

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1968 г.

ТОМ XXXVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.532 : 547.563.1

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА

Е. Т. Денисов и Д. И. Метелица

В обзоре систематизированы работы по окислению бензола различными способами — кислородом в газовой фазе, реагентом Фентона в водном растворе при воздействии света и проникающего излучения, а также по катализитическому окислению в водном растворе. Особое внимание уделено механизмам окисления бензола; рассмотрены экспериментальные обоснования отдельных механизмов, дана критика малоправдоподобных схем. Подробно рассмотрены кинетические данные и вытекающий из них механизм катализитического окисления бензола в фенол кислородом в водном растворе в присутствии ионов железа и меди. Библиография — 120 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

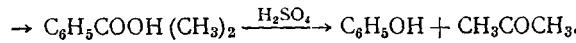
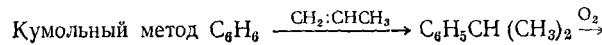
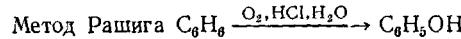
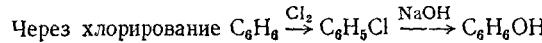
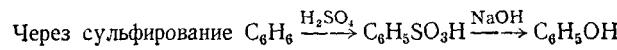
I. Введение	1547
II. Окисление бензола в газовой фазе	1548
III. Окисление бензола реагентом Фентона	1550
IV. Радикально-химическое и фотохимическое окисление	1551
V. Инициированное жидкокфазное окисление бензола	1555
VI. Катализитическое окисление бензола в водном растворе	1556
VII. Другие способы окисления бензола	1563

I. ВВЕДЕНИЕ

Бензол резко отличается от других углеводородов высокой устойчивостью к окислению, которая обусловлена его строением. Как известно, окисление углеводородов осуществляется по свободно-радикальному механизму и включает стадию гомолитического отрыва атома водорода. Высокая прочность С — Н-связи в бензоле (102 ккал/моль) является одной из причин устойчивости бензола. Не менее важно и другое обстоятельство: большую роль в окислении углеводородов играют гидроперекиси, распадающиеся на свободные радикалы и инициирующие дальнейший ход цепной реакции окисления. Для бензола соответствующая гидроперекись не известна, попытки синтезировать ее оказались неудачными, по-видимому, она не существует как устойчивое молекулярное соединение. Отсутствие гидроперекиси в качестве продукта, инициирующего реакцию, не способствует протеканию окисления с высокой скоростью. Наконец, весьма существенно то, что в результате окисления бензола образуется фенол и продукты его дальнейшего окисления, которые в цепных реакциях окисления углеводородов выступают в качест-

ве ингибиторов. Все эти факторы объясняют устойчивость бензола к окислению.

Окисление бензола в фенол — важная практическая задача. В настоящее время в промышленности используются следующие способы получения фенола из бензола:



Эти способы, включая кумольный, который является наиболее экологичным, многостадийны. Поэтому разработка эффективного одностадийного процесса представляется важной. Как будет видно из настоящего обзора, при определенных условиях бензол удается окислить в фенол с достаточно высоким выходом. Принципиальная возможность окисления бензола в фенол в мягких условиях вытекает из факта существования ферментов, окисляющих, например, фенилаланин в тирозин.

II. ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Первые работы по окислению бензола молекулярным кислородом в газовой фазе появились в 20-х годах. Окисление бензола в газовой фазе происходит при 500—700°¹⁻³¹. В результате окисления образуются: фенол, смолы, CO и CO₂. Наряду с окислением бензола, при таких высоких температурах происходит крекинг бензола на стенке реакционного сосуда. Насадка из стекла способствует крекингу²⁷. В результате крекинга бензола наряду с продуктами его окисления образуются низкомолекулярные углеводороды: метан, этилен, ацетилен и др.^{19, 20, 27}. В ряде работ использовали гомогенные катализаторы, такие как хлористый водород, двуокись азота, иод. В качестве примера можно привести опыты с I₂, когда введение 0,02% I₂ в воздух при 604° увеличивает выход фенола от 40,4% (без I₂) до 56,5% на израсходованный бензол¹². Для интенсификации окисления бензола использовали также атомарный кислород, получаемый при электроразряде^{13, 21, 22}. Для стимулирования окисления бензола использовали добавки легкоокисляющихся органических соединений: циклогексана, циклогексанола, циклогексанона, *n*-гексана, анилина, циклогексена и др.^{15, 23, 28}.

Фотохимическое окисление бензола при комнатной температуре приводит к образованию фенола и перекиси²⁴. Фенол подвергается дальнейшему фотораспаду.

Гетерогенное окисление бензола на V₂O₅ в малеиновый ангидрид является промышленным способом. Лимитирующей стадией этого процесса является гетерогенное окисление бензола в фенол, который затем быстро окисляется в хинон, а хинон — в малеиновый ангидрид⁸.

В табл. 1. приведены условия окисления бензола и выходы фенола, полученные в ряде наиболее интересных работ.

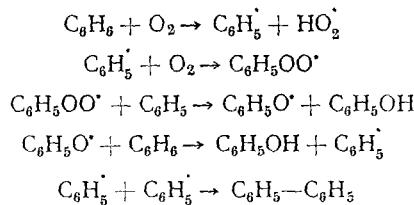
Кинетика газофазного окисления бензола была изучена Иоффе²⁶⁻³⁰ и Норришем³¹. Кинетические кривые расходования бензола и накопления фенола имеют характерный для автоокислительных процессов

ТАБЛИЦА 1

Окисление бензола

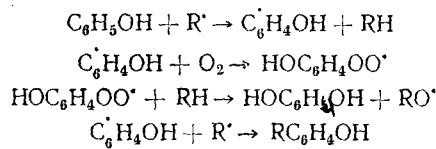
Условия окисления	Продукты окисления	Выход фенола, %	Ссылки на литературу
Смесь бензол — воздух, 300—500°	Фенол, дифенил, малеиновая и муравьиная кислоты	0,5—1,0	19,20
Бензол — воздух { колонна без 520—685° { насадки	{ фенол, смолы, { CO, CO ₂ , CH ₄	по весу 20—26	27
{ колонна с { насадкой	{ фенол, смолы, { CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂	16—18	
O ₂ + N ₂ + C ₆ H ₆ , 680°	фенол, смолы	30	14
Атомарный кислород + C ₆ H ₆ , 180—230°		4,5—27	22
Атомарный кислород + C ₆ H ₆	фенол, дифенил	43	13
C ₆ H ₆ — воздух, I ₂ (0,02%), 604°	CO, CO ₂	56,5	12
5% O ₂ + C ₆ H ₆ , 400—500°	фенол, смолы	до 75	5
Окислы хрома, молибдена, ванадия, tantalта			
Бензол — воздух, V ₂ O ₅ , 316°	фенол, малеиновая кислота	1,9	16
Бензол + циклогексан (10%) 585°		62	23
Бензол + легкоокисляемые органические вещества 400°	фенол, CO, CO ₂	20—26	28
Бензол + циклогексан (0,2—0,3%), 449°	смолы, CH ₄ , C ₂ H ₂	30	15

S-образный вид. В начальный период кинетика реакции описывается уравнением: глубина превращения = $\text{const} \cdot e^{\Psi t}$, $\Psi = \text{const} \cdot e^{-32000/T}$ при 660—685° и (C₆H₆) : (O₂) = 2 : 1³⁰. Предполагается, что ускорение реакции происходит вследствие окисления таких побочных продуктов, как метан, этилен и т. п.³⁰. Для начальной стадии окисления была предложена следующая схема^{30, 31}



Имеющиеся экспериментальные данные пока не позволяют окончательно принять или отвергнуть эту схему для газофазного окисления при высокой температуре. Следует только отметить, что реакция феноксильного радикала с бензолом эндотермична на 17 ккал/моль и должна протекать весьма медленно. Более быстрыми должны быть реакции феноксильного радикала с O₂, бензолом («прилипание») и с фенильным радикалом.

