

УДК 542.943 : 547.514 : 547 : 54

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

*A. A. Сыров и В. К. Цысковский*

В обзоре рассмотрены различные методы окисления циклоолефинов молекулярным кислородом, азотной кислотой, водными растворами хлоридов палладия, золота, а также озонолиз. Выполнен анализ влияния строения олефина, растворителя, условий реакции на механизм действия окислителя. Цель обзора — сформулировать на основе рассмотрения механизмов реакций главное направление прикладных исследований в области синтеза алифатических кислородсодержащих соединений (кислот, альдегидов, спиртов) из циклоолефинов. Показано, что применение озона наиболее полно отвечает поставленной цели.

Библиография — 182 наименования.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	817
I. Окисление циклоолефинов молекулярным кислородом	818
II. Окисление циклоолефинов в карбонильные соединения. Катализ солями Pd, Au, Hg, Tl	831
III. Окисление циклоолефинов электрофильными реагентами	832

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время утверждилось мнение о том, что процессы окисления молекулярным кислородом *n*-алканов, алкилбензолов и циклоалканов — кратчайший и дешевый путь синтеза кислот, спиртов и соединений со смешанными функциями. Действительно, в области окисления этих соединений достигнуты большие успехи и многие процессы внедрены в промышленность. Вместе с тем, использование для этой цели циклоолефинов представляет не меньший интерес, однако исследования в этой области еще не вышли из стадии поиска.

Как известно, циклоолефины представляют собой циклические соединения с двойной связью в цикле. В соответствии с современными квантово-механическими взглядами<sup>1</sup> на природу двойной связи, одна из связей между атомами углерода образуется за счет гибридных  $sp^2$ -орбиталей. При этом у каждого из атомов углерода остается по одной свободной  $2p$ -орбитали, которые образуют  $\pi$ -связь за счет частичного перекрытия электронных облаков. Плоскость, в которой лежат  $2p$ -орбитали, перпендикулярна плоскости  $sp^2$ -орбиталей. Взаимное перекрывание электронных орбиталей осуществляется легче в случае  $\sigma$ -связей, чем в случае  $\pi$ -связей: первые более устойчивы, чем вторые.

Существует также другое описание двойной связи, предложенное Полингом<sup>2, 3</sup>: две тетраэдрически расположенные орбитали у каждого атома углерода взаимно перекрывают друг друга, образуя «бананообразные» связи.

Поскольку  $\pi$ -связь обладает большой поляризуемостью, кратные C—C-связи легко реагируют с электрофильными реагентами, т. е. они

имеют нуклеофильные свойства, а также способны присоединять радикалы, если последние являются достаточно реакционноспособными.

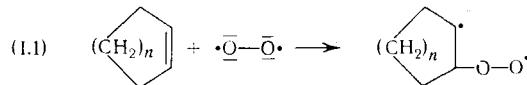
Очевидно, для того чтобы облегчить радикальное присоединение, нужно либо ослабить  $\pi$ -связь, либо активировать радикал.

Сильные электрофильные реагенты: хлор, бром, азотная кислота, тетраацетат свинца, перманганат калия, озон и др. реагируют как окислители. При окислении переход двух электронов, образующих ковалентную связь, может идти либо двухступенчато, по одному электрону (следовательно, радикально), либо по ионному типу, затрагивая сразу два электрона. Заместители у двойной связи, которые обладают отрицательным индуктивным эффектом ( $-I$ -эффект) (карбонильная, нитрильная, нитрогруппы и некоторые другие) уменьшают ее нуклеофильность. Электронная плотность  $\pi$ -связи, а следовательно, и скорость электрофильного присоединения при этом снижаются<sup>4</sup>.

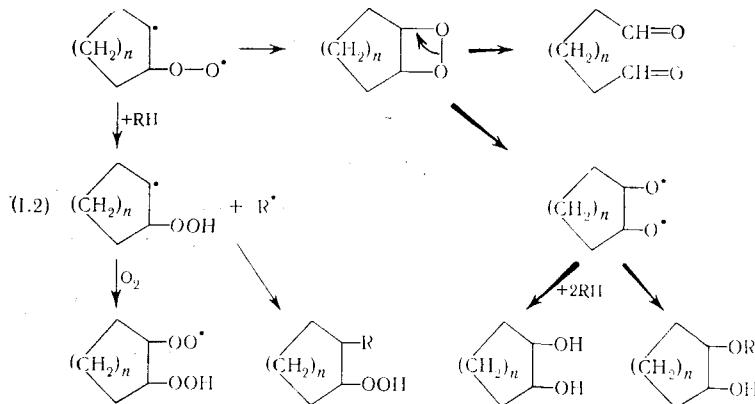
## I. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

### 1. О реакции присоединения кислорода к двойной связи

Познание вопросов механизма окисления немыслимо без знания структуры молекулы кислорода. Впервые большое внимание этому вопросу уделил Малликен<sup>5</sup>. Согласно физическим данным, молекула кислорода должна обладать свойствами бирадикалов (наличие двух неспаренных электронов, триплетное состояние, парамагнетизм). В таком случае, возвращаясь к теме настоящего обзора, в реакциях окисления циклоолефинов молекула кислорода присоединялась бы непосредственно к двойной связи:



Наиболее вероятным направлением дальнейшей реакции представляется образование циклической перекиси, последующая перегруппировка или радикальное разложение которой может привести к образованию как алифатических диальдегидов, так и циклоалкандиолов:



Однако в то же время известно, что молекула кислорода имеет относительно высокую прочность связей, а расстояние между атомами O—O (1,2074 Å) близко к длине двойной связи<sup>6</sup> C=O (1,21 Å).

Все эти данные заставляют предполагать, что электронное устройство молекулы кислорода сложнее, чем это представлялось на основе гипотезы о бирадикале. Как известно, во внешнем электронном слое атома кислорода находятся 6 электронов (2 электрона на орбитах 2s и 4 электрона на орбитах 2p). При объединении в молекулу допускают образование трехэлектронной связи<sup>7</sup>. При этом каждый атом кислорода использует одну из своих четырех валентных орбит для неподеленной пары, одну — для ординарной связи и две — для трехэлектронных связей:



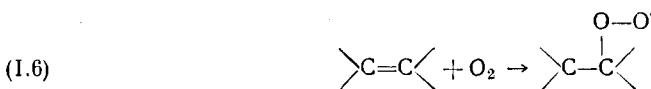
Насыщенная структура O=O также возможна, однако она энергетически менее выгодна и встречается в одном из возбужденных состояний (синглет). Реакции, в которых участвует синглетный кислород (например, окисление циклоолефинов), входят в новый развивающийся раздел химии и не могут быть рассмотрены в настоящем обзоре \*.

Вопрос об электронном состоянии молекулы кислорода с помощью метода молекулярных орбит (МО) обсуждается в книгах Слейтера, Спайса и Коулсона<sup>25-27</sup>. Метод МО впервые позволил объяснить, отчего молекула кислорода является парамагнитной.

Для того, чтобы O<sub>2</sub> превратить в бирадикал, необходимо подвести энергию в 60—70 ккал/моль<sup>28</sup>:



Подобная перестройка электронных облаков может быть вызвана либо термически, либо фотохимически, а при температурах  $\leqslant 200^\circ$  происходит, вероятно, в незначительной степени ( $\sim 10^{-5}\%$ ). Следовательно, в обычных условиях реакция окисления углеводородов могла бы иметь место, если бы энергия активации при отщеплении водорода молекулой кислорода (или присоединении последней по месту двойной связи) была достаточно низкой. Однако экспериментально определенные величины энергии активации начальных стадий окисления<sup>29</sup> для различных углеводородов:



составляют 15—30 ккал/моль.

Перестройка электронных облаков в молекуле кислорода происходит весьма легко лишь при взаимодействии с уже существующим в системе радикалом, создавая возможность для развития радикальной цепной реакции. Теория медленных цепных радикальных разветвленных реакций, созданная во многом благодаря работам Семенова<sup>30</sup> и его школы, находит свое развитие при изучении жидкофазного окисления углеводородов, в частности циклоолефинов, активированных тем или иным способом.

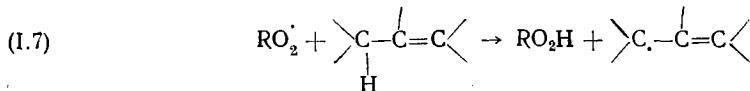
Рассмотрим более детально существующие представления по окислению незамещенных и замещенных циклоолефинов молекулярным кислородом, а также другими окислителями.

\* О химии синглетного кислорода см. 8-24.

## 2. Окисление незамещенных циклоолеинов

Известно<sup>31-42</sup>, что при окислении циклогексена и цикlopентена (60 и 80°) образуется достаточно устойчивая гидроперекись с НОО-группой в  $\alpha$ -положении к двойной связи. Кинетику процесса и механизм получения  $\alpha$ -гидроперекиси циклогексена исследовали Хенди и Рассел<sup>43</sup>, Ерофеев с сотр.<sup>44-49</sup>, Майо<sup>50</sup> и другие<sup>51</sup>. Ряд работ был посвящен изучению состава и структуры олигомерных перекисных продуктов, образующихся в ходе окисления циклогексена<sup>52-57</sup>.

