

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **66, №3, 2013** Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ЦЕННОСТЬ – СИСТЕМНОЕ ПОНЯТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Л. А. ТАВАДЯН и Г. А. МАРТОЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П.Севака, 5/2
Факс: (374-10)297309 E-mail: tavadyan@ichph.sci.am

Поступило 30 VII 2013

Представляется новый ценностный метод численного кинетического исследования механизмов сложных (многостадийных) реакций. Данный подход основывается на гамильтоновой систематизации кинетических моделей сложных химических превращений. Физико-химическое, кинетическое осмысление переменных, вытекающих из гамильтонового формализма, позволило прийти к новым системным понятиям химической кинетики, таких, как ценностные вклады химических компонентов и отдельных стадий, характеризующих их системную кинетическую значимость в многостадийной реакции.

На конкретных примерах, используя ценностный метод, обсуждаются вопросы ранжировки отдельных стадий и компонентов механизма сложной реакции по их значимости согласно выбранной целевой характеристики реакции, сокращения избыточных механизмов реакций, реакционной способности и численного выявления и исследования критических состояний реакций.

Рис. 7, табл. 1, библиографических ссылок 53.

В то время как в химической науке поставленные задачи становятся все более сложными, компьютер превращается в один из наиболее важных и универсальных средств исследования, доступных химику. В химической кинетике этот вопрос особенно важен, поскольку решаемые задачи, включая задачи практического приложения, требуют использования, как правило, намного более сложных кинетических моделей реакций. Под кинетической моделью сложной (многостадийной) химической реакции чаще всего понимается последовательность отдельных (одностадийных) химических реакций, из которых она сла

гается, с соответствующими исходными данными и количественными параметрами – значениями констант скоростей отдельных стадий.

Одним из ключевых этапов кинетического исследования сложной химической реакции является анализ кинетической модели, ее сопоставление с экспериментальными результатами, прогнозирование поведения реакционной системы в тех или иных условиях и т.д.

Для сложных механизмов реакции исследователи неизбежно прибегают к вычислительным методам, реализуемым с помощью компьютеров, являющимися перспективной и быстроразвивающейся областью химической кинетики [1-6] . При осуществлении численных расчетов эффективным фактором является численное выявление кинетической значимости химических компонентов и отдельных химических стадий сложного химического превращения. Именно на этом базируются подходы химически осмысленного управления реакциями.

Имеющиеся численные методы анализа реакционных механизмов детально освещены в литературе. Наиболее широко используются методы анализа чувствительностей и удельных скоростей отдельных химических стадий механизма реакции [3-12] .

Нами в дополнение к традиционным численным методам исследования механизмов реакций предложен *гамильтоновы́й подход*, который представляется как новая вычислительная химическая кинетика (*ценностный метод*).

При разработке данного метода мы опирались на некий философский вывод, а именно, различные формы движения материи, включая химическое превращение, с наиболее общих позиций должны характеризоваться аналогичными понятиями. В соответствии с этим замыслом была использована гамильтонова систематизация кинетических моделей сложных химических реакций по аналогии с классическим – каноническим описанием динамических систем [13,18] . Одновременно физико-химическое, кинетическое осмысление неизбежно возникающих при этом сопряженных друг с другом переменных двух типов позволило прийти к новым системным понятиям в химической кинетике, таким, как ценностные вклады компонентов и отдельных стадий, характеризующих их кинетическую значимость в многостадийном химическом процессе. Объективность существования системных ценностных кинетических величин обусловлена также тем, что механизм сложной реакции рассматривается как реакционная система из взаимодействующих (реагирующих) друг с другом химических компонентов [15] .

Подчеркнем, что ценностные величины позволяют универсальным (вне зависимости от степени сложности – многостадийности химической реакции) образом численно описывать такие важные характеристики сложной реакции, как кинетические значимости ее компонентов и отдельных стадий.

Гамильтонова формализация химических реакционных систем нацелена на решение следующих важных задач [6,16-27] :

- численное выявление кинетики системных значимостей компонентов и отдельных стадий реакционного механизма сложной реакции;
- сокращение (упрощение) кинетических моделей реакций;
- выявление и анализ критических состояний реакционных систем;
- решение задачи реакционной способности реагентов в ряду однотипных соединений на основе кинетической модели сложной реакции;
- прогноз поведения реакции и ее химически осмысленное управление.

Ниже приводятся теоретические предпосылки и некоторые примеры приложения ценностного подхода для решения вышеотмеченных задач.

Теоретические предпосылки.

Ценностные величины. Ценность отдельной химической стадии (G_j) и компонента реакции ψ_i определяется как отношение отклика выбранной характерной динамической величины реакционной системы $(F(t))$ в некий момент времени t на малое возмущение скорости отдельной стадии $j(r_j)$ и скорости накопления компонента $i(f_i)$ в начальный момент времени t_0 , соответственно.

$$G_j(t) = \frac{\partial F[r_j(t), \dots, r_n(t)]}{\partial r_j} \Big|_{r_j=r_j(t_0)} \quad (\text{ценность стадии}) \quad (1)$$

$$\psi_i(t) = \frac{\partial F[f_1(t), \dots, f_n(t)]}{\partial f_i} \Big|_{f_i=f_i(t_0)} \quad (\text{ценность компонента})$$

$F(t)$ – целевой динамический параметр (скорость отдельной стадии, скорость изменения концентраций компонентов реакции, мгновенная селективность и пр.), интегральное поведение во времени которого задает выбранную выходную характеристику реакции, например, концентрацию компонентов, выход продуктов, критичность реакционной системы и т.д.

Величины ценности компонентов и ценности стадий строго взаимосвязаны посредством химических уравнений отдельных стадий, представляющихся в виде

$$\sum_j a_{ji} L_{jl} = \sum_j a_{jp} P_{jp}$$

Ценность j -ой отдельной стадии равна разности ценностей компонентов, образующихся и участвующих в качестве реагентов в этой стадии с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$G_j(t) = \sum_p \alpha_{jp} \psi_{jp}(t) - \sum_l \alpha_{jl} \psi_{jl}(t), \quad (2)$$

где a_{jp}, a_{jl} – стехиометрические коэффициенты j -ой стадии; p и l – индексы, относящиеся соответственно к продуктам и исходным веществам j -ой стадии; L_{jl} и P_{jp} – исходные реагенты и конечные продукты j -ой стадии, соответственно.

Определяются также ценностные вклады отдельных стадий $h_j(t)$ и компонентов $b_i(t)$, где учитывается одновременно и скоростной фактор:

$$h_j(t) = G_j(t) \cdot r_j(t), \quad j = 1, 2, \dots, n, \quad (3)$$

$$b_i(t) = \psi_i(t) \cdot f_i(t), \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

Расчет ценностных величин. При расчете ценностных величин использована методика их определения путем нахождения сопряженных функций с использованием классического гамильтонового формализма.