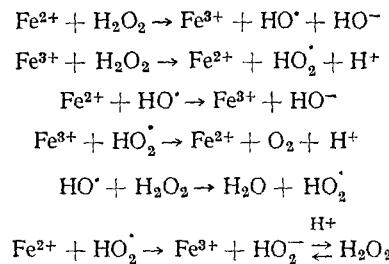
Фенол является промежуточным продуктом и подвергается дальнейшему окислению. Окисление фенола было изучено Иоффе при 650° и была предложена схема окисления фенола в присутствии бензола (RH — бензол)²⁶:



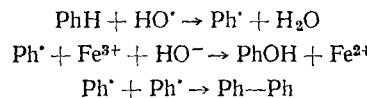
В этой схеме вызывает сомнение первая реакция — отрыв H от $\text{C} — \text{H}$ -связи фенола. В молекуле фенола наиболее слабая $\text{O} — \text{H}$ -связь, и именно по ней должна осуществляться атака радикала на молекулу фенола с образованием феноксильного радикала.

III. ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА РЕАКТИВОМ ФЕНТОНА

Реактив Фентона (водный раствор FeSO_4 и H_2O_2) является источником гидроксильных радикалов и используется для окисления органических соединений³²⁻⁴⁵. В отсутствие окисляющегося вещества перекись водорода распадается в результате протекания следующих реакций^{41, 45}:



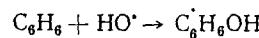
Константа скорости первой реакции, согласно⁴⁶, равна $k = 1,8 \cdot 10^9$ $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$. При окислении бензола реактивом Фентона на молекулу бензола атакуют гидроксильные радикалы. Продуктами окисления бензола являются фенол и дифенил (в присутствии кислорода дифенил не образуется). В первых работах по окислению бензола^{33, 37} предполагался следующий механизм реакции:



Если окисление протекает через отрыв атома водорода от молекулы бензола, то при окислении дейтерированного бензола должен наблюдаться изотопный эффект. Однако изотопный эффект при окислении бензола реактивом Фентона отсутствует⁴¹. В работе Диксона и Нормана⁴⁵ были изучены (методом ЭПР) свободные радикалы, образующиеся в системах $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ti}^{3+}$ и $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ti}^{3+} + \text{C}_6\text{H}_6$, и было установлено, что в присутствии бензола гидроксильные радикалы исчезают, а появляются новые радикалы, которым было приписано строение:

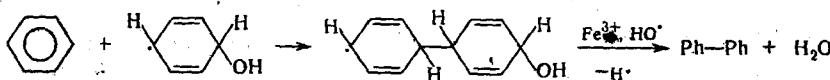


т. е. происходит присоединение гидроксильного радикала к бензолу. Существование такого радикала доказано также спектроскопически⁴⁷; вычислена константа скорости присоединения OH^\cdot к C_6H_6 , равная $4,3 \cdot 10^9 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$ (23°). Большая скорость реакции присоединения свободного гидроксила к бензолу и отсутствие изотопного эффекта свидетельствуют о том, что окисление бензола реактивом Фентона начинается с присоединения OH^\cdot к молекуле бензола



Радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ окисляется затем до фенола по реакции с Fe^{3+} и HO^\cdot . Наряду с окислением в фенол, этот радикал, по-видимому, взаи-

модействует с бензолом, а продукт такого присоединения окисляется до дифенила:

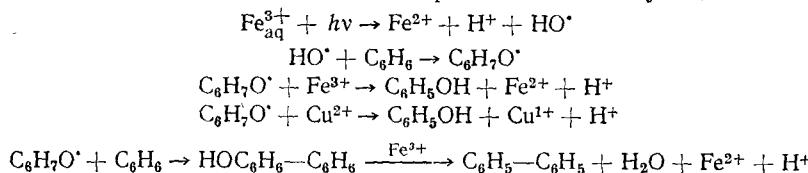


В присутствии кислорода радикал $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^\cdot$ окисляется в фенол по реакции с O_2 , и, по-видимому, эта реакция протекает настолько быстро, что она успешно конкурирует с реакцией присоединения $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^\cdot$ к бензолу; поэтому дифенил в присутствии кислорода не образуется. Не исключено, однако, что с повышением температуры наряду с реакцией «прилипания» OH к бензолу начинает осуществляться в небольшой степени и реакция отрыва атома водорода. Об этом свидетельствует увеличение изотопного эффекта: $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,25$ (20°) и $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,37$ (70°) при окислении смеси обычного и дейтерированного бензола реагентом Фентона⁴⁸.

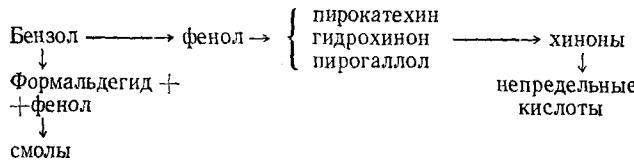
Гидроксилирование ароматических соединений можно осуществлять не только реагентом Фентона, но и такими системами, как $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ и $\text{Ti}^{3+} + \text{O}_2$, однако в этих системах гидроксилирующим агентом является не радикал HO^\cdot , а по-видимому⁴⁹, радикал HO_2^\cdot . Так, например, при гидроксилировании N -ацетанилида реагентом $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{комплекс Fe}^{2+}$ (ЕДТА) (в такой системе реагирует радикал HO^\cdot) получается следующий состав изомеров N -ацетиламинофенолов: орто- 46,5%, мета- 2,5% и пара- 51%. А гидроксилирование N -ацетиламилида в системе $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ ($\text{Ti}^{3+} + \text{O}_2$) приводит к составу: орто- 35%, мета- 33%, пара- 32%. Это указывает на атаку молекулы N -ацетиламилида не гидроксильным радикалом, а иной частицей (например, радикалом HO_2^\cdot).

IV. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ И ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Окислению бензола в водных растворах при инициирующем действии разного рода облучений посвящены работы⁵⁰⁻⁷¹. При облучении светом Hg -лампы ($\lambda = 313 \text{ m}\mu$) раствора бензола в воде, содержащей ионы Fe^{3+} , образуются⁵⁰ фенол, дифенил и Fe^{2+} . Добавление иона Cu^{2+} снижает долю дифенила. Предполагают механизм, в котором гидроксильный радикал отрывает атом водорода от молекулы бензола. Результаты окисления бензола реагентом Фентона убедительно свидетельствуют о реакции присоединения OH к бензолу. Поэтому для окисления бензола ионами Fe^{3+} можно предложить следующий механизм:



При окислении бензола в водном растворе в поле ультразвуковых волн образуется фенол, который легко реагирует дальше по такой схеме⁵²:

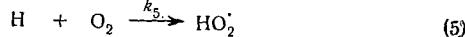
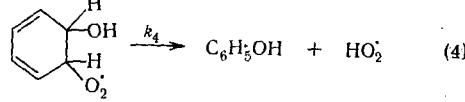
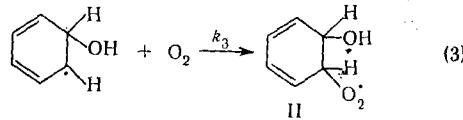
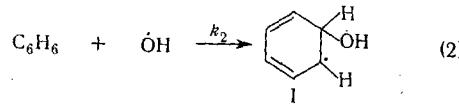
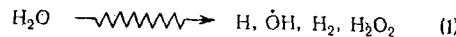


Радиолизу водных растворов бензола под действием γ -лучей Co^{60} посвящены работы⁵⁴⁻⁶⁴. При комнатной температуре в отсутствие O_2 окисление в двухфазной системе бензол — вода идет за счет продуктов радиолиза воды — H_2O_2 , OH , HO_2 . Выходы фенола незначительны: 2,64—2,94 ммол/л — килорентген^{54, 55}. В присутствии кислорода радиационный выход фенола растет и достигает $G=2$ молекулы/100eV. Прокурин и Барелко⁵⁵ впервые установили, что добавление ионов Fe^{2+} или Fe^{3+} увеличивает выход фенола до $G=6$ и изучили окисление бензола (под действием γ -лучей, при давлении кислорода 10 атм) в широком интервале температур от 20 до 220°. Главными продуктами радиолиза водно-бензольных смесей (вода : бензол, как 32 : 1) в этих условиях являются фенол и смола. Максимальный выход фенола составляет при 200° 0,035 M, одновременно образуется 0,025 M смолы. Смола содержит как фенольные производные, так и полифенилы. Выше 200° выход фенола уменьшается. Если прекратить облучение, то реакция продолжается с самоускорением. Авторы полагают, что при высоких температурах окисление бензола является цепным разветвленным процессом.