В 1956 г. Реппе с сотр.<sup>58, 59</sup> сообщил о получении окиси циклооктена окислением последнего кислородом воздуха при 60° в присутствии Со-катализатора. Этот успех вызвал появление новых работ по изучению влияния размера цикла на механизм окисления. Согласно сообщению Майо<sup>50</sup>, при окислении серии циклоолеинов от C<sub>5</sub> до C<sub>8</sub> при 50—80° наблюдается постепенное изменение механизма реакции. Так, при окислении цикlopентена 86% исходного олефина реагирует по механизму отрыва алильного атома водорода с образованием, в конечном счете, гидроперекиси цикlopентена:

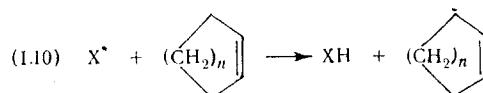


Тогда как в случае циклооктена преобладает (70%) механизм присоединения:

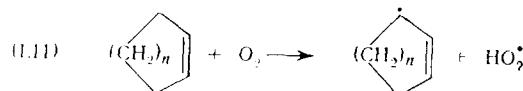


При этом образуются эпоксид, пробковый альдегид и полимеры<sup>58</sup>.

Эти данные согласуются с ранними наблюдениями де Рош и Баласену<sup>28</sup>, которые предложили следующий механизм реакции:



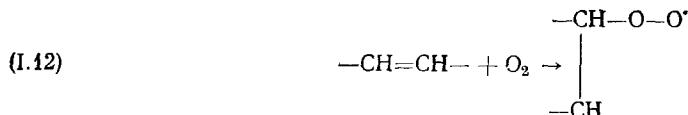
Для того чтобы оценить возможность присоединения кислорода к двойной связи циклоолеина, рассмотрим элементарные реакции зарождения цепей в отсутствие инициирующих добавок:



Реакция (I.11) является эндотермичной, так как ее тепловой эффект равен:

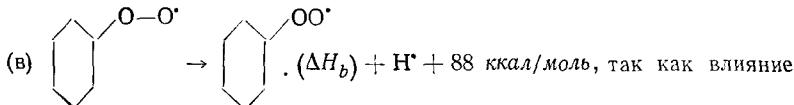
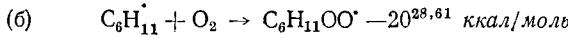
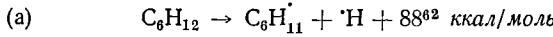
$$q_{(I.11)} = q_{\text{аллил}-\text{H}} - 47 \text{ ккал/моль} \quad (\text{энергия диссоциации связи OH в радикале } HO_2^{\cdot}) \\ 84 \text{ ккал/моль} \geq q_{\text{аллил}-\text{H}}^{60} \geq 77 \text{ ккал/моль}$$

Экспериментально определенные величины энергии активации<sup>29</sup> E (I.11) реакции (I.11) для различных соединений составляют 15÷30 ккал/моль



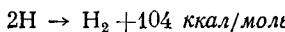
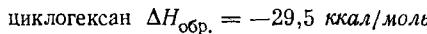
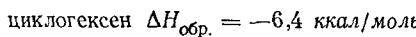
Энергия активации реакции (I.12), по-видимому, достаточно высока. Для стирола<sup>61</sup> она равна  $30 \pm 2$  ккал/моль. Вычислим тепловой эффект реакции (I.12) для циклогексена.

Для этого напишем:



пероксигруппы—O—O<sup>·</sup> при отрыве атома водорода в  $\alpha$ -положении, вероятно, должно быть незначительным.

Далее воспользуемся табличными данными теплот образование веществ из элементов<sup>63</sup>:



Отсюда, согласно закону Гесса, тепловой эффект реакции равен

$$\Delta H_b = 88 - \Delta H_H + [-20 + 83 + \Delta H_{C_6H_{12}} - \Delta H_H]$$

$$q_{(I.12)} = \Delta H_b - \Delta H_{C_6H_{10}} = -28,9 \text{ ккал/моль}$$

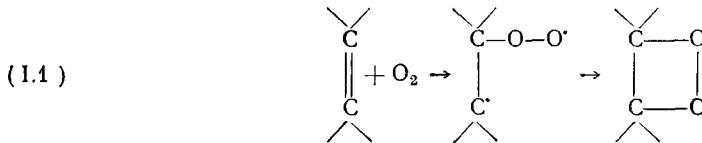
Поскольку нам неизвестна величина теплоты образования циклооктена, то рассчитаем ее значение исходя из известных величин теплоты гидрирования *цис*-циклооктена ( $-23,53$  ккал/моль) и теплоты образования циклооктана ( $-29,81$  ккал/моль)<sup>63, 64</sup>

$$\Delta H_{\text{обр.}} = -6,28 \text{ ккал/моль}$$

Затем, считая, что величина энергии отрыва атома водорода от метиленовой группы циклооктана<sup>65</sup> равна 94 ккал/моль, аналогично вышеприведенному, определим тепловой эффект присоединения кислорода к двойной связи циклооктена: 40, 47 ккал/моль.

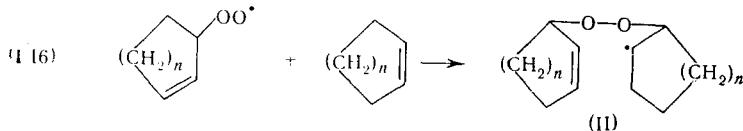
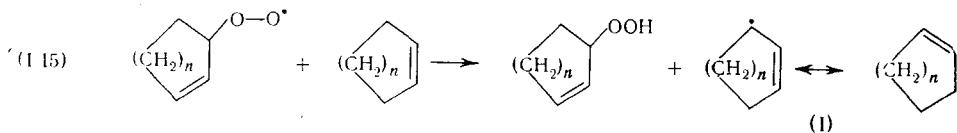
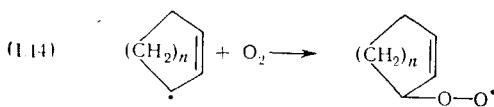
Для эндотермических реакций  $E > q$ , поэтому сравнивая тепловые эффекты и энергию активации реакций (I.11), (I.12) нетрудно убедиться, что реакция (I.11) в ряду циклоолефинов более предпочтительна.

Предположение о возможности образования циклической перекиси<sup>33, 57, 66</sup>,



до сих пор не нашло экспериментального подтверждения, тем не менее, эта мысль еще находит сторонников<sup>67, 68</sup>.

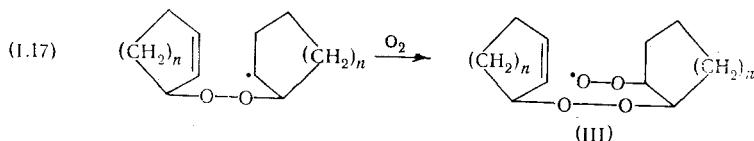
Обычно отщепление перексирадикалом атома водорода от аллильной системы (стадия I.15) требует меньшей энергии активации, чем его радикальное присоединение к двойной связи (стадия I.16)<sup>69</sup>:



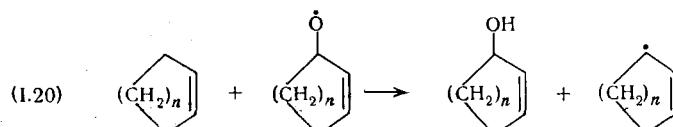
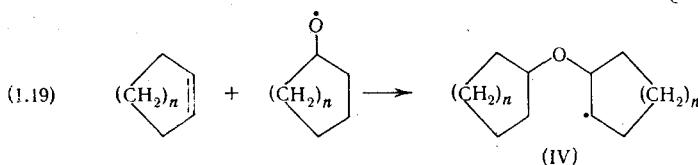
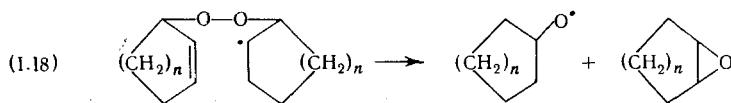
Образование аллильного радикала (I) установлено в ранних работах, представленных в обзорах Криге и Розенвальда<sup>70, 71</sup>.

По мнению Уотерса<sup>69</sup>, конкурирующая реакция радикального присоединения становится заметной с повышением температуры реакции.

Однако Майо<sup>50</sup> при окислении циклогептена (60 и 80°) не отметил различия в механизме реакции. Вероятно, разница в двадцать градусов для этого недостаточна:



Пероксирадикал (III), образующийся при взаимодействии (II) с кислородом по схеме (I.17) может далее реагировать аналогично (I.15) или (I.16). Конкурирующей с реакцией (I.17) является реакция (I.18) распада радикала (II). Эта реакция, по-видимому, преобладает при окислении циклооктена:

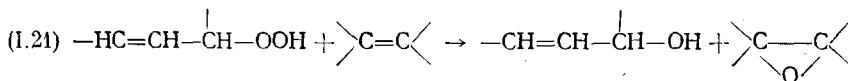


По мнению Майо<sup>72</sup>, из-за конкуренции между элементарными стадиями (I.17) и (I.18) направление реакции окисления должно зависеть от парциального давления кислорода \*.

\* Более подробно об этом см.<sup>73</sup>.

Выход окисей не может превышать 50 %, если они образуются только в результате реакции (1.18). Определенный вклад в накопление окисей выше 50 % вносит параллельная реакция Прилежаева<sup>28, 50, 74-78</sup>.

Возможность образования окисей по схеме, предложенной Хоком<sup>37</sup>, не исключается<sup>79</sup>,



однако специальные опыты<sup>80</sup> подтвердили, что эпоксидирующая способность  $\alpha$ -гидроперекисей циклоолефинов в присутствии катализаторов в концентрациях, обычно применяющихся при окислении, является незначительной.

Некоторые исследователи<sup>81</sup> полагают, что основными эпоксидирующими агентами в ходе окисления ациклических ( $C_3$ ) и циклических ( $C_6$ ) олефинов являются ацильные пероксирадикалы, так как алкенильные (алкильные) пероксирадикалы в подобных реакциях недостаточно активны. Спирт на ранних стадиях окисления в этих опытах не был найден<sup>79</sup>. Следовательно, по мнению авторов<sup>81</sup>, этот факт подкрепляет указанное выше положение.