Кинетика изменений концентраций и ценностей компонентов рассчитывается решением одновременно системы кинетических уравнений и системы дифференциальных уравнений для функций $\psi_i(t)$ (ценностей компонентов). Функции $\psi_i(t)$ сопряжены концентрациям компонентов $c_i(t)$ в системе гамильтониана H .

$$\begin{cases} dc_i / dt = f_i(\mathbf{k}, \mathbf{c}) = \frac{\partial H}{\partial \psi_i} & (\text{кинетические уравнения}) \\ d\psi_i / dt = -\frac{\partial H}{\partial c_i} & (\text{сопряженные уравнения}) \\ H = -F + \sum_i^m \psi_i f_i, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad c_i(0) = c_i^0, \quad \psi_i(0) = \psi_i^0 \end{cases} \quad (4)$$

F – целевая величина, представляющая собой линейную комбинацию скоростей накопления компонентов f_i , выделенных согласно цели; $\mathbf{k}, \mathbf{c}$ – векторы констант скоростей и концентраций компонентов. Далее из определенных значений $\psi_i(t)$, согласно уравнениям (2) и (3), определяются кинетические траектории

ценностей отдельных стадий $G_j(t)$, ценностных вкладов отдельных стадий $h_j(t)$ и химических компонентов $b_i(t)$.

Неэмпирическое выявление молекулярной структуры эффективного стимулятора и ингибитора реакции из ряда однотипных соединений. Фундаментальным вопросом теоретической химии является установление связи между строением реагирующих частиц и их реакционной способностью [6,22,24] . Чаще всего вопросы реакционной способности обсуждаются в связи с элементарными реакциями. В этом случае мерой реакционной способности служит константа скорости и/или сечение реакции.

Между тем, в случае многостадийных химических реакций задача определения реакционной способности реагентов существенно затрудняется следующим обстоятельством: сведения о связи величин констант скоростей отдельных стадий в зависимости от молекулярного строения их участников «завуалированы» взаимосвязанной концентрационной динамикой компонентов реакционной системы, как это представлено на рис. 1.



Рис. 1. Формализованная запись влияния индексов реакционной способности компонентов на выходные характеристики сложной химической реакции.

Тем не менее, в рамках гамильтоновой вычислительной кинетики возможно выявление молекулярной структуры эффективного стимулятора и ингибитора реакции. Данная задача сводится к задаче оптимального управления. *Принципиальным в данном подходе представляется то, что в качестве управляющих параметров химической реакционной системы выступают реакционные количественные характеристики молекулярной структуры компонентов.*

Гамильтонова систематизация кинетических моделей сложных химических реакций, лежащая в основе ценностного метода, позволяет также решать задачи оптимального управления на основе вариационного исчисления, используя принцип максимума Понтрягина [28,29] . Это и позволяет в данном случае решать задачу подбора эффективных стимулятора и ингибитора реакции, согласно ее кинетической модели.

Численное решение задачи подбора эффективного стимулятора и ингибитора реакции включает следующие этапы.

1. Записывается условие эффективности стимулятора или ингибитора реакции

$$I(t) = \Delta[\text{RH}]_t = - \int_0^t r_{\text{RH}}(t) dt \rightarrow \text{extremum}$$

$$r_{\text{RH}} = d[\text{RH}] / dt$$
(5)

Условие (5) соответствует минимальному или максимальному превращению исходного субстрата ($\Delta[\text{RH}]_t$) в произвольный момент времени t .

2. Константы скорости отдельных стадий с участием стимулятора или ингибитора, а также промежуточных продуктов их превращения представляются в виде функциональной зависимости от реакционных параметров молекулярной структуры ($\mathbf{D}$) исходной формы:

$$k_i = \varphi_i(\mathbf{D}) \quad i = 1, 2, \dots, r$$
(6)

В этом случае реакционные характеристики исходного реагента и его интермедиатов системно согласованы.

3. Реакционные индексы молекул стимулятора или ингибитора реакции рассматриваются в качестве управляющих параметров. Эта процедура с учетом условия экстремальности (5), согласно принципу максимума Понтрягина, сводится к записи следующего условия для гамильтониана:

$$\sup H(\mathbf{D}) = 0$$
(7)

Решение системы уравнений (4) с соблюдением данного условия экстремальности (7) позволяет найти набор значений (вектор) параметров реакционной способности $\mathbf{D}^*$, согласно принципу максимума [28] для оптимального – эффективного стимулятора, и/или ингибитора реакции. При этом значение $\mathbf{D}^*$ выбирается из следующих значений $\mathbf{D}$: $\mathbf{D}_{\min}$, $\mathbf{D}_{\max}$ и $\mathbf{D}_{\text{кл}}$, соответствующее условию $\partial H / \partial D_i = 0$. Очевидно, что при этом учитывается условие $\mathbf{D}(t) = \text{const}$. Необходимо отметить, что величина F в гамильтониане, согласно условию (5), равна r_{RH} .

Заключительным этапом расчетов является «расшифровка» молекулярной структуры эффективного стимулятора или ингибитора по вычисленному значению $\mathbf{D}^*$.

Ценностный метод выявления и анализ критических условий реакций согласно их кинетическим моделям. Отличительной чертой разветвленных цепных реакций, создание основных теоретических положений которых принадлежит Н.Н. Семенову, является наличие *критических (предельных) явлений*: качеств

венный переход из медленного режима реакции в интенсивный – автоускоренный при незначительных изменениях исходных условий и параметров реакции [15] . Сейчас общепризнанным считается, что критические состояния свойственны в целом нелинейным системам, включая процессы химической самоорганизации [30-33] .

Для сложных механизмов реакций, включающих большое число отдельных стадий, представляется актуальной разработка универсальных численных методов выявления и анализа критических условий реакций.

В рамках ценностного подхода [6,23,26,27] критическое состояние реакции рассматривается как эволюционное состояние реакционной системы. Поэтому нам представлялось целесообразным для численного выявления критических состояний реакций использование вариационного исчисления, которое в рамках гамильтонового формализма реализовано в описанном выше принципе максимума Понтрягина [28] .

Для численного решения поставленной задачи определяется *критерий критического состояния реакционной системы*. В качестве критерия *критического состояния реакционной системы предложено ее экстремальное поведение относительно кинетических параметров или исходных условий*. Этот критерий эквивалентен условию

$$I(t) = \sum_{i=1}^m c_i = \int_0^t \sum_{i=1}^m f_i dt \rightarrow \text{extremum} . \quad (8)$$

Для решения поставленной задачи в гамильтониане выделяются исходные параметры Φ , посредством которых проводится поиск критических состояний сложных реакций. В качестве таких параметров могут выступать исходные – давление, температура, начальные концентрации компонентов и т.д. Тогда гамильтониан реакционной системы записывается в следующем виде:

$$H = \psi_0 f_0 + \sum_{i=1}^m \psi_i f_i(c, k, \Phi) \quad (9)$$

$$f_0 = d \sum_i c_i / dt \text{ или } d \sum_i c_i^{\text{акт}} / dt, \psi_0 = 1 \text{ или } -1, \text{ в зависимости от того}$$

решается задача максимума или минимума; $f_i = dc_i/dt$;

C_i – концентрация исходных и промежуточных компонентов реакции; $C_i^{\text{акт}}$ – концентрации активных промежуточных компонентов реакции, например, атомов и свободных радикалов в цепных реакциях.