При облучении растворов бензола рентгеновскими лучами получают фенол, дифенил (в отсутствие кислорода), перекись водорода⁶⁸, диальдегиды⁶⁹. В отсутствие кислорода радиационный выход G основных продуктов окисления равен 0,34 для фенола, 0,55 для дифенила, 0,60 для водорода, больше 0,60 для перекиси водорода. В присутствии O_2 или ионов Fe^{2+} , Cu^{2+} выход фенола возрастает.

В работе⁶⁹ показано, что фенол и диальдегиды образуются параллельно, приблизительно в одинаковых количествах: $G_{\text{фенола}} = 1,8$; $G_{\text{диальд.}} = 1,5$.

Рассмотрим механизм радиолиза водных растворов бензола^{62, 69}:

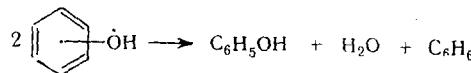


Реакция (2) проходит быстрее, чем (3). В работе⁶² измерены константы k_2 и k_3 при 23°:

$$k_2 = (4,3 \pm 0,9) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

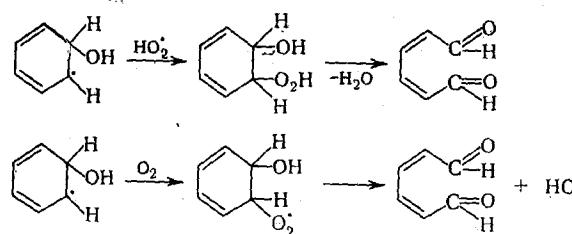
$$k_3 = (5,0 \pm 0,6) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Как видно из схемы, фенол образуется при окислении радикала (I) кислородом, кроме того происходит диспропорционирование радикала^{41, 69}.



Логичнее считать, что реакции (3) и (4) идут в одну стадию.

Образование диальдегида одновременно с фенолом может протекать по следующим гипотетическим реакциям^{64, 70}:



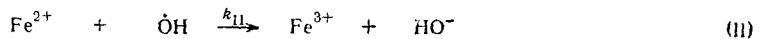
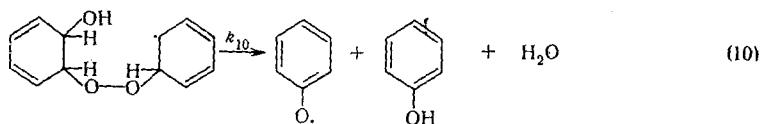
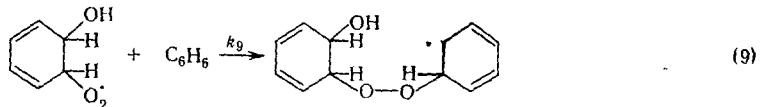
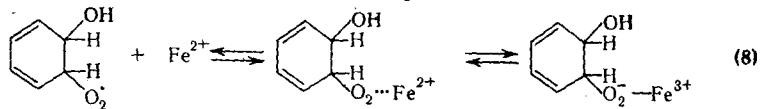
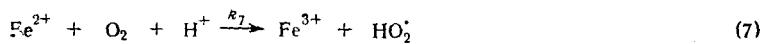
Итак, независимо от источника облучения, реакцию окисления бензола инициируют продукты радиолиза воды OH , HO_2 . Схема окисления бензола аналогична механизму окисления реактивом Фентона: радикал OH присоединяется к бензолу, образовавшийся таким образом радикал окисляется затем кислородом до фенола и других продуктов. Отдельные авторы⁷¹ считают, что окисление бензола под действием облучения пригодно для производства фенола таким путем, особенно, если использовать добавки ионов железа. Однако большим недостатком радиационно-химического окисления является значительное количество образующихся смол — продуктов конденсации фенола с побочными соединениями. Наряду со смолами образуются также пирокатехин, гидрохинон, оксибензойные кислоты, малеиновая кислота и другие соединения в малых количествах.

Как неоднократно отмечали, добавление ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , в малых количествах (от 10^{-4} до $10^{-3} M$) при радиационном окислении бензола значительно повышает выход фенола. Совсем недавно группа японских исследователей использовала каталитическое влияние ионов железа и меди для радиационно-катализитического окисления бензола⁷²⁻⁷⁹. Окисление бензола проводили в водных растворах FeSO_4 , FeCl_2 , CuCl_2 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при концентрациях от 10^{-4} до $0,1 M$. Реакционная смесь при давлении кислорода 30 атм облучалась γ -лучами Co^{60} в течение 25 минут при различных температурах от 100 до 200° . Если реакцию проводят с ионом Fe^{2+} , то максимальный выход фенола составляет 27 мг из 1 мл бензола, то есть 2,5 %. При участии ионов Cu^{2+} из 1 мл бензола получают 40 мг фенола, то есть 3,7 % в расчете на исходный бензол. В присутствии ионов железа и меди дифенил не образуется. Было установлено, что FeSO_4 обеспечивает высокий выход фенола как при γ -облучении, так и без него. При катализе ионом Fe^{3+} значительные количества фенола образуются только при γ -облучении, без него выход фенола значителен лишь при высоких температурах (больше 180°). При катализе CuSO_4 выход фенола достаточно высок как при облучении, так и без него⁷⁴ при температурах выше 180° . Катализитический эффект хлоридов железа и меди меньше, чем соответствующих сульфатов^{73, 74}. На реакцию сильно влияет чистота бензола; такие примеси, как толуол, тиофен, увеличивают выход фенола⁷⁵. Добавление аниона SO_4^{2-} сильно снижает количество образующегося фенола. Если в реакционный сосуд вводятся медные стружки, то количество фенола увеличивается. Повышение концентрации CuSO_4 от 10^{-4} до $10^{-2} M$ при 198° увеличивает выход фенола.

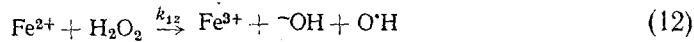
Фенол является главным продуктом реакции, но наряду с ним образуются в малых количествах ($\sim 10^{-4} M$) диоксибензолы, а также CO_2 ,

ацетальдегид, формальдегид, ацетон, уксусная кислота, муравьиная и малеиновая кислоты⁷⁷. Все эти соединения образуются в результате окисления фенола⁷⁶. Такой вывод был сделан после изучения продуктов окисления фенола в условиях, при которых окисляли бензол. При окислении фенола обнаружены все перечисленные выше соединения.

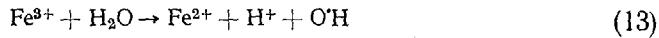
Изучение переноса кислорода с помощью O^{18} показало, что кислород переходит в фенол как из воды,⁷⁸ так и из O_2 . При окислении эквимолярной смеси бензола и гексадецилбензола после изотопного анализа фенола получили $k_H/k_D = 1,2$. Малый изотопный эффект говорит о том, что атом H отрывается не от молекулы бензола, а от свободного радикала, например $C_6H_6O\cdot$. На основании опытных и литературных данных японские исследователи предлагают механизм окисления бензола при действии γ -облучения и участии ионов железа и меди. Без оговорок они переносят схему радиационного инициирования (реакции 1—5), принятую для комнатной температуры, на случай высоких температур:



При 25° и $pH 2 - k_{11} = 2,6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ⁸⁰. Как утверждает в работе⁸¹, при $25^\circ k_2$ в 3,2 раза больше k_{11} .



При $150^\circ k_{12} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и, таким образом, меньше k_2 ⁸². Если катализаторами являются ионы Fe^{3+} или Cu^{2+} , то инициирующей будет реакция (13):

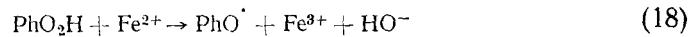
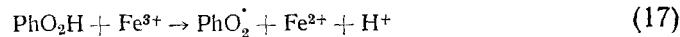
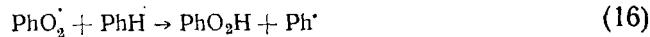


В ряде работ показана возможность этой реакции^{83, 84}. Роль иона Fe^{2+} определяется по приведенной схеме реакции (7), в результате которой образуется радикал $HO\cdot$. Авторы предполагают также, что ион Fe^{2+} стабилизирует перокси-радикал по реакции (8) и делает возможным протекание реакции (9). Как уже отмечалось выше, реакция радикала $C_6H_7O\cdot$ с O_2 идет в один акт. Поэтому реакции (8) — (10) представляются крайне маловероятными и являются в схеме лишними. Тормозящее действие Cl^- на реакцию окисления бензола объясняется гибелью радикалов OH по реакции:



При 25° $k_6 = 1,8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (рН 2). В 0,8 N H_2SO_4 величина k_6 возрастает в 8 раз⁸⁰, в то время как $k_2 = (4,3 \pm 0,9) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 23° . Если предположить одинаковый температурный ход для k_2 и k_6 , то реакции (1) и (6) могут конкурировать друг с другом при высоких температурах.