Известно, что при совместном окислении изопропилбензола и пропилена при 80—90° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора, окись олефина не обнаружена<sup>81</sup>, хотя методом ЭПР наблюдалась<sup>82</sup> высокая концентрация радикалов  $\text{RO}_2$ .

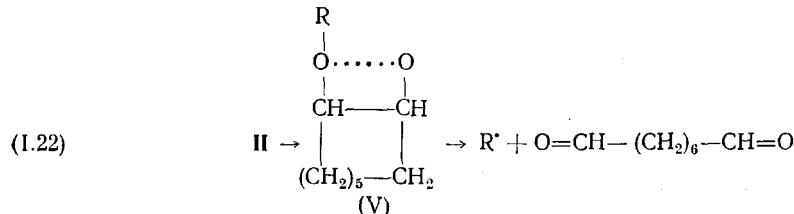
Возможно, что в избранных авторами<sup>81</sup> условиях реакция между  $\text{RO}_2^{\cdot}$  +  $\text{C}=\text{C}$  не имеет места вследствие стерических затруднений или недостаточной активности пероксирадикала.

Поведение радикалов в реакциях присоединения к двойной связи или отрыва аллильного атома водорода давно привлекает внимание химиков, так как это позволяет судить об энергии, которой обладает тот или иной радикал<sup>83, 84</sup>.

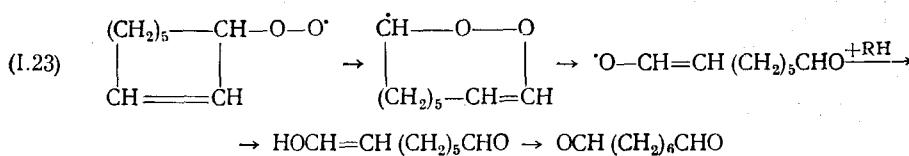
В настоящее время имеются кинетические<sup>85-87</sup> и термохимические данные<sup>60</sup>, подтверждающие предположения<sup>88, 89</sup> о взаимодействии  $\text{RO}_2$  с двойной связью олефина.

Отсутствие спирта в начальный период реакции легко объяснить, если принять, что реакция (I.19) преобладает над реакцией (I.20).

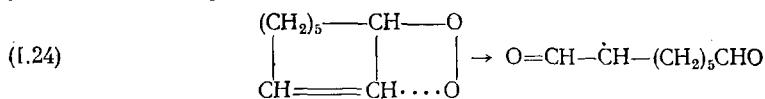
Образование алифатических альдегидов, вероятно, происходит в результате распада радикала (V):



Однако наряду с приведенной схемой не исключены другие направления изомеризации и распада пероксирадикала (I.23, I.24):



Включение перекисной группы О—О в цепь циклооктена позволяет уменьшить напряжение в цикле<sup>4</sup>:

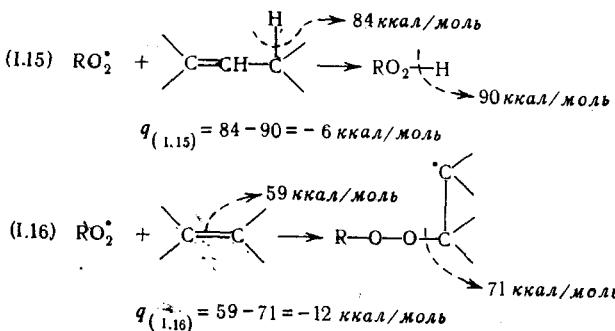


На примере окисления *n*-бутана и пропилена<sup>81, 90–93</sup> было показано, что такие реакции могут происходить в жидкой фазе.

В условиях окисления альдегиды превращаются в надкислоты, а последние, согласно реакции Прилежаева, участвуют в образовании окисей циклоолефинов. Однако альдегиды и соответствующие им кислоты найдены при окислении циклооктена в незначительных количествах.

Вероятно, разный состав конечных продуктов, обнаруживаемый при окислении циклогексена и циклооктена, должно объясняться на основе различий в структуре циклоолефинов. Для этого необходимо допустить, что при окислении циклооктена энергия активации  $E_{(I.15)} > E_{(I.16)}$ , а при окислении циклогексена, наоборот  $E_{(I.15)} < E_{(I.16)}$ .

Приняв во внимание известные данные Бенсона<sup>60</sup> об энергиях диссоциации связей, ясно, что реакция (I.16) более экзотермична, чем реакция (I.15):



В соответствии с представлениями, развиваемыми Витвицким<sup>94</sup>, мы полагаем, что энергия активации реакции (I.16),  $E_{(I.16)}$  в ряду циклоолефинов не меняется, тогда как  $E_{(I.15)}$  должна сильно зависеть от структурных особенностей того или иного циклоолефина.

В самом деле, число атомов водорода, которые могут участвовать в реакции (I.15) радикального замещения, уменьшается от 4 в цикlopентене, до 2 в циклооктене<sup>50</sup>.

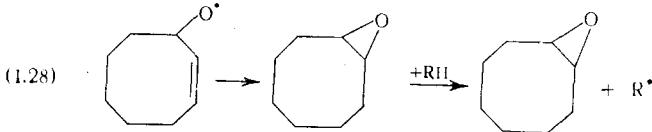
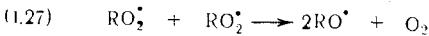
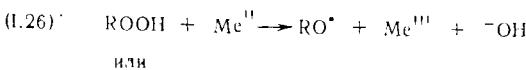
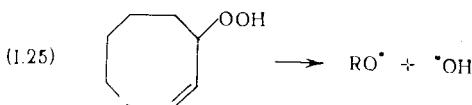
Поскольку цикlopентеновое кольцо в ряду циклоолефинов  $\geqslant \text{C}_5$  наиболее плоско<sup>95</sup>, отщепление  $\alpha$ -водорода цикlopентена пероксирадикалом согласно схеме (I.15) приводит к образованию аллильного радикала, который можно рассматривать как гибрид двух резонансных форм, не требующий затраты дополнительной энергии на перестройку кольца. Аналогичный вывод, объясняющий образование  $\alpha$ -гидроперекиси циклогексена, нетрудно сделать на основе рассмотрения стереохимии циклогексена.

Известно, что циклогексен обладает конформацией «полукресло», у которого четыре атома углерода лежат в одной плоскости. Два остальных атома лежат, соответственно, выше и ниже этой плоскости<sup>96</sup>. При этом форма «полуванны» всего на 2,7 ккал/моль менее стабильна чем «полукресло»<sup>97</sup>.

Для того чтобы проявился принцип максимального перекрытия орбиталей в случае аллильного радикала циклогексена<sup>50</sup>, нужно одному из двух некoplanарных атомов углерода встать в плоскость с другими. По данным Анета и Хэка<sup>98</sup> для этого необходимо преодолеть потенциальный барьер всего в 5,2 ккал/моль. Для сравнения сообщим, что для подобной инверсии кольца циклогексана нужно преодолеть потенциальный барьер в 14 ккал/моль<sup>99</sup>. Уже при обычных условиях доля молекул, имеющих конформацию «полуваннны», может быть значительной, а у замещенных циклогексенов даже преобладающей<sup>100, 101</sup>.

Малый выход  $\alpha$ -гидроперекиси циклооктена при окислении *цис*-циклооктена, вероятно, связан с энергетическими затруднениями, так как при осуществлении реакции (I.15) понадобилось бы преодолеть довольно значительный энергетический барьер, который складывается из теплового эффекта реакции, энергии, которую необходимо затратить на перестройку кольца при образовании аллильного радикала, и энергии, необходимой для перестройки валентной оболочки атакуемого атома углерода.

Гомолитическое разложение  $\alpha$ -гидроперекиси циклооктена с последующей изомеризацией, по-видимому, не может быть единственным направлением, поскольку окиси обнаруживаются уже на ранней стадии реакции окисления:



Вероятность осуществления реакции (I.28) должна быть для циклооктена выше, чем для циклогексена, учитывая наличие у первого внутреннего пространственного заполнения.

Наличие тригональных атомов углерода уменьшает напряжение цикла и, казалось бы, цикл C<sub>8</sub>, имеющий угол между связями C—C равным 135°, должен весьма неохотно вступать в реакции присоединения по двойной связи, во всяком случае, по сравнению с циклогексеном. Известно, что молекула циклогексана является весьма стабильной, когда атомы углерода находятся в тетрагональной форме<sup>4</sup>. Тем не менее, попытки прямого эпоксидирования циклогексена кислородом пока не увенчались успехом. Это противоречие в настоящее время трудно объяснить.

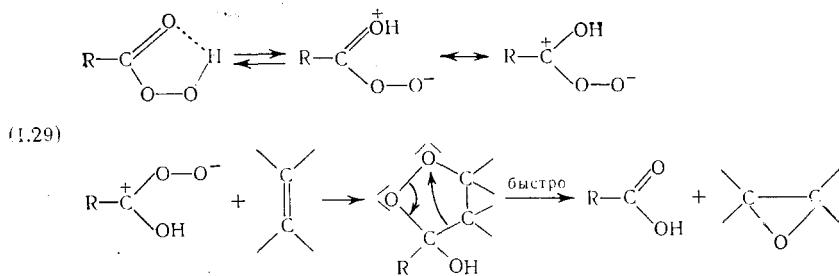
Таким образом, согласно развивающимся представлениям, циклические  $\alpha$ -гидроперекиси, аллиловые спирты и кетоны получаются по механизму радикального замещения (реакция I.15), а окиси и продукты, возникающие при раскрытии цикла по месту двойной связи (т. е. алифатические альдегиды и кислоты) — по механизму радикального присоединения.

