

Inna Kuznietsova

Praca doktorska

Kinetyka złożonych reakcji izoprenu w roztworach wodnych w aspekcie modelowania jakości powietrza

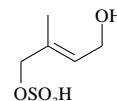
Streszczenie

W pracy niniejszej zaprezentowano wyniki badań laboratoryjnych nad mechanizmami i kinetyką chemiczną złożonych reakcji 2-metylobuta-1,3-dienu (izoprenu) w roztworach wodnych, w obecności wybranych związków nieorganicznych obecnych w atmosferze – chemicznych form tlenku siarki(IV) rozpuszczonego w wodzie ($\text{SO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- , SO_3^{2-}), azotan(III) jonów/kwasu azotowego(III), tlenu oraz siarczanu(VI) manganu. Izopren reaguje z anionorodnikami siarkotlenowymi, które powstają w katalizowanej siarczanem(VI) manganu(II) reakcji autooksydacji (utleniania z udziałem tlenu cząsteczkowego) chemicznych form tlenku siarki(IV) rozpuszczonego w wodzie. Zbadano również wpływ obecności jonów azotanowych(III) oraz kwasu azotowego (III) na przebieg procesów w mieszaninie reakcyjnej.

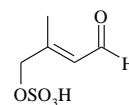
Stwierdzono, że obecność zarówno izoprenu, anionów azotanowych(III) oraz kwasu azotowego(III) ma znaczący wpływ na kinetykę autooksydacji związków siarki(IV). Kinetyka tej reakcji zależna jest również od początkowego odczynu mieszaniny reakcyjnej w zakresie ($\text{pH} = 2,2 \div 8,7$). Obecność kwasu azotowego(III) ma również wpływ na szybkość przemian chemicznych izoprenu podczas autooksydacji związków siarki w środowisku kwaśnym.

Struktury chemiczne związków powstałych w reakcji izoprenu z anionorodnikami siarkotlenowymi zostały określone na podstawie wyników badań metodami spektrometrii mas w układzie potrójny kwadrupol z jonizacją w trybie ujemnym, magnetycznego rezonansu jądrowego i spektroskopii UV oraz potwierdzone poprzez porównanie ich widm masowych z widmami masowymi zsyntetyzowanych związków modelowych.

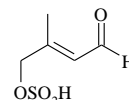
1-O-sulfonylo-4- hydroxy-2-metyolbuta-2-en



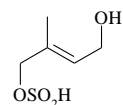
4-O-sulfonylo-3-metylobuta-2-enal



4-O-sulfinylo-3-metylobuta-2-enal



1-*O*-sulfinylo-4-hydroxy-2-metylbuta-2-en



Oszacowano trwałość termodynamiczną zidentyfikowanych produktów za pomocą obliczeń kwantowo-mechanicznych.

Zaproponowano mechanizm chemiczny przemian izoprenu w roztworach wodnych i poparto go w części wynikami komputerowych symulacji kinetyki tych przemian zgodnymi z obserwacjami doświadczalnymi.