Как и в случае решения задачи численного выявления молекулярной структуры эффективного стимулятора или ингибитора реакции при нахождения значений Φ^* , соответствующих критическому состоянию реакции, приме

няется принцип максимума Понтрягина. Для этого решается система кинетических и сопряженных уравнений (4) с изменением исходных параметров Φ в пределах $\Phi_{\min} \leq \Phi \leq \Phi_{\max}$ с одновременным вычислением гамильтониана H , согласно уравнению (9). Критическому, в данном случае экстремальному, состоянию реакции с исходными параметрами Φ^* соответствует условие

$$H(\dot{c}, \dot{\psi}, \Phi) = \sup H(c, \psi, \Phi) = 0. \quad (10)$$

Задача облегчается, поскольку поиск Φ^* , согласно принципу максимума, проводится среди определенного класса значений Φ , в данном случае выступающих в качестве управляющих параметров [28,29].

В работе [6] также освещен метод определения критических условий реакции в рамках предложенного подхода для неизотермического режима протекания реакции. Представляется важным и то, что предложенный подход позволяет также численно охарактеризовать роли отдельных стадий в критическом состоянии реакции.

Таким образом, при использовании ценностного подхода одновременно решаются два важных вопроса:

- численное определение критических условий реакции;
- выявление «химической структуры» (вкладов отдельных стадий и компонентов) критического состояния реакционной системы.

Последовательная необратимая реакция первого порядка

В качестве первого иллюстративного примера выбрана простая последовательная химическая реакция – последовательное протекание двух необратимых реакций первого порядка



где А, В, С – химические компоненты реакции; k_1, k_2 – константы скорости отдельных стадий (1) и (2), соответственно.

Выбор простой последовательной реакции обусловлен тем, что она позволяет более наглядно представить выданную численную информацию ценностного анализа.

Для расчета временной траектории ценностных вкладов отдельных стадий в кинетике накопления конечного продукта С записываются соответствующие целевой функционал и гамильтониан:

$$I_C = [C] = \int_0^t f_C dt \text{ и } H_C = -f_C + \psi_A f_A + \psi_B f_B + \psi_C f_C. \quad (12)$$

В соответствии с целевым функционалом I_C определяются исходные значения сопряженных функций ψ_i , необходимые для интегрирования системы дифференциальных уравнений (4). Для компонента С, скорость накопления ко-

торого представлена в целевом функционале с коэффициентом 1, $\psi_C(0)=1$, а для компонентов, скорости накопления которых отсутствуют в целевом функционале, $-\psi_A(0)=\psi_B(0)=0$.

Временные траектории ценностных вкладов стадий 1 и 2 определялись решением системы дифференциальных (4) и алгебраических уравнений (2) и (3). Для удобства ценностные вклады приводятся в виде относительных вкладов:

$$\bar{h}_j(t) = h_j(t) / \sqrt{\sum_{j=1}^2 h_j^2(t)}, \quad j = 1, 2.$$

Для наглядности представления полученных результатов последовательная реакция исследовалась также методом локального анализа чувствительностей (ЛАЧ), как отмечалось выше, широко используемым при численном анализе механизмов сложных реакций.

Относительные параметры чувствительности (S_j) стадий определялись как относительное изменение концентрации продукта С при малых изменениях значений констант скорости стадий (1) и (2):

$$S_j = \frac{\partial[C]k_j}{\partial k_j[C]} \quad j = 1, 2.$$

Отметим, что все численные расчеты в соответствии с задачами ценностного подхода производились посредством разработанной нами вычислительной программы VALKIN [6]. В данной программе система дифференциальных уравнений решалась с помощью вычислительной программы ROW-4A [34].

Кинетика изменения относительных параметров чувствительности и ценностных вкладов отдельных стадий для случая, когда выявляется их роль в кинетике накопления конечного продукта С, приведена на рис. 2.

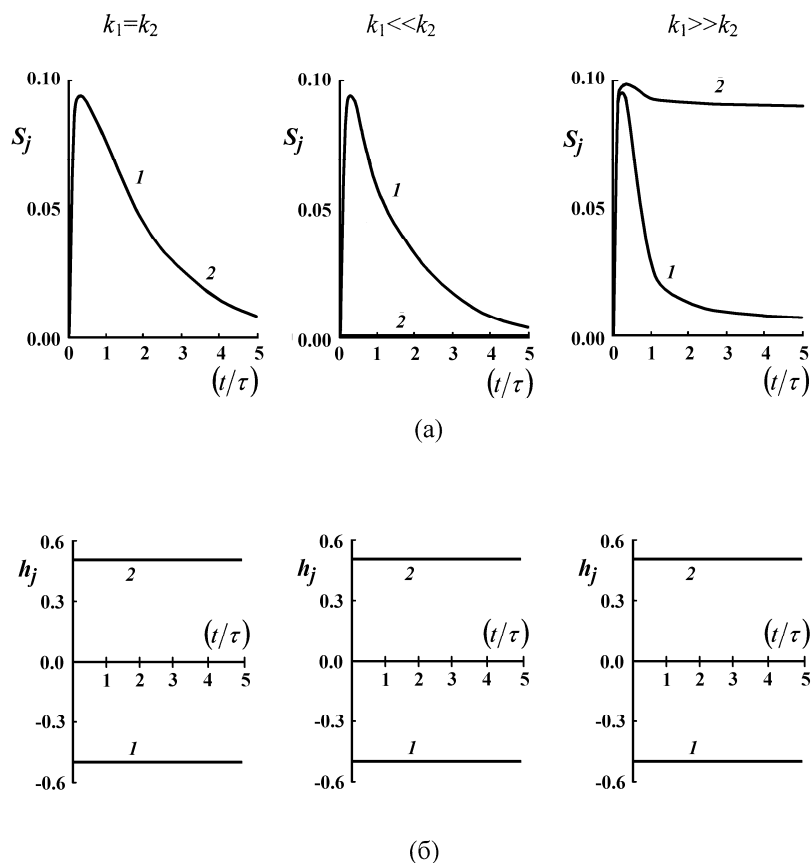


Рис. 2. Расчетные временные траектории относительных локальных чувствительностей (а) и ценностных вкладов (б) стадий (1) и (2) при выявлении их роли в кинетике накопления конечного продукта С последовательной реакции, $\tau = k_1^{-1}$.

Как следует из результатов, представленных на рис.2, ЛАЧ является эффективным средством выявления лимитирующих стадий реакций. Так, для случая $(k_1 \ll k_2)$, когда лимитирует стадия (1) $A \rightarrow B$, чувствительность этой стадии относительно высока. Аналогичная картина наблюдается и для случая $(k_1 \gg k_2)$, когда чувствительность лимитирующей стадии (2) существенно превосходит чувствительность стадии (1). Таким образом, большая величина относительной чувствительности отчетливо выделяет лимитирующую стадию реакции. Между тем, близкое к нулю значение относительной чувствительности отдельной стадии, как это очевидно следует из рассмотренного простого примера последовательной реакции, не дает оснований для ее исключения из реакционного механизма с целью его упрощения.