а) *Реакции сопряженного окисления* олефинов совместно с альдегидами, используемые для получения окисей<sup>102–106</sup> с выходом >50%, либо эфиры<sup>107, 108</sup> известны давно.

Исследование окисления циклогексена в среде кумола<sup>109</sup>, этилбензола и других соединений, легко дающих гидроперекиси, а также в присутствии различных альдегидов, показало, что такого рода процессы (сопряженные) протекают по радикально-цепному механизму.

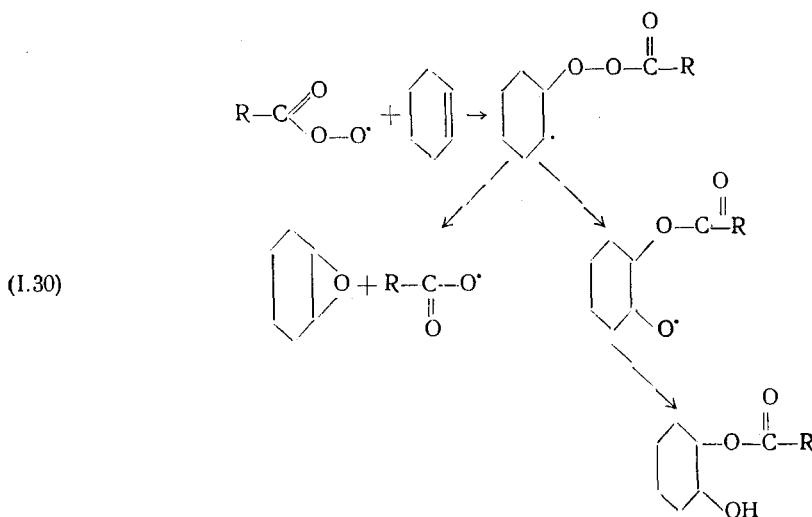
Одновременно, с целью выявления наиболее активного компонента, ответственного за образование окисей в реакциях совместного окисления, были начаты систематические исследования кинетики и механизма взаимодействия надкислот с различными олефинами (реакция Прилежаева).

Долгое время полагали, что первой стадией этой реакции является гетеролитический распад надкислоты. Однако Кварт и Хоффман<sup>110</sup> для объяснения результатов эксперимента предлагают использовать механизм 1,3-диполярного присоединения:

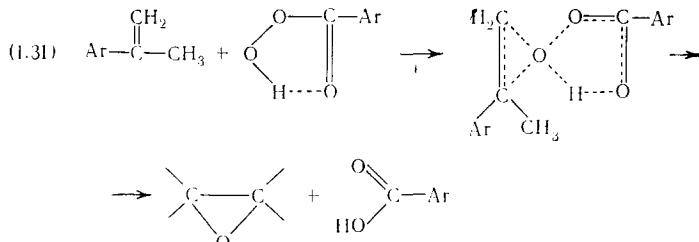


В настоящее время считают, что при эпоксидировании олефинов надкислотами, согласно кинетическим исследованиям, промежуточно образуется π-комплекс олефина и надкислоты<sup>111, 112, 113</sup>.

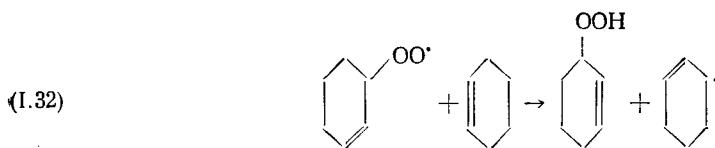
Исследуя реакции сопряженного окисления, Виттиг<sup>114</sup> заметил, что олефины замедляют скорость окисления альдегидов. Объяснение этому нашли Уоллинг<sup>115</sup> и Икава<sup>80</sup>: при окислении альдегидов в присутствии олефинов концентрация ацильных пероксирадикалов уменьшается, поскольку последние участвуют в реакции, схема которой представлена ниже:



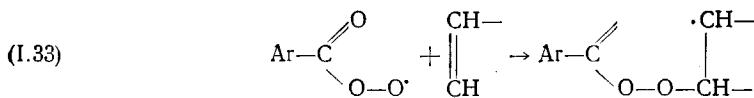
Этот механизм является общепринятым<sup>28, 80, 116–118</sup>, однако в некоторых реакциях, как показало, например, изучение окисления метилстирола в присутствии бензальдегида<sup>119</sup>, доля окисей, образованных нерадикальным путем, может быть значительной (>10%):



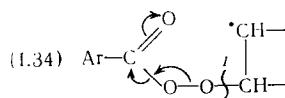
Икава<sup>80</sup>, используя данные по окислению циклогексена в присутствии небольшого количества бензальдегида, пришел к выводу, что циклогексенилпероксирадикалы наряду с бензоилпероксирадикалами также принимают участие в реакции эпоксидирования. Действительно, при окислении собственно циклогексена преобладает реакция образования  $\alpha$ -гидроперекиси:



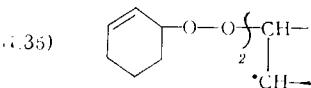
а при совместном окислении бензальдегида и циклогексена в сопоставимых условиях — реакция присоединения бензоилпероксирадикала:



В силу индуктивного влияния (показанного стрелками)



энергия разрыва связи 1 должна быть меньше, чем связи 2



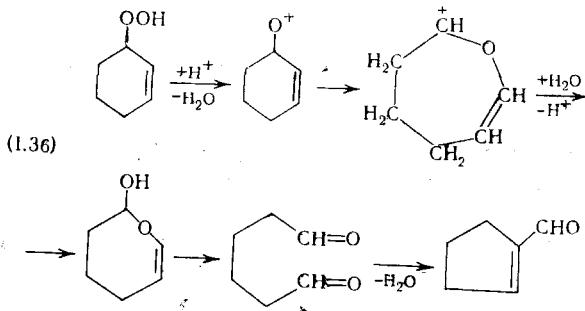
Поэтому присоединение циклогексенилпероксирадикала к двойной связи циклогексена может оказаться более выгодным, так как для многих реакций радикального присоединения отмечена зависимость: чем больше тепловой эффект реакции радикала с молекулой, тем ниже энергия активации<sup>30</sup>.

Таким образом, в соответствии с существующими взглядами на механизм окисления для того, чтобы из циклоолефинов получить алифатические кислородсодержащие соединения (альдегиды и кислоты), необходимо либо присоединение пероксирадикала по месту двойной связи, либо его изомеризация.

Какие же нужны условия, чтобы способствовать реакциям изомеризации либо присоединения пероксирадикалов по месту двойной связи?

Для этого, по-видимому, необходим подбор соответствующих растворителей, катализаторов, материала стенки реактора, в котором проводится окисление<sup>120, 121</sup> (т. е. исследование механизма гомогенно-гетерогенного катализа), либо заведомая подготовка нужного нам места атаки кислородом (активирование двойной связи, использование более активных пероксирадикалов и т. д.).

б) *Влияние растворителя.* В работе Шайна и Снайдер<sup>122</sup> изучено окисление циклогексена кислородом при 60—80° в присутствии уксусного ангидрида и показано, что в этих условиях  $\alpha$ -тидроперекись циклогексена разлается гетеролитически:



Известно, что сильно ассоциированные растворители нередко изменяют направление цепного процесса окисления<sup>123</sup>. Однако, например, до сих пор крайне мало сведений о влиянии подобных растворителей на механизм окисления циклоолефинов<sup>124, 125</sup>.

В настоящее время установлено, что образование межмолекулярных водородных связей при окислении углеводородов оказывает существенное влияние на кинетику реакции, например при радикальном распаде гидроперекисей<sup>29</sup>. Последние, наряду со спиртами и кетонами, участвуют в реакции с пероксирадикалом, а образующиеся при этом новые радикалы приводят к разветвлению цепи. Скорость элементарных стадий, а следовательно, и скорость суммарного процесса окисления существенно зависит от свойств растворителя<sup>126, 127</sup>. Это обусловлено тем, что элементарные реакции продолжения ( $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RH} \xrightarrow{k_2} \text{ROOH} + \text{R}^{\cdot}$ ) и обрыва цепей ( $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RO}_2^{\cdot} \xrightarrow{k_3} \text{молекулярные продукты}$ ), определяющие общую скорость процесса, представляют собой взаимодействие двух диполей, скорость которого изменяется с изменением диэлектрической постоянной среды. Особенно заметно влияние растворителя при окислении полярных органических соединений (метилэтилкетон, этанол и т. д.). Состав продуктов реакции определяется конкуренцией двух направлений реакции продолжения цепей<sup>128</sup>: взаимодействием  $\text{RO}_2^{\cdot}$  с исходной молекулой

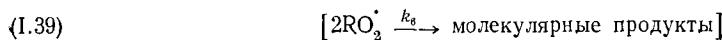


и распадом  $\text{RO}_2^{\cdot}$  на более низкомолекулярные продукты:



Разбавление неполярным растворителем (бензолом) метилэтилкетона или этанола приводит к росту количества продуктов распада радикала  $\text{RO}_2^{\cdot}$ , так как добавка бензола уменьшает диэлектрическую прони-

цаемость среды. Вследствие этого скорость реакции  $W_2$  падает. В то же время скорость параллельной реакции рекомбинации



по сравнению со скоростью реакции (I.37) уменьшается еще быстрее<sup>129</sup>.

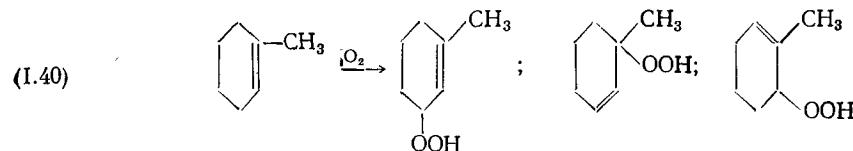
Однако объем теоретико-экспериментальных сведений о влиянии природы растворителя на элементарные стадии радикальных реакций (например, при окислении неполярных веществ) в настоящее время все еще недостаточен. Это обстоятельство существенно затрудняет возможность сознательного управления реакцией жидкофазного окисления.

