

## Определение констант скорости диспропорционирования 2,5-дихлорсемихиноновых радикалов по закономерностям нестационарной кинетики цепных реакций

© Гадомский Святослав Ярославович и Варламов Владимир Трофимович\*<sup>†</sup>

*Институт проблем химической физики. Российская академия наук.*

*просп. Акад. Семенова, 1. г. Черноголовка, 142432. Московская обл. Россия. E-mail: varlamov@icp.ac.ru*

\*Ведущий направление; <sup>†</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** *цепные обратимые реакции, метод нестационарной кинетики, диспропорционирование семихиноновых радикалов, хинонимин, гидрохинон.*

### Аннотация

Разработаны два варианта нового метода определения констант скорости реакции диспропорционирования семихиноновых радикалов  $k_6$  по закономерностям цепных реакций хинониминов с гидрохинонами в нестационарном режиме. Нестационарный режим обеспечивается предварительно накопленными до начала реакции семихиноновыми радикалами или радикалами инициатора в концентрациях, превышающих стационарную концентрацию семихиноновых радикалов во время цепной реакции. Варианты метода отличаются друг от друга разной природой и концентрацией радикалов, накопленных в системе перед началом реакции, что обеспечивается разным порядком смешения реагентов и инициатора. В первом варианте перед реакцией готовится раствор гидрохинона с инициатором (накапливаются семихиноновые радикалы), к которому добавляют хинондиимин (старт реакции). Во втором варианте готовят раствор хинондиимина с инициатором (накапливаются радикалы инициатора), к которому добавляется гидрохинон (старт реакции). Для определения  $k_6$  используется зависимость степени снижения концентрации хинонимина за определенное короткое время (~20 с) после начала реакции от скорости инициирования. С использованием разработанного метода впервые определена константа скорости реакции диспропорционирования 2,5-дихлорсемихиноновых радикалов в слабополярном хлорбензоле ( $k_6 = (3.0 \pm 0.5) \times 10^6$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, может реализовываться только один вариант метода), неполярном бензоле ( $k_6 = (5.0 \pm 2.2) \times 10^6$  (первый вариант) и  $(7.3 \pm 3.7) \times 10^6$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> (второй вариант) и декане ( $k_6: (1.1 \pm 0.4) \times 10^8$  (первый вариант) и  $(0.8 \pm 0.1) \times 10^8$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> (второй вариант)).