Как отмечалось выше, сокращение реакционного механизма, строго выявляющее кинетически несущественные стадии, представляет собой актуальную задачу.

Обратимся теперь к результатам ценностного анализа. Временные профили относительных ценностных вкладов указывают на одинаковую по абсолютной величине кинетическую значимость обеих стадий последовательной реакции, тем самым подчеркивая необходимость обязательного «присутствия» обеих стадий при описании последовательной реакции.

Таким образом, из рассмотренного простого примера последовательной реакции можно заключить, что метод ЛАЧ выявляет лимитирующие стадии многостадийных реакций. Напротив, ценностный анализ в большей степени нацелен на построение базовой модели путем исключения из первичного расширенного реакционного механизма системно несущественных – избыточных, стадий. При этом используется критерий несущественности отдельных стадий, выделяется степень отклонения расчетных данных при исключении набора несущественных – малоценностных, отдельных стадий относительно расчетов, проведенных согласно первичному расширенному механизму реакции.

Жидкофазное окисление этилбензола при ингибировании *пара*-метилфенолом.

Кинетическая модель жидкофазного окисления этилбензола при ингибировании *пара*-метилфенолом реакции представлена 18 отдельными стадиями с соответствующими известными из литературы значениями констант скоростей отдельных стадий при температурах 60 и 120°C [22,24]. Структурные химические формулы *пара*-метилфенола и этилбензола приведены на рис.3.

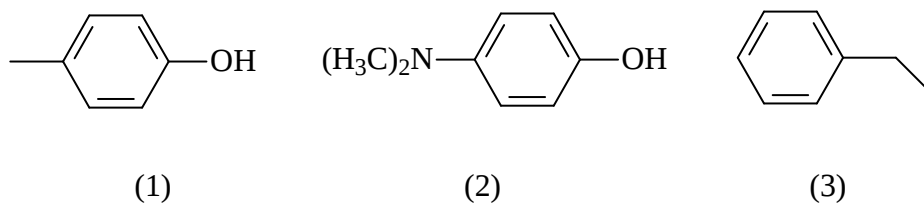


Рис. 3. Структурные химические формулы *пара*-метилфенола (1), *пара*-N-диметиламинофенола (2) и этилбензола (3).

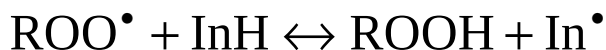
Во всех случаях до проведения ценностного анализа механизмов реакций обязательными шагами являлись:

- критический анализ надежности значений констант скорости реакций кинетической модели;
- проверка адекватности кинетической модели реакции экспериментальным кинетическим результатам.

Расчеты показали, что кинетическая модель с хорошей точностью описывает кинетические кривые расходования этилбензола, *пара*-метилфенола, накопления продуктов реакции при 60 и 120°C в широком диапазоне исходных

концентраций ингибитора и гидропероксида этилбензола, соответственно [22,24].

Одновременно ценностный анализ выявил следующую особенность реакции жидкофазного окисления этилбензола, ингибированной *пара*-замещенными фенолами. Ингибированная реакция протекает в условиях квазиравновесия реакции носителя цепи – пероксильного радикала $\text{ROO}^\bullet$ с ингибитором (InH).



Именно это равновесие определяет кинетическую картину ингибированного окисления этилбензола *пара*-замещенными фенолами. В частности, вследствие этого реакция окисления выходит из периода индукции в условиях далеко неполного расходования ингибитора. Это численное предсказание было подтверждено экспериментальными результатами.

Жидкофазное окисление этилбензола при ингибировании бутилированным гидрокситолуолом.

Орто-алкилзамещенный фенол – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метифенол (бутилированный гидрокситолуол – БНТ), и его структурные аналоги зарекомендовали себя в качестве эффективных антиоксидантов различного назначения [35-40]. Именно этим был обусловлен выбор БНТ в качестве предмета исследования. Разработана кинетическая модель реакции, состоящая из 34 отдельных стадий с соответствующими значениями констант скоростей реакций и 13 исходных и промежуточных химических компонентов реакций [25]. Кинетическая модель реакции с удовлетворительной точностью описывает экспериментальные кинетические данные при 60 и 120°C.

Численный ценностный анализ позволил выделить наиболее кинетические значимые реакции с участием БНТ и промежуточных продуктов его превращения.

- 17. $\text{ROO}^\bullet + \text{InH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{In}^\bullet$ (+)
- 20. $\text{ROOH} + \text{InH} \rightarrow \text{In}^\bullet + \text{RO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ (-)
- 22. $\text{In}^\bullet + \text{In}^\bullet \rightarrow \text{InH} + \text{In}(-\text{H})$ (+)
- 24. $\text{In}^\bullet + \text{ROO}^\bullet \rightarrow \text{QP}$ (+)
- 27. $\text{In}^\bullet + \text{ROOH} \rightarrow \text{InH} + \text{ROO}^\bullet$ (-)
- 29. $\text{QP} \rightarrow 2\text{RO}^\bullet$ (-)

InH – БНТ, QP – хинолидный пероксид. Знаки (+) и (-) характеризуют положительные и отрицательные значения ценностных вкладов отдельных стадий, соответственно. Нумерация стадий приведена согласно кинетической модели реакции в [24].

Численный ценностный анализ выявил новые и подтвердил ранее известные [35-40] особенности протекания исследуемой реакции.

Весомый и отрицательный вклад вносят:

а) реакция (27) феноксильного радикала ($\text{In}^\bullet$) с гидропероксидом, обратная реакции (17) пероксильного радикала ($\text{ROO}^\bullet$) с ингибитором ВНТ вследствие существенного преобладания в реакционной системе концентрации феноксильных радикалов над пероксильными;

б) реакции автоинициирования (20) с участием молекулы ВНТ и гидропероксида, а также (29) радикального распада хинолидного пероксида;

в) в области исходных концентраций ВНТ ($10^{-3} \div 10^{-1}\text{M}$), обычно используемых на практике, реакция (22) феноксильных радикалов ($\text{In}^\bullet$) друг с другом играет более существенную роль, чем ее перекрестная реакция (24) с пероксильным радикалом.

В целом качественный анализ связи ценностных вкладов стадий с участием ВНТ и продуктов его превращения с молекулярной структурой исходной формы привел к выводу, что молекулярная структура ВНТ близка к структуре оптимального – эффективного, ингибитора из этого класса соединений.

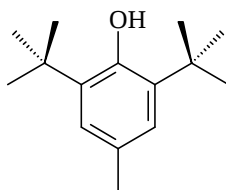


Рис. 4. Структурная химическая формула ВНТ.

Пероксидное окисление метиллинолеата при ингибировании α -токоферолом.