### 3. Окисление замещенных циклоолефинов

На основании уже известных работ проследим, какова роль заместителей при окислении циклоолефинов.

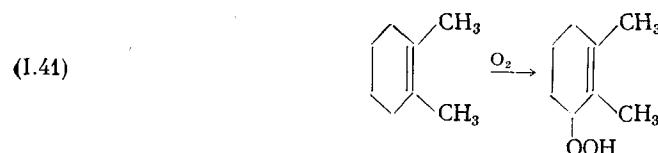
Известно, что место, которое выбирает кислород для атаки, во многом зависит от природы заместителя, а также от взаимного расположения двойной связи и заместителя.

а) *Окисление молекулярным кислородом соединений, заместители в которых обладают положительным индуктивным эффектом.* В этом плане исследовались лишь метилолефены<sup>51, 130, 131</sup>. Болланд<sup>131</sup>, окисляя 1-метилциклогекс-1-ен, из шести теоретически ожидаемых изомеров  $\alpha$ -гидроперекисей, выделил только три:



Установление положения гидроперекисной группы представляет довольно трудную задачу, поэтому часто результаты экспериментов противоречивы.

При окислении циклоолефина с метильными заместителями у двойной связи, которые должны усиливать нуклеофильность и, казалось бы, способствовать присоединению пероксирадикала по месту двойной связи, Криге<sup>70</sup> получил гидроперекись:

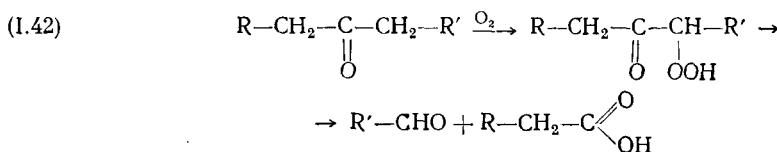


В противоположность этому, Дюпон<sup>132</sup> показал, что при окислении 1,2-диметил-1-циклогексена получаются 1,2-диметилциклогексан-1,2-диол и 1,2-диметил-1-циклогексен-3-он, и очень немного  $\alpha,\omega$ -диацетилбутана.

Необходимо отметить, что кроме индуктивного эффекта, проявляющегося через два-три углеродных атома, большое значение имеет количество метиленовых групп в цепи.

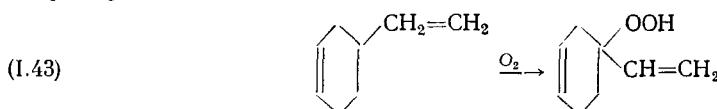
Южноафриканские исследователи Арндт, Барбур и др.<sup>133</sup> сообщают, что при окислении 5-метилнонана реакция замещения водорода у третичного атома углерода идет в 19 раз быстрее, чем у вторичного. Однако при этом кислород атакует не только третичный атом углерода.

Отклонение от  $\alpha$ -механизма

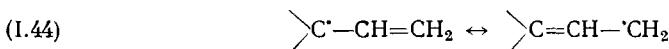


предложенного Лангенбеком и Прицковым<sup>134</sup> (циклогексанон, тетрагидрон) отмечено Обуховой и др.<sup>135</sup> при окислении ундеканона-6.

б) *Влияние заместителей, проявляющих отрицательный индуктивный эффект*. По данным Брилла<sup>136</sup> и Теленицыной<sup>137</sup>, основным продуктом реакции при окислении 4-винилциклогексена является третичная гидроперекись:

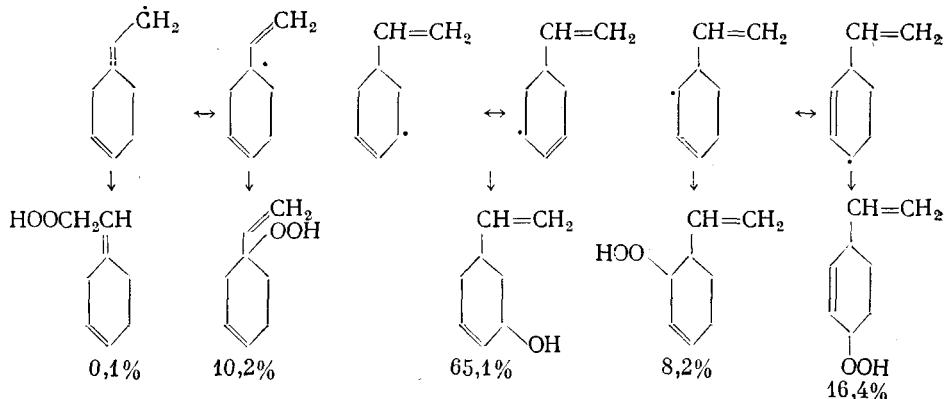


Электроотрицательные заместители, как правило, облегчают отрыв атома Н от третичного атома углерода. Поскольку полярное влияние винильной группы не слишком велико, то резонансная стабилизация радикала



должна благоприятствовать  $\alpha$ -замещению.

Однако, вопреки этому, Ферисей<sup>138</sup> обнаружил, что при окислении 1-винилциклогекс-4-ена образуется сложная смесь гидроперекисей:



Подобное отклонение от нормальной относительной реакционноспособности проявляется в тех циклических олефинах, в которых либо третичный аллильный углерод, либо связанный с ним двойная связь находятся вне кольца<sup>138</sup>. Образование аллильного радикала, согласно теории переходного состояния, требует максимального перекрытия  $p$ - и  $\pi$ -орбиталей, но для этого необходимо, чтобы разываемая связь C—Н была аксиальной к плоскости двойной связи. Ежели двойная связь либо ее аллильный углерод находятся вне кольца, то это требование проявляется в потере степени свободы вращения<sup>139</sup>. Кроме того H—H-взаимодействие между аллильным и винильным водородом в такой конформации является максимальным<sup>140</sup>.

Следовательно, при отщеплении Н от третичного атома углерода оба названных фактора могут сильно увеличить энергию переходного состояния.

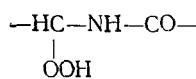
Полярное влияние карбоксильной группы должно сильнее затруднять отщепление атома водорода от  $\text{H}-\overset{\swarrow}{\text{C}}-\text{COOH}$ , чем от  $\text{H}-\overset{\swarrow}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , поскольку электрическое поле, обусловленное диполем  $\text{HOOC-}$  группы, уменьшается пропорционально кубу расстояния<sup>69</sup>.

Окисление соединений с незащищенной карбоксильной группой не редко сопровождается декарбоксилированием. Эта побочная реакция может стать главной в определенных условиях. Например, при окислении циклогексанкарбоновой кислоты в уксусной кислоте основным продуктом реакции является циклогексанон<sup>141</sup>, а при окислении метилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты<sup>142</sup> — монометиловый эфир бутантикарбоновой и  $\alpha$ -кетопимелиновой кислот. Очевидно, и в этом случае важно знать как расположены в пространстве группа  $\text{C}=\text{O}$  и атом водорода при третичном атоме углерода.

Азановская и Аблова<sup>143, 144</sup> изучали влияние заместителей на окисляемость циклоолефинов, не определяя положения образующейся при этом гидроперекисной группы.

Исследовали простые и сложные эфиры (ацетат, бензоат), галоген- и аминопроизводные циклогексен-1-ола-3. Оказалось, что легче всего окисляются простые эфиры. Циклогексенол окисляется труднее, чем циклогексен<sup>145</sup>. Сложные эфиры вступают в реакцию только в присутствии инициаторов. Аминопроизводные не окислялись вообще (даже в присутствии инициатора). Однако ингибирующее влияние аминогруппы оказывается не всегда. Например, при окислении  $\epsilon$ -капролактама образуется гидроперекись

(I.46)



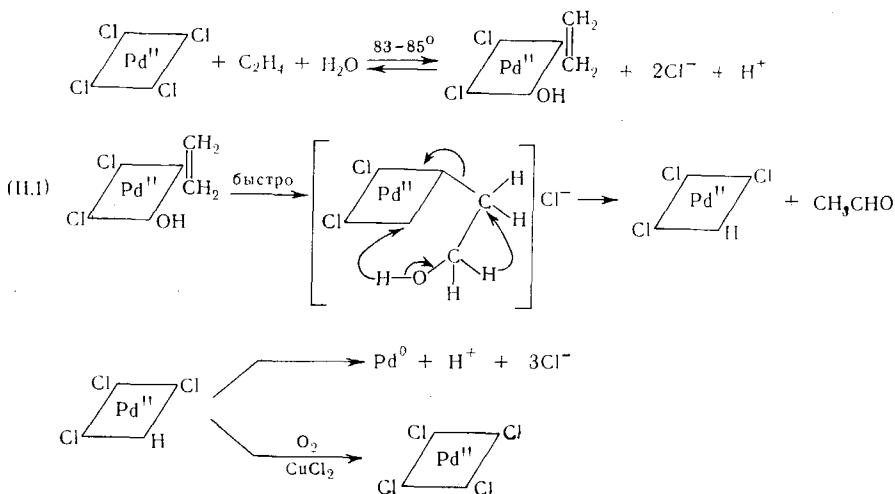
и продукты ее распада<sup>147</sup>. Основность иминогруппы здесь невелика из-за сопряжения  $\pi$ -связи карбонила с неподеленной парой электронов атома азота.