Японские авторы считают окисление бензола цепным разветвленным процессом и, на основании литературных данных⁸⁵, предлагают такую схему разветвления:



Эта схема встречает ряд существенных возражений. Реакция (14) не может идти со сколько-нибудь заметной скоростью, так как радикал PhO^\cdot — малоактивен, а C—H-связь в бензоле прочная. Эта реакция эндотермична (-17 ккал/моль) и не может сколько-нибудь успешно конкурировать с другими превращениями феноксильного радикала, таким, как окисление и присоединение к бензолу. Гидроперекись PhOOH не существует как молекулярное соединение (тем более при высокой температуре). Поэтому отпадают все реакции с ее участием. Более детально механизм ускорения реакции окисления бензола в присутствии ионов железа и меди будет рассмотрен в разделе, посвященном катализическому окислению бензола.

V. ИНИЦИИРОВАННОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА

Выше были рассмотрены различные способы окисления бензола в водных растворах. В работах^{86, 87} была доказана принципиальная возможность окисления жидкого бензола в фенол под давлением при температуре ниже критической ($t_{\text{кр}} = 288^\circ$). Окисление проводили в автоклаве при 230 — 270° и давлении 50 атм. В результате окисления образуются фенол и смолы. Реакция протекает с самоускорением, концентрация фенола в ходе реакции стремится к некоторому пределу. В отсутствие инициирующих воздействий при 250° максимальная концентрация фенола равна $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и достигается через 6 часов после начала реакции. Окисление бензола удается стимулировать путем введения легко окисляющихся веществ (циклогексан, циклогексанон) и путем пропускания вместе с воздухом двуокиси азота (газовый инициатор). На рис. 1 показаны кинетические кривые накопления фенола в опытах с двуокисью азота (2% NO_2 в смеси $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 1 : 1$). Двуокись азота ускоряет реакцию и повышает количество образовавшегося фенола. Результаты опытов сведены в табл. 2.

Фактических данных пока недостаточно для обсуждения конкретного механизма жидкофазного окисления бензола. Однако наблюдающиеся кинетические закономерности свидетельствуют о свободно-радикальном (возможно, цепном) механизме окисления. Сюда относятся: уско-

ТАБЛИЦА 2
Инициированное окисление бензола

<i>t</i> , °C	Условия	Скорость образования фенола, моль/л·мин	Фенол, мол. %	Глубина окисления, вес. %
250	Без добавок	0,07	0,16	0,7
230	2% C ₆ H ₁₂	0,18	0,23	6,5
250	1% C ₆ H ₁₀ O	1,70	0,50	6,0
250	NO ₂ непрерывно	0,49	0,80	5,3
250	NO ₂ 40 минут	0,23	0,33	2,0
250	NO ₂ + 1% C ₆ H ₁₂	0,31	0,48	2,7
267	NO ₂ непрерывно	0,88	1,10	4,0

ряющее действие на окисление бензола добавок таких сравнительно легко окисляющихся по цепному механизму веществ, как циклогексан и циклогексанон, сильное воздействие на реакцию NO₂, который ускоряет окисление других углеводородов, характерный для цепных реак-

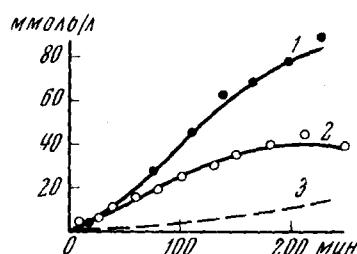


Рис. 1. Кинетические кривые накопления фенола при 250°: 1 — в опыте с непрерывным инициированием двуокисью азота, 2 — в опыте с начальным 40-минутным газовым инициированием, пунктиром показано накопление фенола в опыте без инициирования

ций автоокисления S-образный вид кинетических кривых накопления фенола. Следует отметить, что окисление бензола — самозатормаживающийся процесс, о чем свидетельствуют опыты с прерыванием инициирования этой реакции двуокисью азота (рис. 1).

VI. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Возможность окисления бензола в водном растворе при 170—200° в присутствии ионов железа и меди была установлена японскими исследователями, которые получили интересный экспериментальный материал по этому процессу^{72-79, 88}. Детальное изучение кинетики и механизма этой реакции было проведено в работах⁸⁹⁻⁹⁴. Бензол, растворенный в воде (при 185° растворимость бензола в воде составляет 0,21 моль/л), окислялся кислородом в автоклаве под давлением. В отсутствие ионов железа и меди при 185—200° бензол практически не окисляется, ионы Co²⁺, Mn²⁺ и Ti³⁺ не катализируют окисления бензола. В присутствии ионов меди и железа бензол достаточно быстро окислялся с образованием фенола. Наряду с фенолом в значительном количестве образуется смола фенольного характера, имеющая элементный состав C₆H₄O₄ (см. рис. 2), и в небольшом количестве — чизкомолекулярные продукты⁹²: ацетальдегид, формальдегид, ацетон, уксусная кислота и CO₂. Низкомолекулярные продукты образуются в результате окисления фенола⁷⁶. Каталитическое окисление бензола представляет собой автокатализическую реакцию^{89, 92} (см. рис. 2). Кинетика накопления фенола подчиняется уравнению автокатализа второго рода: $dx/dt = k(1-x)x^2$, где $x = [C_6H_5OH]/[C_6H_5OH]_{\text{макс}}$. Фенол является промежуточным продуктом в

этой реакции, что отчетливо видно из опытов с введением различных количеств фенола в исходный бензол (рис. 3): если начальная концентрация фенола меньше его максимальной концентрации, то фенол накапливается, если больше, — то концентрация фенола уменьшается. Из кинетических кривых накопления фенола и смолы следует (рис. 2), что последняя как раз образуется в результате окисления фенола. Опыты с

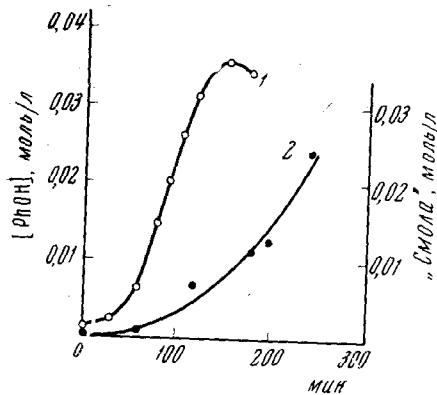


Рис. 2

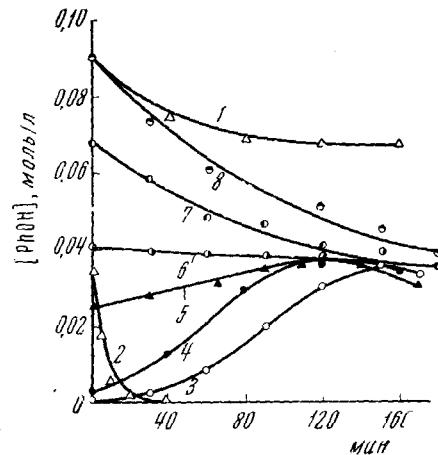


Рис. 3

Рис. 2. Кинетическая кривая накопления фенола (1) и смол (2) при 200°, $[\text{Cu}^{2+}] = 0,012 \text{ M}$, 5 мл бензола, 35 атм воздуха. Содержание смол, моль/л $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$

Рис. 3. Кинетические кривые накопления и расходования фенола при 200°, 35 атм (50% O_2), $[\text{CuSO}_4] = 0,0125 \text{ M}$: 1 — окисление фенола в бензоле, 2 — окисление фенола в водном растворе сульфата меди без бензола, 3—8 — кинетические кривые накопления и расходования фенола в водном растворе сульфата меди с бензолом (5 мл) в опытах с начальными добавками фенола

введением фенола в начале реакции (рис. 4) показали, что фенол является главным продуктом, обусловливающим автокатализ реакции⁹². Как это ни странно, но фенол, накапливаясь, ускоряет окисление исходного бензола (обычно в реакциях окисления углеводородов фенол выступает как ингибитор).