α -Токоферол (рис. 5) является важнейшим биоантиоксидантом, регулирующим процессы пероксидного окисления липидов мембран клеток живых организмов [41-47]. Реакция окисления молекулярным кислородом метиллинолеата в присутствии α -токоферола широко используется в качестве модельной реакции пероксидного окисления природных липидов [42-48]. Для этой реакции была разработана кинетическая модель реакции, включающая 53 отдельные стадии и 22 исходные и промежуточные химические компоненты реакции [45].

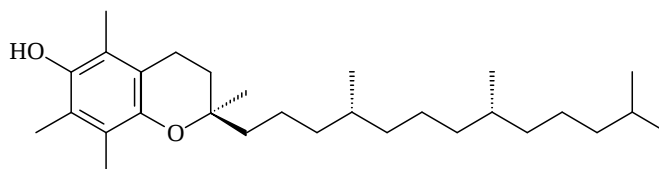


Рис. 5. Структурная химическая формула α -токоферола.

Данная кинетическая модель с хорошей точностью описывает экспериментальные кинетические результаты при температурах 40 и 50°C в широком диапазоне исходных концентраций α -токоферола (ТН) и липогидропероксида (LOOH) [49,50].

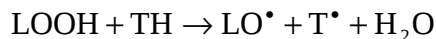
Ценностный анализ позволил строго классифицировать реакции с участием ТН и промежуточных продуктов его превращения как антиоксидантного и прооксидантного характера в зависимости от знака их ценности.

По ценностному критерию избыточности отдельных стадий удалось выявить базовый механизм реакций, включающий 36 стадий и обеспечивающий отклонение расчетных данных от первичного счета исходной кинетической модели (53 отдельные стадии) не более, чем на 6%.

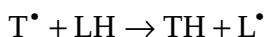
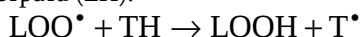
Ценностный анализ позволил выявить природу уменьшения антиоксидантной эффективности ТН – увеличения скорости в периоде индукции реакции и снижение значения периода индукции реакции с увеличением концентрации α -токоферола в области концентраций, превышающих $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

Ценностный анализ кинетической модели реакции позволил выявить две основные причины этого явления.

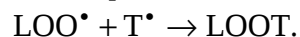
1. Интенсификация реакции автоиницирования с увеличением исходной концентрации ТН в реакции с липогидропероксидом:



2. Пероксидное цепное окисление посредством α -токоферола. Токофероксильный радикал $\text{T}^\bullet$, образующий в реакции ТН с пероксильным радикалом ($\text{LOO}^\bullet$), активно участвует в реакции продолжения цепи – отрыва атома водорода от окисляемого субстрата (LH):



При увеличении концентрации исходной ТН увеличивается относительное содержание радикалов $\text{T}^\bullet - [\text{T}^\bullet]/[\text{LOO}^\bullet]$ и соответственно растет длина цепи с участием радикалов $\text{T}^\bullet$, т.е. скорость продолжения цепи при участии $\text{T}^\bullet$ существенно превосходит скорость гибели цепи в перекрестной реакции с пероксильным радикалом



Неэмпирический подбор эффективного антиоксиданта на основе кинетической модели реакции.

Представленная задача решалась на основе рассмотренной выше кинетической модели жидкофазного окисления этилбензола при ингибировании *пара*-замещенными фенолами, представленной 18 отдельными стадиями и 10 исходными и промежуточными компонентами реакций [22,24] .

Согласно вышеописанной процедуре вычислений, первые два этапа включают следующие процедуры.

1. Записываются условия эффективности антиоксиданта

$$I(t) = \Delta[\text{RH}]_t = -\int_0^t r_{\text{RH}}(t) dt \rightarrow \min, \quad (13)$$
$$r_{\text{RH}} = -d[\text{RH}]/dt.$$

Условие (13) соответствует минимальному окислительному превращению исходного субстрата – этилбензола $\Delta[\text{RH}]_t$ в присутствии антиоксиданта в произвольный момент времени t .

2. Константы скорости отдельных стадий с участием антиоксиданта и образующихся из них феноксильных радикалов представлены в виде функциональной зависимости от энергии фенольной ОН-связи фенолов ($D_{\text{ОН}}$)%

$$\log k_i = A_i + B_i \cdot D_{\text{ОН}},$$

где A_i, B_i – коэффициенты.

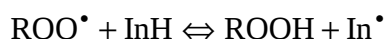
То есть в представленном методе $D_{\text{ОН}}$ рассматривается в качестве управляющего параметра ингибированной реакции в пределах значений

$$355 \leq D_{\text{ОН}} \leq 382.5 \text{ кДж/моль, при условии } D_{\text{ОН}}(t) = \text{const}.$$

3. С использованием критерия оптимальности (13) и принципа максимума, согласно вышеописанной процедуре вычислений, определяется оптимальная величина $D_{\text{ОН}}^*$, отвечающая эффективному ингибитору. В широком интервале исходных концентраций ингибиторов ($10^{-4} \div 10^{-1}$ М) $D_{\text{ОН}}^*$ равна ее минимально возможному значению (355 кДж/моль) как при 60, так и при 120°C, которому соответствует молекулярная структура *пара*-N-диметиламинофенола, представленная на рис.3.

4. Вычисляется ценностная кинетика отдельных стадий.

Ценностный анализ отдельных стадий позволил выявить химическую природу эффективности антиоксидантного действия *пара*-N-диметиламинофенола (рис.3). Этому антиоксиданту свойственны малые величины ценностных вкладов отдельных стадий, участвующих в химическом равновесии:



То есть данное равновесие выражено слабо и смещено вправо в случае *пара*-N-диметиламинофенола, что определяет эффективность его действия.

Таким образом, на этом примере можно прийти к важному выводу, что *эффективность антиоксиданта определяется его оптимальным системным поведением в химической реакционной системе.*

Критические явления в реакции жидкофазного окисления этилбензола при ингибировании бутилированным гидрокситолуолом.

Перед рассмотрением конкретного примера исследования критических явлений отметим, что в рамках одноцентрового подхода для разветвленных цепных реакций и двухцентрового в случае цепных вырожденно-разветвленных реакций с линейными превращениями промежуточных активных частиц результаты предложенного подхода [6,27] аналитически точно воспроизводят классические уравнения Н.Н.Семенова для критических условий [15]. Одновременно для расширенной кинетической модели цепной разветвленной реакции водорода с кислородом, включающей 53 стадии [23], вычисленные ценностным методом, первый и второй пределы воспламенения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и численными расчетами другими методами [51].

Рассматриваемая реакция жидкофазного окисления этилбензола относится к классу вырожденно-разветвленных цепных реакций. Для этой реакции в присутствии ингибитора выявлены критические явления: при определенной исходной концентрации ингибитора резко увеличивается период индукции реакции, характеризующий антиоксидантную способность ингибитора.

В таблице приведена кинетическая модель реакции жидкофазного окисления этилбензола при ингибировании ВНТ [52,53].