Таким образом, на основе рассмотренного в этом обзоре материала, можно сделать вывод о том, что в настоящее время сумма опытных и теоретических фактов по окислению циклоолефинов молекулярным кислородом не позволяет с уверенностью предсказать условия селективного раскрытия цикла по месту двойной связи и образования алифатических дикарбоновых кислот.

## II. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ В КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. КАТАЛИЗ СОЛЯМИ Pd, Hg, Au, Tl

Реакция окисления циклоолефинов в присутствии водных растворов солей Pd и Au в настоящее время изучена недостаточно, так как основные усилия исследователей были направлены на выяснение механизма окисления алифатических олефинов<sup>148</sup>. В настоящее время известно, что из циклических олефинов этим способом удалось получить насыщенные циклические кетоны<sup>149, 150</sup>, а из алифатических ациклических альдегиды

и кетоны<sup>151</sup>. Например, при введении этилена в водный раствор хлорида палладия реакция, по-видимому, происходит по схеме<sup>152</sup>:



Обзор исследований по окислению олефинов в присутствии солей Hg и Pd представлен в статье Хэлперна<sup>152</sup>.

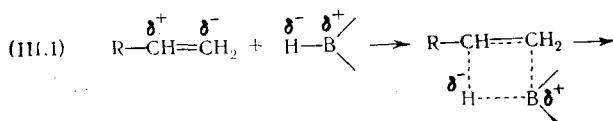
### III. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Для получения алифатических кислородсодержащих соединений из циклоолефинов, вероятно, более выгодно (по сравнению с молекулярным кислородом) использовать типичные электрофильные реагенты: ацетаты свинца, таллия, азотную кислоту, озон и т. д.<sup>153</sup>

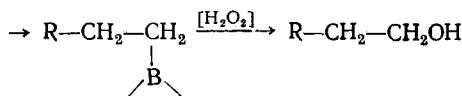
Механизм окислительного действия тетраацетата свинца в значительной мере выяснен благодаря фундаментальным работам Криге<sup>153</sup>. Однако тетраацетат свинца, ни, тем более триацетат таллия<sup>154, 155</sup> из-за высокой стоимости не может конкурировать с молекулярным кислородом или азотной кислотой.

#### 1. Гидроборирование — окисление

Присоединение боранов к ненасыщенным соединениям происходит через четырехцентровое переходное состояние<sup>156</sup>:



Однако до сих пор неясно, какое начало в этом акте важнее: электрофильная атака бора или нуклеофильная атака водорода.



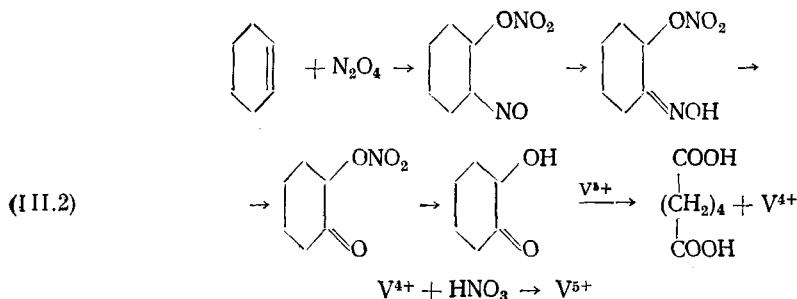
Гидроборирование может явиться удобным способом получения спиртов, при наличии дешевого источника диборана<sup>157, 158</sup>. Более подробно эти вопросы освещены в монографии<sup>156</sup>.

## 2. Окисление циклоолефинов азотной кислотой

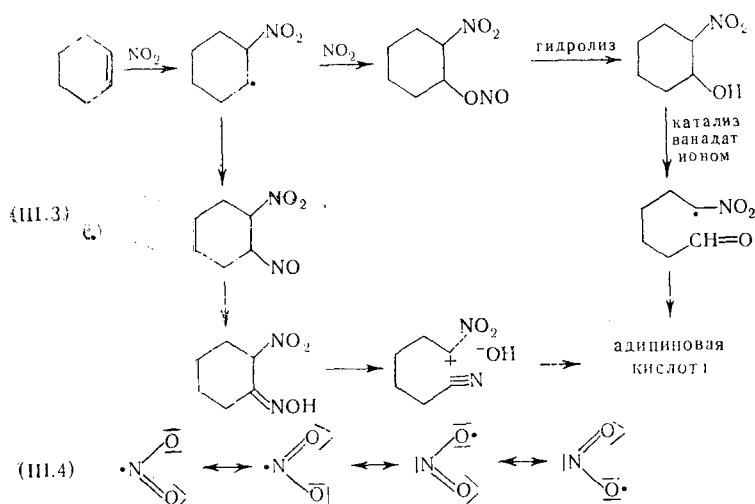
Интерес к применению азотной кислоты для селективного расщепления цикла по двойной связи значительно вырос после открытия катализирующего действия метаванадата аммония в смеси с порошком меди<sup>159</sup>. Однако этот процесс имеет ряд существенных недостатков, большинство которых связано с высокой агрессивной способностью азотной кислоты.

Механизм окисления циклоолефинов азотной кислотой в присутствии катализатора пока еще во многом не ясен<sup>160, 161</sup>.

Франц<sup>162</sup> предполагает, что в данной реакции наиболее активным электрофильным реагентом является получетырехокись азота. Последняя выделяется при распаде промежуточных соединений, образующихся в результате окислительной диссоциации азотной кислоты:

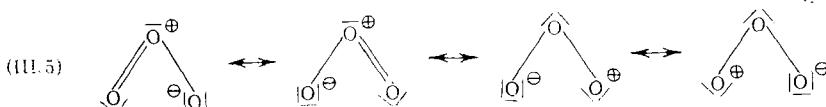


Гут и Линдеманн<sup>163</sup> выдвигают механизм, согласно которому реакция окисления начинается со свободнорадикального присоединения  $\text{NO}_2$  к двойной связи циклоолефина:



## 3. Озонолиз

Твердо установлено, что озон<sup>6</sup>



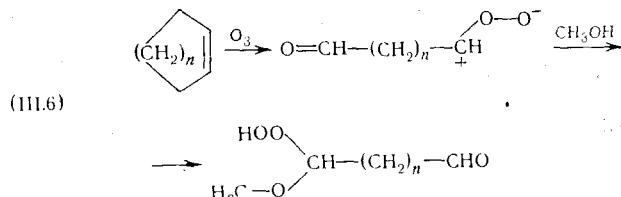
количественно присоединяется по месту двойной связи. Обширная литература свидетельствует об остром интересе к проблеме использования озона в качестве окислителя<sup>164-165</sup>. Несомненно, что при соответствующем прогрессе в строительстве озонаторов озон найдет очень широкое применение.

Уже сейчас имеются данные о техническом использовании озона для превращения алифатических олефинов в спирты и альдегиды<sup>165</sup>, а также олеиновой кислоты в азелайнную и пеларгоновую с высоким выходом<sup>167, 168</sup>. Недавно появилось сообщение о строительстве завода для озонирования соевого масла производительностью 4,5 тыс. т/год<sup>169</sup>.

Присоединение озона к двойной связи олефина происходит чрезвычайно быстро, поэтому скорость реакции лимитируется в основном скоростью транспорта озона к олефину.

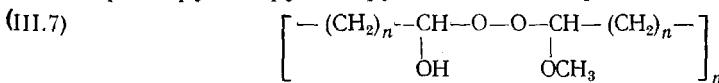
Использование современных физических методов эксперимента позволило начать исследования кинетики взаимодействия озона с олефином. По данным Виллиамсона и Цветановича<sup>170, 171</sup>, константа скорости реакции второго порядка между озоном и циклопентеном в четыреххлористом углероде при 25° равна  $2 \cdot 10^5$  л/моль·сек.

Не касаясь вопроса о механизме первичной атаки озоном двойной связи, отметим, что состав и происхождение продуктов озонирования циклоолефинов в протонодонорных растворителях (например: в метаноле при  $\pm 50^\circ$ ) объясняется схемой Криге<sup>70</sup>:

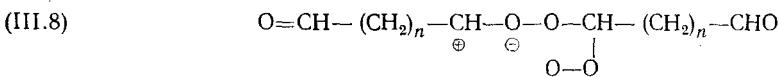


Образование метоксигидроперекисей является главным направлением реакции.

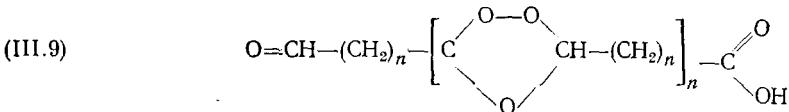
Не исключено, что альдо- и гидроперекисные группы во время озонолиза реагируют друг с другом<sup>172, 173</sup> с образованием олигомера



Далее возможна димеризация биполярных ионов по схеме (III.8):



либо их полимеризация по схеме (III.9):



Направления (III.8) и (III.9) не являются единственным, вклад их в общую схему реакции невелик.

Метоксигидроперекиси (наряду с полиперекисями) далее можно либо окислить подходящим окислителем<sup>174, 175</sup> в кислоты, либо катализически восстановить до альдегидов или спиртов<sup>176, 177</sup>.

Весьма интересны попытки совместить в одну стадию процессы озонирования циклоолефинов и окисления *in situ nascendi* перекисных про-

дуктов. С этой целью циклоолефины озонировали в уксусной кислоте<sup>178</sup> (при 40—80°), а также в водной эмульсии или в щелочном растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>179</sup> (при 20—25°). Выход дикарбоновых кислот ≥80%.

Окисление низшими надкислотами (C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>) алcoxигидроперекисей, полученных озонолизом замещенных циклоолефинов в спиртах, позволяет синтезировать различные производные алифатических дикарбоновых кислот (например, из 4-винил-1-циклогексена или 1,4-циклогексенкарбоновой кислоты — 1,2,4-бутантрикарбоновую кислоту<sup>180, 181</sup>).