На примере ионов железа было установлено, что в ходе реакции происходит изменение валентного состояния этих ионов. Если в исходный раствор бензола в воде ввести трехвалентное железо, то в ходе реакции появляется и накапливается двухвалентное железо и наоборот. Окисление в присутствии ионов меди ускоряется, если ввести в реактор медную пластинку, причем в ходе реакции металлическая медь растворяется, т. е. появление в системе с какой-то скоростью ионов одновалентной меди по реакции: $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$ стимулирует процесс окисления. Несомненно, что окислительно-восстановительные реакции с участием ионов низшей и высшей валентности играют важную роль в катализитическом окислении бензола.

Кинетические закономерности окисления бензола с ионами железа и ионами меди очень сходны^{89,90}. С увеличением концентрации бензола максимальная скорость реакции $w_{\text{макс}}$ проходит через максимум, а максимальная концентрация фенола $[\text{PhOH}]_{\text{макс}}$ растет линейно. С увеличением парциального давления кислорода растет как $[\text{PhOH}]_{\text{макс}}$, так и $w_{\text{макс}}$. С ростом концентрации ката-

лизатора w_{\max} проходит через максимум, а $[PhOH]_{\max}$ растет в случае Cu^{2+} . С повышением концентрации водородных ионов скорость реакции уменьшается. Такие анионы как F^- , Cl^- , Br^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} снижают как скорость накопления фенола, так и $[PhOH]_{\max}$. Углеводороды (кумолов, циклогексен) и спирты (изопропанол, циклогексанол), введенные в количестве 2% от исходного бензола, замедляют окисление бензола. Максимальный выход фенола на израсходованный бензол (57%) был получен в опыте при следующих условиях: 200° , 0,012 моль/л Cu^{2+} , 5 мл бензола на 100 мл воды, продолжительность 2 часа, $P_{O_2} = 17,5$ атм. Глубина реакции составляла 66%.

Механизм окисления бензола в этой реакции оказался тесно связанным с механизмом окисления фенола и с валентными превращениями. Поэтому в работе⁹³ было подробно изучено окисление фенола в условиях, аналогичных условиям окисления бензола, а также окисление ионов двухвалентного железа.

Оказалось, что фенол при 200° в водном растворе окисляется по трем направлениям: по реакции с молекулярным кислородом, по реак-

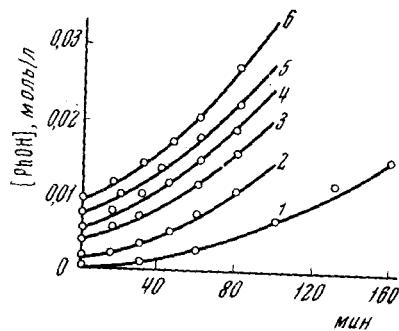
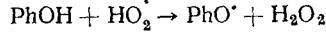
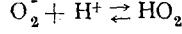
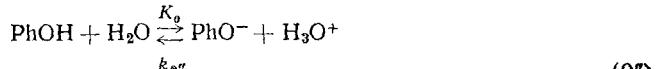
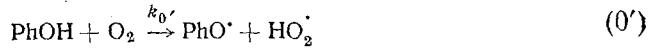


Рис. 4. Начальные участки кинетических кривых накопления фенола при 200° , 5 мл бензола, 90 мл раствора $[Fe^{3+}] = 0,006$ М, pH 1,2: 1 — без добавки фенола, 2—6 — с добавками фенола в концентрациях (М): 0,0018 (2), 0,0046 (3), 0,0057 (4), 0,0074 (5) и 0,0100 (6)

ции с ионом трехвалентного железа и по реакции со свободными радикалами (HO^\cdot и OH_2^\cdot).

С кислородом реагирует молекула фенола и фенолят-ион:

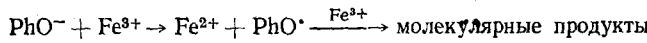


$PhO^\cdot + O_2 (HO_2^\cdot) \rightarrow$ продукты дальнейшего окисления (K — константа равновесия).

Экспериментально установлено, что при 200° $w = 2k[PhOH][O_2]$, $2k = a + b[H^+]^{-1}$, $a = (1,13 \pm 0,17) \cdot 10^{-5}$ л/моль · сек, $b = (2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$. Из сопоставления со схемой получаем: $\frac{1}{2}a = k_0'$, $\frac{1}{2}b = K_0 k_0''$.

Реакция между фенолом и ионом Fe^{3+} изучалась под давлением в атмосфере аргона. Было установлено, что скорость реакции $w = k[PhOH] \cdot [Fe^{3+}] [H^+]^{-1}$, $k = (3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$, при 200° .

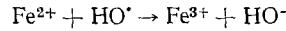
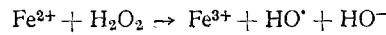
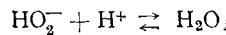
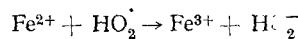
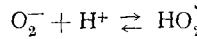
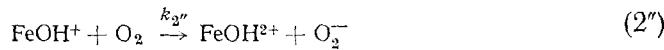
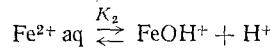
Предполагается, что окисление идет по реакции:



Ионы Fe^{2+} (ион Fe^{2+} вводили в виде соли Мора) окисляются при 200° со скоростью:

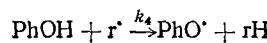
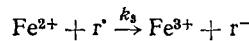
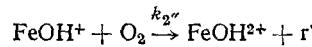
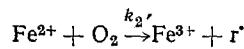
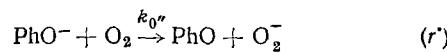
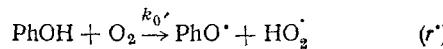
$$w = (4,25 \cdot 10^{-3} + 9,0 \cdot 10^{-5} [\text{H}^+]^{-1}) [\text{Fe}^{2+}] [\text{O}_2] \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$$

Механизм окисления ионов Fe^{2+} , согласно литературным данным $95-103$, следующий:



Лимитирующей стадией являются реакции (2') и (2''). Последующие превращения с участием HO^\cdot , HO_2^\cdot и H_2O_2^- осуществляются весьма быстро, концентрации реагирующих частиц — радикалов и перекиси водорода — являются кинетически равновесными. Так как одна молекула кислорода окисляет в конечном счете 4 иона Fe^{2+} , то скорость окисления Fe^{2+} в соответствии со схемой, равна: $w = 4k_2' [\text{Fe}^{2+}] [\text{O}_2] + 4k_2'' K_2 [\text{Fe}^{2+}] [\text{O}_2] [\text{H}^+]^{-1}$. Из сопоставления с экспериментальной зависимостью получаем (при 200°) $k_2' = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$, $k_2'' K_2 = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$. Сульфат-ион ускоряет окисление Fe^{2+} .