Значения констант скорости стадий (5) и (6) варьировались. Это обусловлено моделированием поведения реакции окисления этилбензола в присутствии гомогенного катализатора.

В качестве целевого функционала, с помощью которого формировался критерий критического состояния реакции, согласно условию (8), выбрана сумма концентраций исходных компонентов – с положительным знаком, и промежуточных продуктов реакции – со знаком минус, за исключением кислорода, концентрация которого поддерживалась постоянной, согласно экспериментальным условиям.

$$I(t) = [RH] + [InH] - [R^\bullet] - [ROO^\bullet] - [RO^\bullet] - [ROOH] - [In^\bullet] =$$

$$= \int_0^t (f_{RH} + f_{InH} - f_{R^\bullet} - f_{ROO^\bullet} - f_{RO^\bullet} - f_{ROOH} - f_{In^\bullet}) dt \rightarrow \text{extremum} \quad (14)$$

Начальные концентрации компонентов реакции следующие:

$$[RH]_0 = 7.8 \text{ M}, [O_2]_0 = 10^{-2} \text{ M} = \text{const}, [ROOH]_0 = 10^{-6} \text{ M}$$

Исходные концентрации остальных компонентов реакции равны нулю.

Согласно вышеописанной процедуре, численно интегрируя систему канонических уравнений (4), определяются значения исходной концентрации ингибитора, при которой одновременно соблюдается условие экстремума (14) и соответственно для гамильтониана условие (10), т.е. критическое условие реакции.

Таблица

Кинетическая модель реакции жидкофазного окисления этилбензола при ингибировании ВНТ

№	Реакции	Константы скорости	
		60°C	120 °C
1	$2RH + O_2 \rightarrow 2R^\bullet + H_2O_2$	9.26×10^{-13}	7.7×10^{-10}
2	$R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet$	8.75×10^8	10^9
3	$ROO^\bullet + RH \rightarrow ROOH + R^\bullet$	2.74	39
4	$RO^\bullet + RH \rightarrow ROH + R^\bullet$	2.32×10^6	5.85×10^6
5	$ROOH + RH \rightarrow RO^\bullet + R^\bullet + H_2O$	1.28×10^{-5} или 1×10^{-3}	1.28×10^{-5} или 1×10^{-3}
6	$ROOH + RH \rightarrow R(-H)O + RH + H_2O$	1.28×10^{-4} или 1×10^{-2}	1.28×10^{-4} или 1×10^{-2}
7	$ROO^\bullet + ROO^\bullet \rightarrow RO^\bullet + RO^\bullet + O_2$	5.5×10^6	10^7
8	$ROO^\bullet + ROO^\bullet \rightarrow ROH + R(-H)O + O_2$	10^7	3.5×10^7
9	$ROO^\bullet + InH \rightarrow ROOH + In^\bullet$	2.04×10^4	6.94×10^4
10	$In^\bullet + In^\bullet \rightarrow InH + In(-H)$	1.1×10^4	3.3×10^4
11	$In^\bullet + ROO^\bullet \rightarrow QP_1$	3×10^8	3×10^8
12	$ROOH + InH \rightarrow In^\bullet + RO^\bullet + H_2O$	1.75×10^{-7}	6.7×10^{-5}
13	$ROOH + In^\bullet \rightarrow InH + ROO^\bullet$	1	15.23
14	$In^\bullet + In^\bullet + O_2 \rightarrow QP_2$	4.9×10^3	4.9×10^3

где RH – этилбензол, InH – бутилированный гидрокситолуол, QP₁ – асимметричный *пара*-хинолидный пероксид, QP₂ – симметричный *пара*-хинолидный пероксид. Константы скорости приведены в единицах *M, c*.

На рис. 6 приведены зависимости рассчитанных периодов индукции реакции и гамильтониана реакционной системы от величины исходной концентрации ингибитора [52]. Как следует из рисунка, отчетливо вырисовываются критические явления – наличие критической исходной концентрации ингибитора, при которой резко растет величина периода индукции реакции.

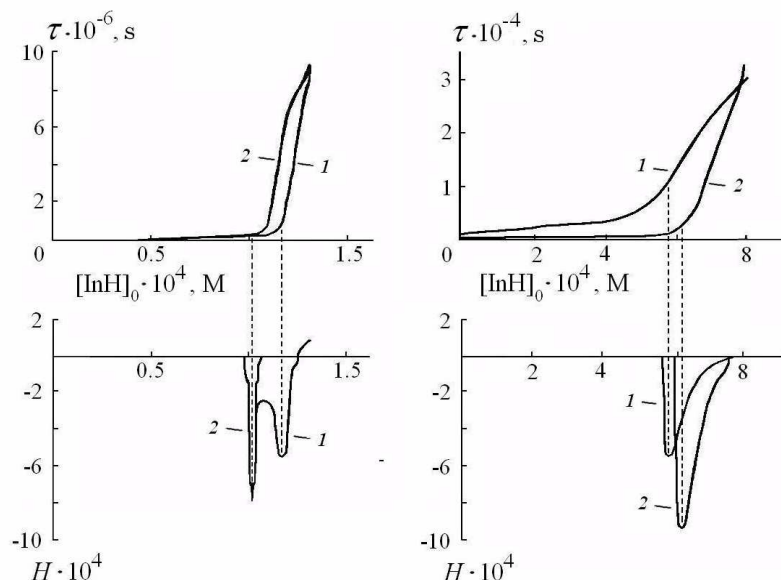


Рис. 6. Расчетная зависимость гамильтониана H и периода индукции τ реакции при ингибировании ВНТ от исходной концентрации ингибитора $[\text{InH}]_0$ при температурах 60 (а) и 120°C (б). Расчеты проводились при значениях $k_s = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (1) и $k_s = 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (2). Штриховые линии соответствуют значениям критических концентраций ингибитора $[\text{InH}]_{\text{кр}}$.

Как следует из расчетных результатов, приведенных на рис.6, определенные величины критических исходных концентраций ингибитора точно предсказываются минимальными значениями гамильтониана, согласно предложенным критерием критичности реакционной системы. При этом, как следует из теории вариационного исчисления, соблюдается условие постоянства значения гамильтониана во времени $H(t) = \text{const}$. Поэтому достаточно вычислить величину гамильтониана при очень малых временах реакции, что позволяет существенно упростить расчетные процедуры.

Следует особо подчеркнуть, что рассматриваемый случай проявления критических явлений является далеко не простым по природе. Дело в том, что на протяжении всего периода индукции реакции, по которому исследуется критическое поведение реакционной системы, ингибитор непрерывно расходуется.

Этот фактор существенно усложняет задачу определения критической исходной концентрации ингибитора [52].

Примечательно и то, что предложенная кинетическая модель реакции, дополненная стадиями, учитывающими образование межмолекулярной водородной связи между атомом водорода фенольной ОН-группы ВНТ и молекулами среды – уксусной кислоты, точно предсказывает экспериментальное значение критической концентрации ингибитора $[\text{InH}]_{\text{cr}}^{\text{exp}} = 2.75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ [51].