Собственно процесс озонации осуществляется довольно легко, не требует специальной аппаратуры, а применяемые растворители, как правило, являются продуктами, производство которых освоено химической промышленностью. Известная взрывоопасность перекисей и озонидов может быть устранена подбором соответствующих условий ведения процесса.

Следует отметить, что детальный механизм озонолиза циклоолефинов еще во многом остается невыясненным<sup>182</sup>, а состав продуктов реакции в значительной мере зависит от растворителей и условий озонации.

Тем не менее, вне зависимости от состава перекисных продуктов, при их дальнейшей переработке методами окисления или восстановления конечный выход кислот, альдегидов или спиртов достаточно высок (≥80%). Поэтому учитывая в перспективе известную доступность

окислителей (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>—C(=O)OOH) и восстановителей (H<sub>2</sub>, (изо-

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub>Al, LiAlH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>—S—CH<sub>3</sub> и т. д.) мы склонны полагать, что озонолиз может явиться наиболее приемлемым способом превращения циклоолефинов в алифатические кислородсодержащие соединения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. The Chemistry of alkenes, Ed. by S. Patai, Interscience Publishing Co., 1964.
2. Л. Поллинг, в кн. Теоретическая органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 10.
3. Г. Грей, Электроны и химическая связь, «Мир», М., 1967, стр. 168—178.
4. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, ИЛ, М., 1962, стр. 22, 159, 225, 393, 398, 456.
5. R. S. Mulliken, Rev. mod. Phys., **4**, 1 (1932).
6. С. Абрахамс, Усп. химии, **27**, 107 (1958).
7. Л. Паулинг, Природа химической связи, ГНТХЛ, М.-Л., 1947, стр. 268.
8. A. V. Khan, M. Kash, J. Chem. Phys., **39**, 2105 (1963).
9. E. J. Bowen, R. A. Lloyd, Proc. Chem. Soc., **1963**, 305.
10. E. J. Bowen, R. A. Lloyd, Proc. Soc. (L), **A275**, 465 (1963).
11. R. T. Browne, E. A. O'gryzlo, Proc. Chem. Soc., **1964**, 117.
12. A. V. Khan, M. Kash, Nature, **204**, 241 (1964).
13. C. S. Foote, S. Wexler, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3880 (1964).
14. E. J. Corey, W. E. Taylor, Там же, **86**, 3881 (1964).
15. Ю. А. Арбузов, Усп. химии, **34**, 1360 (1965).
16. E. Mc Keown, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1966**, 1040.
17. T. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2898 (1966).
18. М. Апбар, Там же, **88**, 5924 (1966).
19. A. V. Khan, M. Kash, Там же, **88**, 1574 (1966).
20. A. M. Winer, K. D. Bayes, J. Phys. Chem., **70**, 302 (1966).
21. R. W. Murray, M. L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., **90**, 537 (1968).
22. T. P. J. Izod, R. P. Wayne, Proc. Roy. Soc., **308A**, 81 (1968).
23. G. S. Foote, M. Веллер, Tetrahedron Letters, **1968**, 6041.
24. Oxidation of Org. Comp., Adv. in Chem. Ser. No. 77, Am. Chem. Soc. Public., Washington, D. C., 1968.
25. Д. Слетер. Электронная структура молекул, «Мир», М., 1965, стр. 149—161.
26. Д. Стайс, Химическая связь и строение, «Мир», М., 1966, стр. 124.
27. Ч. Коулсон, Валентность, «Мир», М., 1965, стр. 116.
28. I. S. de Rosh, J. C. Balaceanu, Bull. soc. chim. France, **1964**, 1400.

29. Н. М. Эмануэль, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **11**, 190 (1966).
30. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 44, 63, 85, 131, 192.
31. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, М.-Л., 1949.
32. B. Grooks, Ind. Eng. Chem., **18**, 1198 (1926).
33. Н. Д. Зелинский, П. Борисов, ЖРФХО, **62**, 2051 (1930).
34. Н. Hock, O. Schrader, Naturwiss., **24**, 159 (1936).
35. Н. Hock, Oel und Khol, **13**, 697 (1937).
36. R. Criegee, H. Pilz, H. Flugge, Ber., **72**, 1799 (1939).
37. Н. Hock, S. Lang, Ber., **75**, 300 (1942).
38. Н. Atherton, T. Hilditch, J. Chem. Soc., **1944**, 105.
39. G. Chavanne, E. Bode, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1609 (1930).
40. К. И. Иванов, в сб. Проблемы окисления углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 116.
41. L. Bateman, H. Hughes, J. Chem. Soc., **1952**, 4594.
42. D. Bateman, Quart Rev., **8**, 158 (1954).
43. D. G. Hendry, G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2368 (1964).
44. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Л. Н. Сорокина, Уч. Зап. БГУ им. Ленина, сер. хим., Изд. Белгос. ун-та им. В. И. Ленина, Минск, 1954, № 20, стр. 3.
45. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Л. Н. Сорокина, Там же, 1958, № 42, стр. 127.
46. А. И. Чирко, А. И. Масько, Жидкофазное окисление непредельных органических соединений, Изд. Мин-ва высш. средн. спец. и проф. образования БССР, Минск, 1961, сб. 1, стр. 39.
47. А. И. Чирко, ЖОРХ, **1**, 1984 (1965).
48. А. И. Чирко, А. Ф. Матищев, А. Н. Карницкая, Там же, **3**, 28 (1967).
49. Б. В. Ерофеев, И. И. Чижевская, Н. Н. Ховратович, Сб. научных работ (Институт физ.-орг. химии АН БССР), Изд. АН БССР, Минск, 1961, вып. 9, стр. 42.
50. D. E. van Sickle, F. R. Mayo, R. M. Arluck, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4824 (1965).
51. Э. Дж. Э. Хавкинс, Органические перекиси, «Химия», М.-Л., 1964, стр. 196, 371, 479.
52. H. N. Stephens, J. Am. Chem. Soc., **50**, 568 (1928).
53. E. Farmer, A. Sundralingam, J. Chem. Soc., **1942**, 121.
54. W. Kegn, H. Willersinn, Angew. Chem., **67**, 573 (1955).
55. Н. И. Мицкевич, Л. И. Щербак, Сб. научных работ (Институт физ.-орг. химии АН БССР), Изд. АН БССР, Минск, 1959, вып. 7, стр. 33.
56. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Весн. АН БССР, **1960**, № 1, стр. 51.
57. А. И. Камнева и Е. С. Панфилова, Сб. Окисление углеводородов в жидкой фазе, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 188.
58. W. Reppé, O. Schlichting, K. Müller-Gliemann, Пат. ФРГ, 923185 (1955); С. А., **52**, 4685f (1958).
59. W. Reppé, O. Schlichting, K. Müller-Gliemann, Ам. пат. 2769017 (1956); С. А., **51**, 2857f (1957).
60. S. W. Benson, J. Chem. Soc., **87**, 972 (1965).
61. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 1702.
62. Е. Т. Денисов, ДАН, **130**, 1055 (1960).
63. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты нефтехимических процессов, Гостоптехиздат, Л., 1960.
64. К. Мортимер, Температуры реакций и прочность связей, «Мир», М., 1964.
65. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону и протону, Справочник, Изд. АН СССР, М., 1962.
66. J. H. Skellon, J. Chem. Soc., **1948**, 343.
67. Б. И. Черняк, Р. В. Кучер, А. Н. Николаевский, Нефтехимия, **4**, 455 (1964).
68. А. Н. Николаевский, Б. И. Черняк, Р. В. Кучер. Там же, **7**, 822 (1967).
69. У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 31, 130, 151.
70. R. Criegee, Fortschr. Chem. Forsch., **1**, 550 (1950).
71. R. H. Rosenwald, Сб. The Chem. of Petrol Hydrocarbons, Ed. by B. T. Brooks, S. S. Kurtz, C. E. Boord, L. Schmerling, Reinhold Publ. Corp., N. Y., **2**, 325 (1955).
72. D. E. Van Sickle, F. R. Mayo, E. S. Gould, R. M. Arluck, J. Am. Chem. Soc., **89**, 977 (1967).
73. F. R. Mayo, Accounts of Chem. Res., **1**, 193 (1968).
74. H. Schmidt, Ber., **82**, 11 (1949).
75. E. J. Gasson, A. F. Millidge, C. R. Primavesi, W. Webster, D. P. Young, J. Chem. Soc., **1954**, 2161.