Радикалы HO^\cdot и HO_2^\cdot , образующиеся по реакциям O_2 с Fe^{2+} и фенолом, реагируют с фенолом. Поэтому механизм окисления фенола можно представить в виде совокупности следующих реакций (r^\cdot — обобщенный символ активного радикала):



Скорость окисления фенола, в соответствии с такой схемой, равна:

$$w = (k_0 [\text{O}_2] + k_1 [\text{Fe}^{3+}] + k_4 [r^\cdot]) [\text{PhOH}]$$

ТАБЛИЦА 3

Вклад различных реакций в общую скорость окисления фенола при 200°

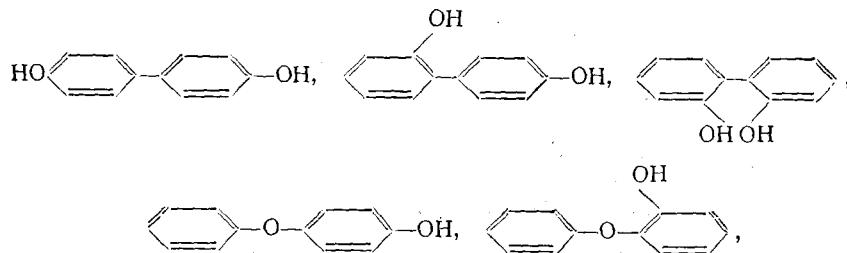
$[O_2]$, моль/л	$[H^+]^{-1}$, л/моль	$[Fe^{3+}] \cdot 10^3$, моль/л	$2k_0[O_2] \cdot 10^5$, сек $^{-1}$	$k_1[Fe^{3+}] \cdot 10^6$, сек $^{-1}$	$k_1[r] \cdot 10^6$, сек $^{-1}$	$\frac{w \cdot 10^6}{[PhOH]}$, сек $^{-1}$
0,22	12,6	2,2	1,05	0,97	0,73	2,75
0,22	12,6	1,1	1,05	0,48	0,47	2,00
0,22	12,6	0,5	1,05	0,22	0,03	1,30
0,22	12,0	0,9	0,88	0,38	0,50	1,76
0,44	6,0	17,0	1,20	4,10	5,70	11,00
0,22	52,4	0,2	3,00	0,36	0,81	4,47

В табл. 3 приведены скорости каждой из трех реакций расходования фенола для опытов, отличающихся исходными условиями⁹³.

Из табл. 3 видно, что вклад реакций свободных радикалов составляет от 2 до 50% (в разных опытах).

Реакция гидроксильных радикалов с фенолом в водных растворах исследована в работах^{62, 104-108}. В работе¹⁰⁴ гидроксильные радикалы получали по реакции Ti^{3+} с H_2O_2 , в этой системе методом ЭПР было обнаружено образование феноксильных радикалов из фенола. Естественно было предположить следующее течение реакции: $HO \cdot + PhOH \rightarrow H_2O + PhO \cdot$. Однако, методом импульсного радиолиза⁶² было установлено, что первичным радикальным продуктом реакции $HO \cdot$ с фенолом был дигидроксиклогексадиенил, т. е. гидроксил присоединяется к молекуле фенола $HO \cdot + C_6H_5OH \rightarrow HO-C_6H_5-OH$. Объяснение этому противоречию дано в работах^{105, 106}. Методом импульсного радиолиза установлено, что гидроксил действительно присоединяется к фенолу, но образовавшийся радикал $HO-C_6H_5-OH$ является неустойчивым и в водном растворе быстро превращается в феноксил и воду. Эта реакция катализируется ионами H^+ , HO^- , $H_2PO_4^-$. В водном растворе при pH 6,3 константа скорости реакции распада радикала¹⁰⁶ $HO-C_6H_5-OH$ составляет $4,7 \cdot 10^3$ сек $^{-1}$. Этот радикал взаимодействует также с другими свободными радикалами. Константа скорости присоединения $HO \cdot$ к фенолу в водном растворе при комнатной температуре равна: $1,06 \cdot 10^{10}$ л/моль · сек при pH 6,7-7¹⁰⁷ и $0,51 \cdot 10^{10}$ при pH 9¹⁰⁸.

Феноксильные радикалы в водном растворе быстро рекомбинируют с образованием в конечном счете димерных продуктов. Рекомбинация феноксильных радикалов протекает с константой скорости $k = 5,6 \cdot 10^9$ л/моль · сек (определенена методом флеш-фотолиза¹⁰⁹). Среди продуктов превращения фенола в процессе фотолиза как в присутствии, так и в отсутствие кислорода обнаружены такие соединения¹¹⁰:



а также двухатомные фенолы.

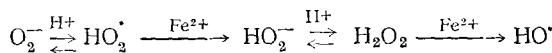
Таким образом, на основании кинетических данных по окислению фенола и современных представлений о механизме окисления Fe^{2+} , следует, что при катализированном окислении бензола в присутствии ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} бензол может быть атакован радикалами HO^\cdot и HO_2^\cdot .

В начальный момент катализированного окисления бензола свободные радикалы образуются по реакциям:



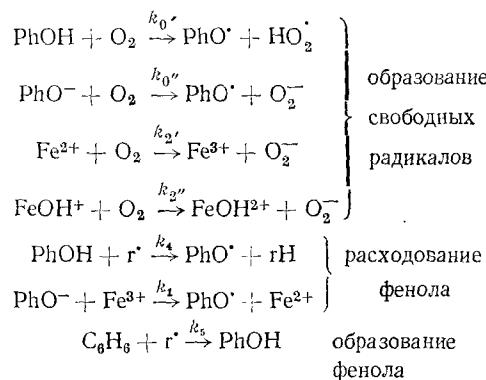
Реакция (2') протекает гораздо быстрее, чем (2''), поэтому при введении в начале реакции Fe^{2+} окисление развивается быстрее, чем с Fe^{3+} . По этой же причине медная поверхность в присутствии ионов Cu^{2+} ускоряет процесс: образующиеся с постоянной скоростью Cu^+ по реакции Cu^{2+} с Cu^0 , затем окисляются O_2 с образованием O_2^\cdot (по реакции, аналогичной 2'). Таким образом, ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} (Cu^{2+} и Cu^+) в начальный период окисления являются единственным источником радикалов HO^\cdot и HO_2^\cdot .

В развивающейся реакции существенную роль в образовании радикалов начинает играть фенол. Во-первых, он реагирует с O_2 непосредственно, с образованием O_2^\cdot , а O_2^\cdot в результате ряда последовательных реакций превращается в гидроксильный радикал:



Во-вторых, восстанавливая Fe^{3+} в Fe^{2+} , фенол повышает концентрацию Fe^{2+} , и, таким образом, увеличивает скорость образования радикалов по реакции (2'). Увеличение скорости образования радикалов по мере накопления фенола и является причиной автокатализического протекания реакции.

Схематически окисление реакции бензола может быть представлено в виде следующих реакций:



В работе⁹⁴ был проведен расчет кинетических кривых накопления фенола и расходования бензола по такой схеме. В расчете были использованы константы скоростей реакций 0, 1 и 2 из опытов по окислению фенола, отношение k_4/k_5 было вычислено из соотношения концентраций бензола и фенола в точке максимума концентрации фенола, концентра-

ции Fe^{2+} и Fe^{3+} были взяты из опыта. При условиях опыта (200° , $\text{pH} 1,90$) константы имеют следующие значения:

$$k_0 = k_{0'} + k_{0''}K_0 [\text{H}^+]^{-1} = (2,43 \pm 0,30) 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$k_1 = (k_1' K_0 + k_1'' K_1) [\text{H}^+]^{-1} = (2,80 \pm 0,20) 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$k_2 = k_{2'} + k_{2''}K_2 [\text{H}^+]^{-1} = (2,86 \pm 0,20) 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Из рис. 5 видно, что результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными. На рис. 6 показано изменение вклада каждой отдельной реакции в суммарный процесс образования радикалов. Отчетливо видно, что в развивающемся процессе основным источником радикалов является реакция фенола с кислородом.

Гидроксилирование бензола в этой реакции происходит в результате присоединения радикала к молекуле бензола. Об этом свидетельст-

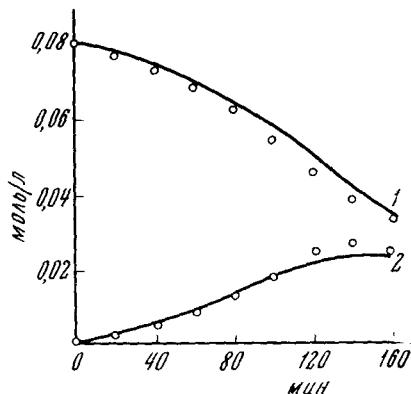


Рис. 5

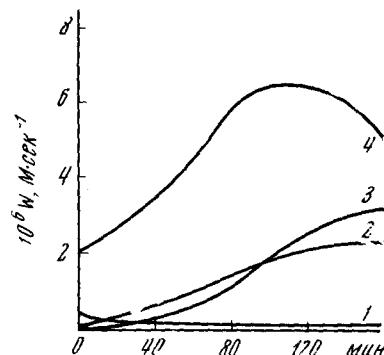


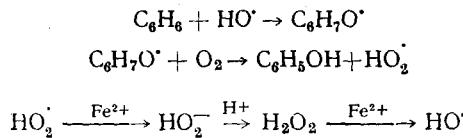
Рис. 6

Рис. 5. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) кинетические кривые расходования бензола (1) и накопления фенола (2)