Расчет ценностных вкладов отдельных стадий кинетической модели. Как отмечалось, предложенный метод выявления критических состояний реакции позволяет также численно «химически диагностировать» критическое состояние сложной реакции, в частности, вырожденно-разветвленной цепной реакции посредством ценностных величин, выявляя роли отдельных стадий кинетической модели реакции.

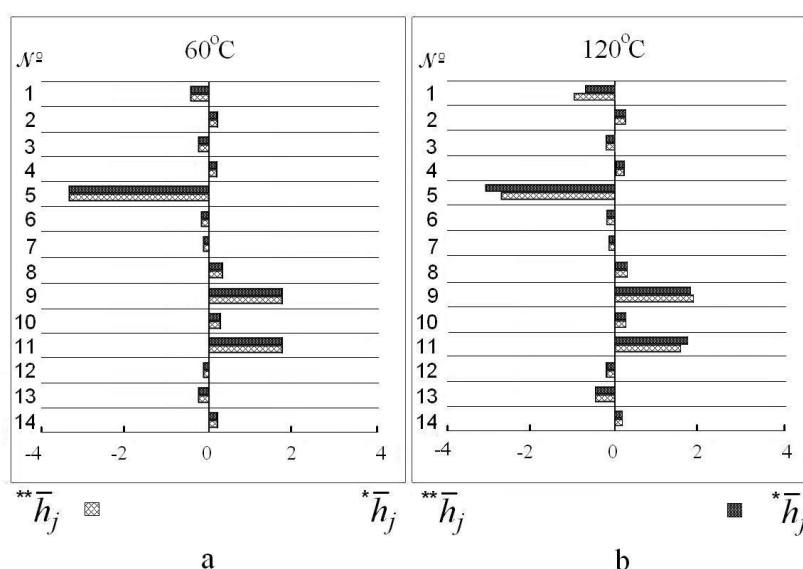


Рис. 7. Значения приведенных ценностных вкладов стадий реакции жидкофазного окисления этилбензола, ингибированного ВНТ при степени превращения ингибитора 0.1% (■) и 0.37% (▨) при 60 (а) и 120°C (б). Исходные концентрации ингибитора соответствуют критическим значениям $[\text{InH}]_{\text{cr}}^{60^\circ\text{C}} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{InH}]_{\text{cr}}^{120^\circ\text{C}} = 4.9 \times 10^{-4} \text{ M}$, N – номера стадий. Для наглядности относительные ценностные вклады стадий представлены после соответствующих преобразований по формулам $\bar{h}_j^* = -(\lg |\bar{h}_j|)^{-1}$ и $\bar{h}_j^{**} = -(\lg |\bar{h}_j|)^{-1}$.

Из ценностной ранжировки отдельных стадий, представленной на рис. 7, в критических условиях существенную роль играют: стадия (1) – зарождение цепи, стадия (3) – лимитирующая стадия развития цепи, стадия (5) – вырожденное

разветвление цепи, стадии (9) и (11) – обрыв цепи с участием ингибитора и феноксильного радикала. Примечательно, что стадии (12) и (13), отвечающие за проокислительные свойства ингибитора, в исследуемых условиях слабо выражены из-за высокой удельной скорости стадии вырожденного разветвления в присутствии катализатора, заслоняющей проокислительный эффект этих стадий.

Выводы. Механизмы сложных (многостадийных) химических реакций подвластны кинетическому исследованию численными методами. Для полноценного численного кинетического анализа сложных реакций предложен метод гамильтоновой систематизации кинетических моделей реакций. Это послужило основой для представления данного подхода в качестве *новой вычислительной химической кинетики*. Одновременно физико-химическое, кинетическое осмысление исходных математических характеристик данного подхода позволило прийти к новым *объективным системным понятиям в химической кинетике*, таким, как ценностные вклады химических компонентов и отдельных стадий, характеризующих их кинетическую значимость в многостадийном химическом процессе.

Ценностная субординация отдельных стадий и компонентов реакционной системы позволяет наполнить химическим содержанием численные кинетические расчеты. Вместе с этим удастся выделить доминантные и избыточные химические отдельные стадии и компоненты, позволяющие производить упрощение механизмов сложных реакций и выявить действенные химические рычаги целенаправленного воздействия на химическую реакцию. Примеры оптимального управления реакциями с ценностным численным анализом приведены в монографии [6].

Проблема выявления критических состояний сложных реакций и молекулярного дизайна эффективного стимулятора или ингибитора реакции сведена к задаче вариационного исчисления. Подобные задачи для сложных химических реакций успешно численно решаются в рамках гамильтонового формализма с одновременной ценностной интерпретацией полученных результатов.

ԱՐԺԵՔԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՐՊԵՍ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՀԱՄԱԿԱՐԳԱՅԻՆ ՀԱՍԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ և Գ. Ա. ՄԱՐՏՈՅԱՆ

Ներկայացվում է բարդ (բազմափուլ) ռեակցիաների մեխանիզմների թվային կինետիկական հետազոտման նոր արժեքային մոտեցումը: Այն հիմնված է բարդ քիմիական փոխարկումների կինետիկական մոդելների համիլտոնյան համակարգման վրա: Համիլտոնյան ֆորմալիզմից բխող փոփոխականների ֆիզիկաքիմիական ու կինետիկական իմաստավորումը թույլ է տվել ներմուծել քիմիական կինետիկայի նոր համակարգային հասկացություններ, ինչպիսիք են՝ քիմիական բաղադրիչների (կոմպոնենտների) և առանձին փուլերի

արժեքային ներդրումները, որոնք բնութագրում են դրանց համակարգային կինետիկական կարևորությունը բազմափուլ ռեակցիայում:

Օգտագործելով արժեքային եղանակը կոնկրետ օրիֆակների վրա քննարկվում են բարդ ռեակցիոն մեխանիզմների առանձին փուլերի և բաղադրիչների դասակարգման հարցերն ըստ դրանց նշանակալիության՝ համաձայն ռեակցիայի ընտրված նպատակային բնութագրերի, ինչպես նաև ռեակցիաների հավելյալ մեխանիզմների կրճատման, ռեակցիոնունակության, ռեակցիաների կրիտիկական վիճակների թվային բացահայտման ու հետազոտման հետ առնչվող հիմնահարցեր:

THE VALUE IS A SYSTEMIC CONCEPT OF THE CHEMICAL KINETICS

L. A. TAVADYAN and G. A. MARTOYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA

5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

E-mail: tavadyan@ichph.sci.am

A new *value* method of numerical kinetic study of the mechanisms of complex (multistep) reactions is presented. This approach is based on Hamiltonian systematization of kinetic models of complicated chemical conversions. Physicochemical and kinetic understanding of variables, resulting from Hamiltonian formalism allowed to arrive at new systemic concepts in the chemical kinetics, such as *value* contributions of chemical components and individual steps, which characterize their systemic kinetic significance in a multistep reaction.

