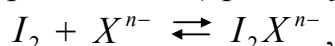


## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Многие химические реакции протекают с очень большими скоростями. Цепные реакции осложнены параллельно протекающими стадиями, а быстрые последовательные реакции содержат стадии, скорость которых лимитирована диффузией реагентов в среде. Всё это приводит к большим затруднениям при изучении таких реакций; по этой причине лишь для ограниченного их круга надёжно установлены механизмы. Например, реакция Кучерова, реакция Зинина, реакция Арбузова, реакция Дильса-Альдера и др.

Известно большое количество реакций молекулярного йода с нуклеофильными агентами (например, анионами) реализующихся по общей схеме:



где  $X^{n-}$  анион. Так для реакции между молекулярным йодом и ионом тиосульфата в водной среде был установлен механизм, состоящий из трёх основных последовательных стадий, первой из которых является образование аддукта йода с тиосульфатом. Эта стадия чрезвычайно быстрая (диффузно-лимитируемая, константа скорости реакции второго порядка  $\sim 10^9$ ). Основная сложность исследования этой реакции состояла в установлении структуры интермедиатов и их устойчивости. В реакционной смеси это не всегда удаётся сделать однозначно при помощи спектральных методов. Как правило, структуру интермедиатов в таких случаях определяют косвенно, по кинетическим особенностям реакции. Так  $I_2OH^-$  неоднократно ошибочно идентифицировали различными полосами поглощения в ИК спектре, предполагая его высокую устойчивость. Лишь недавно кинетически была установлена его малая устойчивость.

Для изучения быстрых реакций необходимо использовать как обычные методы уменьшения скорости реакции (понижение температуры, уменьшение концентрации реагирующих веществ), так и специальные аппаратные методы: релаксационные, струевые и т.д. Круг таких методов ограничен, а их применение сопряжено с применением сложной дорогостоящей аппаратуры и оборудования. Поэтому разработка новых методов исследования быстрых реакций является актуальной задачей.

Предлагаемый в данной работе метод замедления быстрых реакций путём их переноса в систему из двух несмешивающихся жидкостей представляет также интерес с точки зрения моделирования транспорта веществ через межфазные границы в промышленности (абсорберы, экстракторы и т.п.) и живых организмах. Изучение механизма реакций, происходящих вблизи границ раздела фаз, является также одной из актуальных на сегодняшний день проблем в химии.

**Цель работы.** Установление кинетических закономерностей на примере быстрых модельных окислительно-восстановительных реакций на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, обеспечивающих существенное замедление наблюдаемых скоростей реакций. Для достижения указанной цели

решались следующие задачи:

- установление закономерностей кинетики быстрых неорганических реакций на границе раздела двух несмешивающихся (водно-органических) фаз на примере окисления йодом сульфит- и тиосульфат-анионов;
- разработка и апробация микроскопических подходов к интерпретации экспериментальных данных.

**Научная новизна.** Впервые система двух несмешивающихся жидкостей применяется как способ замедления наблюдаемой скорости быстрых гомогенных реакций. Полученный при изучении реакции окисления тиосульфат-иона молекулярным йодом, коэффициент замедления на качественном уровне позволяет прогнозировать константы скоростей начальных стадий для других быстрых реакций.

Сочетание теории переноса заряда в полярных средах с стохастическим подходом, подкреплённое модельными квантово-химическими расчетами, позволило прояснить механизм взаимодействия молекулярного йода с ионом тиосульфата на межфазной границе вода/алкан.

Впервые квантово-химически изучен механизм реакции между йодом и тиосульфатом в водной среде. Полученные результаты подтверждают предполагавшийся ранее на основе экспериментальных данных механизм реакции.

Предложена адекватная модель оценки энергии активации молекулярного транспорта через границу раздела жидкость/жидкость.

**Практическая значимость.** Метод замедления скоростей быстрых реакций в растворах путём их переноса в систему двух несмешивающихся жидкостей прост в реализации и может быть доступным широкому кругу исследователей. Его применение эффективно при изучении механизмов химических реакций. Разработанные в ходе данной работы теоретические подходы для изучения закономерностей и направления химических реакций в системе двух несмешивающихся жидкостей могут применяться при изучении механизмов реальных химических процессов, таких как массоперенос, сопряжённый с химической реакцией (промышленные процессы) и транспорт веществ через мембраны.

#### **На защиту выносятся:**

1. Метод замедления кинетики быстрых реакций в растворах, путём их переноса в систему двух несмешивающихся жидкостей.
2. Метод вычисления истинных констант скоростей первого элементарного акта реакции, из наблюдаемых констант скоростей реакции в системе двух несмешивающихся жидкостей через калибровочный коэффициент.
3. Экспериментальные закономерности кинетики реакций молекулярного йода с тиосульфат-, сульфит-, гидроксил- и йодид-анионами в системе вода/алкан.
4. Результаты теоретического прогнозирования электронного переноса в рамках теории Маркуса между молекулярным йодом и ионом тиосуль-