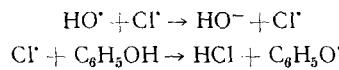
Рис. 6. Скорости различных реакций при 200° , $\text{pH} 1,90$ и 35 атм кислорода: 1 — окисление иона Fe^{2+} , 2 — окисление фенола по реакции с кислородом, 3 — окисление фенола по реакции с радикалами, 4 — расходование бензола

вует близкий к единице изотопный эффект при окислении C_6H_6 и C_6D_6 ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,2^{78}$), а также тот факт, что отношение констант скоростей реакций радикалов с бензолом и фенолом близко к единице⁹⁴. Действительно, если бы свободный радикал (HO^\cdot или HO_2^\cdot) отрывал H от бензола, то в этом случае $k_5 \ll k_4$, так как прочность $\text{C}-\text{H}$ -связи в бензоле 102 ккал/моль, а прочность $\text{O}-\text{H}$ -связи в феноле 85 ккал/моль. Из имеющегося экспериментального материала пока нельзя оценить вклад реакции каждого из радикалов (HO^\cdot и HO_2^\cdot) в гидроксилирование бензола. Несомненно одно: гидроксильные радикалы гидроксилируют бензол весьма активно, так как известно, что при комнатной температуре $k_{(\text{HO}^\cdot + \text{C}_6\text{H}_6)} = 4,3 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{45}$ т. е. очень высока. Вопрос о том, насколько радикал HO_2^\cdot может активно выступать как гидроксилирующий агент, пока остается неясным. В целом выяснено, что каталитическое окисление бензола в водном растворе при 170 — 220° представляют собой сопряженную автокаталитическую ион-радикальную реакцию окисления бензола и фенола с короткими цепями, в которой окисление бензола происходит по реакции радикального присоединения, что и обеспечивает

сравнительно высокий выход фенола. Длина цепи для условий опыта, приведенного на рис. 5, составляет 4 звена. Рост цепи происходит, по-видимому, по реакциям:



Описанный выше механизм окисления бензола объясняет все кинетические закономерности этой реакции. Тормозящее действие анионов, таких как Cl^- , Br^- , обусловлено реакциями:



в результате которых снижается концентрация гидроксилирующего агента, а фенол продолжает расходоваться по реакциям с Cl^\cdot (Br^\cdot). Тормозящее действие добавок некоторых органических соединений⁹¹ также связано с тем, что гидроксильные радикалы расходуются не на гидроксилирование бензола, а на окисление органического соединения.

VII. ДРУГИЕ СПОСОБЫ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА

В ряде работ окисление бензола кислородом производили под давлением в жидкой фтористоводородной кислоте¹¹¹⁻¹¹³. В результате реакции при 200° образуются фенол, дифенил и сажа, т. е. в этих условиях параллельно с окислением происходит дегидрирование бензола до углерода. Окислы мышьяка и селена позволяют снизить температуру окисления. В качестве катализатора¹¹² использовалась также смесь $\text{HF}-\text{BF}_3$, в качестве окислителя использовали O_2 , озон, SO_2 , атомарный кислород. Фенол образуется в очень малых количествах.

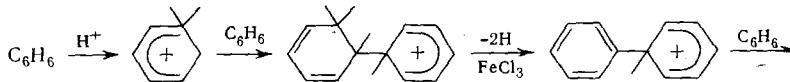
Бензол удается окислить до фенола, используя в качестве окислителя CuSO_4 , и нагревая смесь бензола и водного раствора CuSO_4 до 304°¹¹⁴. Максимальный выход фенола (66%) получается, если вместе с CuSO_4 ввести фосфат натрия. Бензол может быть окислен до фенола ацетатом и бензоатом меди (210—250°, вода)¹¹⁵. При 250° за 5 часов образуется 0,135 моля фенола на 1 израсходованный моль соли CuSO_4 ($\text{C}_6\text{H}_6 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$).

Фенол получается при окислении бензола кислородом в присутствии воды и гетерогенного катализатора¹¹⁶, имеющего состав: 6% Cu и 17% Mo на Al_2O_3 при 300°. С хорошим выходом (75% на прореагировавший бензол) фенол получается путем окисления бензола кислородом в среде бензойной кислоты в присутствии таких катализаторов как окислы железа, меди и серебра (260°, непрерывная азеотропная отгонка воды)¹¹⁷.

Попытка окислить бензол в углеводороде в присутствии суспендированных солей и окислов титана при 25—100° показала, что в этих условиях фенол образуется в ничтожных количествах¹¹⁸.

Бензол можно полимеризовать в полифенил в присутствии кислот Льюиса, окислителя и воды. При кипячении бензола с безводным хлорным железом образуется полифенильная смола¹¹⁹. Следы воды ускоряют реакцию. Наряду с полимером образуется хлорбензол. FeCl_3 вы-

ступает как катализатор катионной полимеризации и как окислигель:



Аналогичный механизм образования полифенила из бензола предполагается для процесса в присутствии MoCl_5 и H_2O^{120} и в присутствии AlCl_3 , CuCl_2 и H_2O . Образующийся полимер — параполифенилен — термостоек (до 525°) и имеет высокий молекулярный вес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dow Chemical Co, Ам. пат. 1547725 (1925).
2. Dow Chemical Co, Ам. пат. 1595299 (1926).
3. Federal Phosphorus Co, Ам. пат. 1735327 (1929).
4. C. Bibb, H. Lucas, Ind. Eng. Chem., 21, 635 (1929).
5. I. G. Farbenindustrie, Герм. пат. 501467 (1930).
6. R. Fort, C. N. Hinschelwood, Proc. Roy. Soc., A127, 218 (1930).
7. E. W. Mardles, Trans. Faraday Soc., 27, 712 (1930).
8. Ю. С. Залкинд, А. Золотарев, ЖПХ, 6, 681 (1933).
9. J. H. Bergoin, Proc. Roy. Soc., A179, 539 (1940).
10. D. M. Newitt, J. H. Bergoin, Там же, A153, 448 (1936).
11. W. I. Denton, H. G. Doherty, R. H. Krieble, Ind. Eng. Chem., 42, 777 (1950).
12. R. A. Hartman, Ам. пат. 2382148 (1946); С. А., 40, 955 (1946).
13. F. Porter, Ам. пат. 2392875 (1946); С. А., 40, 2470 (1946).
14. R. H. Krieble, W. I. Denton, Ам. пат. 2415101 (1947); С. А., 41, 2751h (1947).
15. R. H. Krieble, W. I. Denton, Ам. пат. 2440233, 2440234 (1948); С. А., 42, 6851a (1948).
16. C. H. Schleman, W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. пат. 2456597 (1949); С. А., 43, 1805e (1949).
17. G. G. Joris, Ам. пат. 2546639, 2546640 (1951); С. А., 45, 9561e (1951).
18. Y. Hosaka, T. Naito, Y. Urano, J. Chem. Soc. Japan, 57, 282 (1954).
19. Y. Hosaka, Там же, 57, 197 (1954).
20. Y. Hosaka, Y. Urano, M. Yasumoto, Там же, 57, 375 (1954).
21. Chu Ju-Chin, D. F. Othmer, Ind. Eng. Chem., 45, 1266 (1953).
22. Л. И. Аврааменко, И. И. Иоффе, Р. В. Лоренцо, ДАН, 66, 1111 (1949).
23. M. Donald, M. Darlington, Ind. Chem., 34, 5 (1958).
24. Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Армянск. хим. ж., 19, 140 (1966).
25. И. И. Иоффе, Н. И. Широкова, Вестник АН СССР, 11, 96 (1948).
26. И. И. Иоффе, ЖФХ, 28, 772 (1954).
27. И. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич, Н. И. Широкова, ЖФХ, 28, 1386 (1954).
28. И. И. Иоффе, Я. С. Левин, И. Г. Кронич, ЖФХ, 28, 1395 (1954).
29. И. И. Иоффе, ЖФХ, 28, 1555 (1954).
30. И. И. Иоффе, сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955.
31. R. G. W. Norrish, F. R. S. Taylor, G. W. Taylor, Proc. Roy. Soc., A234, 160 (1956).
32. Ono, Oyamada, Katsumagi, J. Chem. Soc. Japan, 41, 209 (1938).
33. M. Merz, W. Waters, J. Chem. Soc., 1949, 2427.
34. J. Loeff, G. Stein, J. Weiss, Там же, 1949, 2074.
35. G. Stein, J. Weiss, Там же, 1949, 3249.
36. J. Johnson, G. Stein, J. Weiss, Там же, 1951, 3275.
37. J. H. Baxendale, J. Magee, Disc. Faraday Soc., 14, 160 (1953).
38. C. M. Coppinger, J. Am. Chem. Soc., 79, 2758 (1957).
39. R. Norman, Radda, Proc. Chem. Soc., 1962, 138.
40. J. A. Hamilton, J. P. Friedmann, J. Am. Chem. Soc., 85, 1008 (1963).
41. J. R. L. Smith, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., 1963, 2897.
42. N. Uri, Chem. revs., 50, 375 (1952).
43. A. Haber, J. Weiss, Proc. Roy. Soc., A147, 332 (1934).
44. Н. А. Высоцкая, ЖФХ, 38, 1688 (1964).
45. W. T. Dixon, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., 1963, 2897.