Using the *value* method the issues of ranking the individual steps and species of a complex reaction mechanism by their significances for specific examples according to the selected objective reaction characteristics, reduction of excessive reaction mechanisms, reactivity, as well as numerical revelation and study of critical conditions of the reactions are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М., Наука, 1984.
- [2] Cardiner W.C.: in Combustion Chemistry. / Ed. Cardiner W.C., S.V., New-York-Berlin-Tokyo, 1984.
- [3] Tomlin A.S., Turanyi T.P., Pilling M.J. Mathematical tools for construction, investigation and reduction of combustion mechanisms. In: Low-temperature combustion and autoignition. / Ed. Pilling M.J. Comprehensive chemical kinetics. Elsevier, Amsterdam, 1997, p.293-437.
- [4] Banks J. Handbook of simulation: principles, methodology, advances applications and practice. / Willey Interscience, New York, 1998.
- [5] Erdi P., Toth J. Mathematical models of chemical reactions. Princeton, University Press, New York, 1989.
- [6] Тавадян Л.А., Мартоян Г.А. Анализ кинетических моделей химических реакционных систем. Ценностный подход. Ереван, Гитутюн, 2005.
- [7] Frank R.M. Introduction to system sensitivity theory. New York, Acad. Press, 1978.
- [8] Rabitz H. // Science, 1989, v.246, p.203.

- [9] Sensitivity analysis. John Wiley SONS, LTD, New York./ Ed. *Saltelli A., Chan K., Scott E.M.*, 2000.
- [10] *Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Тейтельбойм М.А.* // Кинетика и катализ, 1988, т.29, с.1291.
- [11] *Saltelli A., Ratto M., Tarantola S., Campolongo F.* // Chem. Reviews, 2012, v.112(5), p.2690.
- [12] *Нейгауз М.Г., Мостовая Е.М.* // Кинетика и катализ, 1982, т.23, с.805.
- [13] *Ландау Л.Д., Лифшиц Л.М.* Теоретическая физика. М., Наука, 1988, т.1.
- [14] *Космодемьянский А.А.* Курс теоретической механики. М., Изд. Министерства просвещения, 1955.
- [15] *Семенов Н.Н.* Цепные реакции, М., Наука, 1986.
- [16] *Тавадян Л.А.* // Арм. хим. ж., 1987, т.40, с.81.
- [17] *Мартоян Г.А., Тавадян Л.А.* // Кинетика и катализ, 1992, т.33, с.491.
- [18] *Tavadyan L.A., Martoyan G.A.* // Chem. Phys. Reports, 1994, v.13, p.793.
- [19] *Тавадян Л.А., Мартоян Г.А.* // Хим. физика, 1994, т.13, с.24.
- [20] *Тавадян Л.А., Мартоян Г.А.* // Хим. ж. Армении, 1995, т.48, ¹¹⁻³, с.3.
- [21] *Martoyan G.A., Tavadyan L.A.* // Lecture notes in computer science, Springer-Verlag, 2003, v.2658, p.600.
- [22] *Tavadyan L.A., Martoyan G.A., Minasyan S.H.* // Lecture notes in computer science, Springer-Verlag, 2003, v.2658, p.593.
- [23] *Martoyan G.A., Tavadyan L.A.* // Lecture notes in computer science, Springer-Verlag, 2004, v.3044, p.309.
- [24] *Тавадян Л.А., Мартоян Г.А., Минасян С.Г.* // Кинетика и катализ, 2003, т.44, с. 100.
- [25] *Тавадян Л.А., Мартоян Г.А., Минасян С.Г.* // Кинетика и катализ, 2003, т.44, с. 490.
- [26] *Тавадян Л.А., Хачоян А.А., Мартоян Г.А.* // Хим. физика, 2007, т.26, с.39.
- [27] *Мартоян Г.А., Тавадян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, ¹⁴, с.17.
- [28] *Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф.* Математическая теория оптимальных процессов. Физматгиз, 1961.
- [29] *Рудик А.П.* Ядерные реакторы и принцип максимума Понтрягина. М., Атомиздат, 1971.
- [30] *Пригожин И.* От существующего к возникающему. / пер. с англ. под ред. Ю.Л.Климонтовича, М., УРПС, 2002.
- [31] *Scott S.K.* Oscillation, waves and chaos in chemical kinetics /Oxford: Oxford Chemistry, Primers, Oxford University Press, New York, 1998.
- [32] *Tailor A.F.* // Prog. React. Kinet., 2002, v. 27, p.247.
- [33] *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. Синергетика от прошлого к будущему. М., КомКнига, 2007.
- [34] *Gottwald B.A., Wanner G.* // Simulation, 1982, v.37, p.169.
- [35] *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
- [36] *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., Наука, 1982.
- [37] *Ingold K.U.* // Chem. Rev., 1961, v.1, p.563.
- [38] Oxidation, inhibition of organic materials. v.1,2 / Ed. *Pospisil I., Klemchuk P.P.*, CRC Press, Boca Raton, 1990.
- [39] *Рогинский В.А.* Фенольные антиоксиданты. М., Наука, 1988.
- [40] *Денисов Е.Т., Азатян В.В.* Ингибирование цепных реакций. ИПХФ РАН, Черноголовка, 1997.

- [41] *Halliwell B., Gutteridge J.M.C.* Free radical in biology and medicine. Oxford University Press, 1988.
- [42] *Бурлакова Е.Б., Каршаков С.А., Храпова Н.Г.* // Биолог. мембраны, 1998, т.15, с.137.
- [43] *Kamal-Eldin A., Appelqvist E.A.* // Lipids, 1996, v.31, p.671.
- [44] *Denisov E.T., Afanasiev I.B.* Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [45] *Tavadyan L., Khachoyan A., Martoyan G., Kamal-Eldin A.* // Chem. Phys. Lipids, 2007, v.147, p.30.
- [46] *Kamal-Eldin A., Min D., Tavadyan L.A.* /Tocopherol concentration and antioxidant efficacy, Chapter 6, in: Lipid Oxidation Pathways – v. 2, Editors A. Kamal-Eldin and D. Min, AOCS Press, Champaign, Illinois, 2008.
- [47] *Burton G.W., Ingold K.U.* // J. Amer. Chem. Soc., 1981, v.103, p.6472.
- [48] *Roginsky V.A.* // Arch. Biochem. Biophys., 2003, v.414, p.261.
- [49] *Kamal-Eldin A., Makinen M., Lampi A., Hopia A.* // Eur. Food Res. Technol., 2002, v.214, p.52.
- [50] *Mukai K., Noborio S., Nagaoka S.I.* // Int. J. Chem. Kinet., 2005, v.37, p.605.
- [51] *Wu H., Cao Y., Morbidelli M.* // J. Phys. Chem., 1993, v.97, p.8422.
- [52] *Эмануэль Н.М., Гагарина А.Б.* // Успехи химии, 1966, т.35, с. 619.
- [53] *Тавадян Л.А., Маслов С.А., Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М.* // ДАН СССР, 1976, т.231, с.667.