys. -2003. -**3**. -P. 2233—3207.
13. Rudakov E.S., Lobachev V.L., Geletii Yu.V. // Chem. Res. Toxicol. -2001. -**14**, № 9. -P. 1232—1238.
14. Macleod H., Jourdain J.L., Le Bras G. // Chem. Phys. Lett. -1983 - **98**, № 4. -P. 381—385.
15. Saunders B.B., Kaufman P.C., Matheson M.S. // J. Phys. Chem. -1978. -**82**, № 2. -P. 142—150.

Институт физико-органической химии и углехимии  
им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 16.01.2013