46. J. H. Baxendale, M. G. Evans, G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 155 (1946).

47. L. M. Dorfman, J. A. Taub, R. E. Buhler, *J. Chem. Phys.*, **36**, 549 (1962).

48. H. Hotta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 687 (1967).

49. H. Staudinger, V. Ulrich, *Naturforsch.*, **19b**, H10, 877 (1964).

50. T. J. Sworski, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1817 (1952).

51. J. H. Baxendale, *J. Mag. Res.*, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 205 (1955).

52. Ю. Ю. Лурье, П. Ф. Кандзас, А. А. Мокина, *ЖФХ*, **36**, 2616 (1962).

53. G. Stein, J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 3245.

54. G. R. Freeman, A. B. van Cleave, J. W. T. Spinks, *Canad. J. Chem.*, **31**, 448 (1953).

55. М. А. Прокурин, Е. В. Барелко, Сб. работ по радиационной химии, изд. АН СССР, М., 1955, стр. 99.

56. J. H. Baxendale, D. Smithies, *J. Chem. Phys.*, **33**, 604 (1955).

57. P. V. Phung, M. Wigton, *Radiation Res.*, **7**, 199 (1957).

58. М. А. Прокурин, Е. В. Барелко, Л. И. Карташева, *ДАН*, **121**, 671 (1958).

59. М. А. Прокурин, Ю. М. Колотыркин, Труды Второй конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева, **29**, 52 (1958).

60. E. J. Henley, J. Goodman, J. Tang, *Trans. Am. Nuclear Soc.*, **3**, 287 (1960).

61. H. Hotta, A. Terakawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 335 (1960).

62. L. M. Dorfman, J. A. Taub, R. E. Buhler, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3051 (1962).

63. G. C. Christensen, *Nukleonik*, **8**, 121—124 (1966).

64. Л. И. Карташева, А. К. Пикаев, *Хим. высоких энергий*, **I**, № 1, 22 (1967).

65. G. Stein, J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 3254.

66. G. Stein, J. Weiss, Там же, **1951**, 3265.

67. J. Loeff, G. Stein, *Nature*, **184**, 901 (1959).

68. J. H. Baxendale, D. Smithies, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 779.

69. J. Loeff, G. Stein, Там же, **1963**, 2623.

70. M. Daniels, G. Sholes, J. Weiss, Там же, **1956**, 832.

71. N. Siborovski, *Rev. prod. chim.*, **66**, 1305 (1963).

72. H. Hotta, N. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 717 (1963).

73. H. Hotta, A. Terakawa, K. Shimada, N. Suzuki, Там же, **36**, 721 (1963).

74. H. Hotta, N. Suzuki, A. Terakawa, Там же, **36**, 1255 (1963).

75. N. Suzuki, H. Hotta, Там же, **37**, 244 (1964).

76. K. Shimada, N. Suzuki, N. Itatani, H. Hotta, Там же, **37**, 1143 (1964).

77. H. Hotta, N. Suzuki, N. Itatani, K. Shimada, Там же, **37**, 1147 (1964).

78. H. Hotta, N. Suzuki, T. Abe, Там же, **39**, 417 (1966).

79. N. Suzuki, H. Hotta, H. Hashimoto, Там же, **39**, 422 (1966).

80. H. A. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **66**, 255 (1962).

81. C. Ferradini, *Adv. Inorg. and Radiochem.*, **3**, 171 (1961).

82. W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 462 (1951).

83. J. H. Baxendale, C. Wells, Там же, **53**, 800 (1957).

84. N. K. King, M. E. Winfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2060 (1958).

85. A. V. Tobolski, R. B. Mesrobian, *Organic peroxides*, Interscience Publ., N. Y., 1954.

86. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, *ДАН*, **117**, 458 (1957).

87. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, *ЖФХ*, **32**, 2374 (1958).

88. Akiko, Joshihiko, *J. Chem. Soc. Japan*, **66**, 1328 (1963).

89. Д. И. Метелица, Е. Т. Денисов, *ЖФХ*, **40**, 2162 (1966).

90. Д. И. Метелица, Е. Т. Денисов, А. Е. Семенченко, *ЖФХ*, **41**, 1905 (1967).

91. Д. И. Метелица, Е. Т. Денисов, А. Е. Семенченко, *ЖФХ*, **41**, 2708 (1967).

92. Д. И. Метелица, Е. Т. Денисов, *Нефтехимия*, **7**, 65 (1967).

93. Д. И. Метелица, Е. Т. Денисов, *Кинетика и катализ* (в печати).

94. Д. И. Метелица, Е. Т. Денисов, *ЖФХ* (в печати).

95. J. W. Lamb, L. W. Elder, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 137 (1931).

96. J. W. McBain, Там же, **5**, 623 (1901).

97. J. Weiss, *Naturwiss.*, **23**, 64 (1935).

98. A. M. Posner, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 382 (1953).

99. P. George, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4349.

100. J. Weiss, *Experientia*, **9**, 61 (1953).

101. E. Abel, *Monatsh. Chem.*, **85**, 227 (1954).

102. M. Cher, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 793 (1955).

103. F. E. Huffman, N. Davidson, Там же, **78**, 4836 (1956).

104. W. T. Dixon, R. O. C. Norman, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 97.

105. G. E. Adams, B. D. Michael, E. J. Land, *Nature*, **211**, 293 (1966).
106. E. J. Land, M. Ebert, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1181 (1967).
107. G. E. Adams, J. W. Boag, J. Currant, B. D. Michael, *Pulse Radiolysis*, Acad. Press, 1965, стр. 131.
108. M. Anbar, D. Meyerstein, R. Neta, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2660 (1966).
109. G. Dobson, L. J. Grosseiner, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 708 (1965).
110. H. I. Joschek, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3273 (1966).
111. J. H. Simons, R. E. Mc Arthur, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 364 (1947).
112. A. P. Lien, *Am. pat.* 2499515 (1950); *C. A.*, **44**, 5908 (1950).
113. J. H. Simons, *Am. pat.* 2530369 (1951); *C. A.*, **45**, 2979a (1951).
114. J. B. Braunworth, *Am. pat.* 2976329 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 12Л96.
115. M. Osamu, F. Kotago, H. Hatiro, *J. Chem. Soc. Japan*, **67**, 1141 (1964).
116. J. B. Braunworth, W. T. Winstead, *Am. pat.* 3033904 (1963); *C. A.*, **57**, 11107 (1963).
117. И. И. Иоффе, В. В. Сучков, В. И. Сущеня, Е. А. Мигге, *Авт. свид. СССР № 1769/15 (1966); РЖХим.*, **1967**, 4Н167П.
118. W. E. Loeb, *Am. pat.* 3033903 (1962); *РЖХим.*, **1963**, 20Н62.
119. P. Kovacic, C. Wu, *J. Polimer Sci.*, **47**, 45 (1960).
120. P. Kovacic, R. M. Lange, *J. Org. Chem.*, **28**, 968 (1963).

Филиал ин-та химической физики
АН СССР
Черноголовка