76. W. F. Gresham, Ам. пат. 2497408 (1950); С. А., **44**, 5381 (1950).
77. A. Di Nardo, J. H. Gardner, N. C. Robertson, Ам. пат. 2769846 (1956); С. А., **51**, 7406 (1957).
78. A. F. Millidge, Англ. пат. 724907 (1955); С. А., **50**, 4201c (1956).
79. В. В. Камзолкин, А. И. Башкиров, Нефтехимия, **2**, 750 (1962).
80. T. Ikawa, T. Fukushima, M. Muto, T. Yanagihara, Canad. J. Chem., **44**, 1817 (1966).
81. Э. А. Блюмберг, М. Г. Булыгин, Н. М. Эмануэль, ДАН, **166**, 353 (1966).
82. Я. С. Лебедев, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Кинетика и катализ, **5**, 6470 (1964).
83. М. Шварц, Д. Бинкс, в кн. Теоретическая органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 330.
84. S. Sato, R. J. Cvetanovic, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3223 (1959).
85. R. Miller, F. R. Mayo, Там же, **78**, 1017 (1956).
86. F. R. Mayo, Там же, **80**, 2465 (1958).
87. E. Niki, V. Kamiya, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1095 (1966).
88. E. Farmer, D. Sutton, J. Am. Chem. Soc., **64**, 121 (1942).
89. E. Farmer, G. Bloomfield, A. Sundralingam, D. Sutton, Trans. Faraday Soc., **38**, 348 (1942).
90. Н. Н. Семёнов, Усп. химии, **20**, 673 (1951).
91. С. С. Поляк, В. Я. Штерн, ДАН, **95**, 1231 (1954).
92. Э. А. Блюмберг, Г. И. Заикова, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, **1**, 235 (1961).
93. Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, ДАН, **151**, 1127 (1963).
94. А. И. Витвицкий, ТЭХ, **5**, 419 (1969).
95. G. W. Rathjens, J. Chem. Phys., **36**, 2401 (1962).
96. Э. Илиел, Н. Аллинджер, С. Энжайл, Г. Моррисон, Конформационный анализ, «Мир», М., 1969, стр. 136.
97. C. W. Beckett, N. K. Freeman, K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., **70**, 4227 (1948).
98. F. A. L. Anet, M. Z. Haq, Там же, **87**, 3147 (1965).
99. В. Г. Дащевский, Природа, **1967**, № 9, 43.
100. E. W. Garbisch, J. Org. Chem., **27**, 4249 (1962).
101. R. Biscont, D. Hainaut, С. г., **258**, 3305 (1964).
102. E. Raymond, J. Chem. Phys., **28**, 480 (1931).
103. D. Swern, T. W. Findley, J. T. Scanlan, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1925 (1944).
104. D. Swern, T. W. Findley, Там же, **72**, 4315 (1950).
105. Э. А. Блюмберг, П. И. Валов и др., Авт. свид. СССР 174496 (26.III.1962); Бюлл. изобр., **1965**, № 13.
106. T. Ikawa, M. Muto и др., Bull. Japan Petrol. Inst., **6**, 864 (1963).
107. W. Treibs, L. Schultz, Ber., **80**, 214 (1947).
108. J. T. Hackmann, Ам. пат. 2600054 (1952); С. А., **47**, 4360 (1953).
109. J. A. Howard, J. C. Robb, Trans. Faraday Soc., **59**, 1590 (1963).
110. H. Kwart, D. M. Hoffman, J. Org. Chem., **31**, 419 (1966).
111. B. M. Lynch, J. Chem. Soc., **1955**, 1525.
112. H. H. Henebest, в сб. Organic Reaction mechanisms, Burlington House, London, 1965, стр. 83.
113. П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, Т. В. Филиппова, Кинетика и катализ, **8**, 760 (1967).
114. G. Wittig, Ann., **58**, 201 (1947).
115. C. Walling, E. A. McElhill, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2927 (1951).
116. G. N. Twigg, Chem. Eng. Sci. spec. suppl., **3**, 5 (1954).
117. G. H. Twigg, Chem. a. Ind., **1962**, 4.
118. E. Niki, Y. Kamiya, J. Japan Petrol. Inst., **10**, 248 (1967).
119. E. Niki, Y. Kamiya, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 583 (1967).
120. И. В. Березин, Н. Ф. Казанская, ДАН, **126**, 594 (1959).
121. Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, ДАН, **151**, 1127 (1963).
122. H. J. Shipe, R. H. Snyder, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3064 (1958).
123. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Усп. химии, **36**, 475 (1967).
124. M. Prevost-Gangneux, G. Clement, J. C. Balaceanu, Bull. Soc. Chem. France, **1966**, 2085.
125. W. Treibs, R. Schoellner, Chem. Ber., **94**, 2983 (1961).
126. E. Huyseg, в сб. Adv. Free-Radical Chem., **7**, 77 (1965).
127. G. E. Zaikow, Z. K. Maizus, Oxidation of Org. Comp., Adv. in Chem. ser. № 75, Am. Chem. Soc. public., Washington, D. C. 1968, стр. 150.
128. Г. Е. Заиков, С. Д. Казанчева, З. К. Майзус, ТЭХ, **2**, 60 (1966).
129. G. E. Zaikow, Z. K. Maizus, N. M. Emmanuel, Intern. sump. über konstitution und Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen, Sofia, 21—4, juni, 1966.

130. R. Criegee, H. Pilz, H. Flugare, Ber., **72**, 1799 (1939).
131. J. L. Bolland, Trans. Faraday Soc., **46**, 358 (1950).
132. R. Dupont, Bull. soc. chem. Belg., **46**, 21 (1937).
133. R. R. Arndt, J. B. Barbour, E. J. Engels, D. S. Harni, D. A. Sutton, J. Chem. Soc., **1959**, 3258.
134. W. Langenbeck, W. Pritzkow, Chem. Techn., **4**, 391 (1952).
135. Л. К. Обухова, А. А. Болдин, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, **1**, 71 (1961).
136. W. F. Brüll, J. Org. Chem., **24**, 257 (1959).
137. Е. П. Тепеницына, М. И. Фарберов, Изв. Вузов, Хим. и хим. технол., **10**, 338 (1967).
138. W. F. Farrisse, J. Org. Chem., **29**, 391 (1964).
139. G. Walling, W. Thaler, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3877 (1961).
140. J. A. Meyer, V. Stannett, M. Szwarc, Там же, **83**, 25 (1961).
141. J. J. Fuchs, Ам. пат. 3125600 (1954); Official Gazette, **800**, 855 (1964).
142. В. К. Цысковский, Б. Г. Фрейдин, Ю. Л. Москович и др., Авт. свид. СССР 187759 (15.VIII.1966).
143. М. М. Азаноуская, В. А. Аблава, Весн. АН БССР, **1960**, № 1, 70.
144. М. М. Азаноуская, В. А. Аблава, Там же, **1960**, № 2, 55.
145. I. C. de Roch, J. C. Balaceanu, Bull. soc. chim. France, **1964**, 3161.
146. A. Rieche, W. Schön, Kunststoffe, **57**, 49 (1967).
147. W. Schön, A. Rieche, Chem. Ber., **100**, 4052 (1967).
148. R. Jira, J. Sedlmeier, J. Schmidt, Lieb. Ann., **693**, 99 (1966).
149. М. Н. Варгатик, И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин, ДАН, **139**, 1396 (1961).
150. H. Dietl, Über die Reaktionen von Cycloolefinen und cyclodienen mit Palladium Chlorid und Goldchlorwasserstoffsaure, Diss., München, 1965.
151. J. Schmidt, Chem. a Ind., **1962**, 54.
152. J. Halpern, Chem. a Eng. news, **44** (45), 68 (1966).
153. Oxidation in organic chemistry, ed. by K. Wiberg, part. A, Academic Press, N. Y.—L., 1965.
154. H. J. Kabbe, Ann., 656, 204 (1962).
155. J. B. Lee, M. J. Price, Tetrahedron, **20**, 1017 (1963).
156. H. C. Brown, Hydroboration, W. A. Benjamin Inc., N. Y., 1962.
157. Б. М. Михайлов, Усп. химии, **31**, 443 (1962).
158. The Chem. of boron and its comp., Ed. by E. L. Muetterties, J. Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1967, стр. 550.
159. A. F. Lindsay, Chem. Engn. Sci., Spec. suppl., **8**, 78 (1954).
160. T. A. Tigney, Oxidation mechanisms, Butterworth a. Co. Ltd, L.—N. Y., 1965.
161. К. Намба, Т. Есида, Юки Госэй кагаку кёкайси, **24**, 958 (1966). Перев. 73070/8 ВИНИТИ.
162. J. E. Gratz, W. S. Knowles, Chem. a Ind., **1961**, 250.
163. G. Gut, W. Lindenmann, Chimia (Switz), **22**, 307 (1968).
164. N. A. Milas, в сб. The Chem. of Petrol. Hydrocarbons, Ed. by B. T. Brooks, S. S. Kurtz, C. E. Board, L. Schmerling, Reinhold Publ. Corp., N. Y., **2**, 399 (1955).
165. А. Т. Меняйло, М. В. Поступов, Усп. химии, **36**, 662 (1967).
166. В. Т. Склар, Е. В. Лебедев, В. А. Закупра, Высшиеmonoолефины, «Техника», Киев, 1964, стр. 163.
167. Х. Оцуки, Юки госэй кагаку кёкайси, **12**, 350 (1954). Перев. 31005/3 ВИНИТИ.
168. Chem. Eng. **68**, Dec. 11, 80 (1961).
169. Chem. a. Engn. News, **44** (53), 38 (1964).
170. D. G. Williamson, R. J. Cvetanovic, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4248 (1968).
171. D. G. Williamson, R. J. Cvetanovic, Там же, **90**, 3668 (1868).
172. Ph. Bailey, J. Org. Chem., **22**, 1548 (1957).
173. Ph. Bailey, Ind. Engn. Chem., **50**, 993 (1958).
174. С. Д. Рazuловский, ЖОРХ, **3**, 789 (1967).
175. Англ. пат. 709450 (1954); С. А., **50**, 401в (1956).
176. Е. Е. Fisher, Ам. пат. 2733270 (1956); С. А., **50**, 5021g (1956).
177. А. J. Hubert, J. Chem. Soc., **1963**, 4088.
178. А. Т. Меняйло, И. Е. Покровская, А. К. Яковлева, Нефтехимия, **7**, 70 (1967).
179. M. J. Fremery, E. K. Fields, J. Org. Chem., **28**, 2537 (1963).
180. R. H. Perry, Am. Chem. Soc., Meeting 137-th in Cleveland, Abstr. of papers, Div. Petrol. Chem., Washington, 1960.
181. Франц. пат. 1306556 (1962); С. А., **58**, 100879 (1963).
182. R. W. Muttgau, Accounts of Chem. Res., **1**, 313 (1968).

Всес. научно-исслед. ин-т  
нефтехимических процессов,  
Ленинград