

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1972 г.

ТОМ XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.171; 547.216; 547.311.2

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ПРЯМОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ  
ОЛЕФИНОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Д. И. Метелица

Критически рассмотрены механизмы реакций жидкофазного эпоксидирования олефинов: классическая реакция Прилежаева, каталитическое эпоксидирование с участием перекиси водорода и органических гидроперекисей, реакции получения окисей олефинов в процессах окисления непредельных углеводородов, реакции сопряженного окисления олефинов с альдегидами. Подробно обсуждается механизм и перспективы катализированного окисления олефинов кислородом в окиси.

Библиография — 150 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1737
2. Реакция Прилежаева . . . . .	1738
3. Эпоксидирование олефинов гидроперекисями и перекисью водорода с участием катализаторов . . . . .	1743
4. Некатализированное окисление олефинов кислородом . . . . .	1750
5. Механизм сопряженного окисления олефинов и органических соединений других классов . . . . .	1752
6. Катализированное окисление олефинов кислородом в окиси . . . . .	1755

## I. Введение

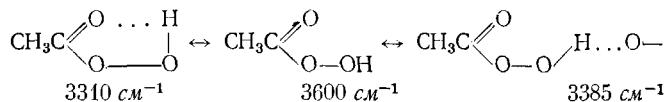
Окиси олефинов служат важным промежуточным продуктом в промышленном органическом синтезе. Помимо традиционных областей применения — производства антифризов, растворителей, пластификаторов для пластмасс и взрывчатых веществ — появились новые пути их использования: производство неионогенных поверхностно-активных веществ, полиэфиров, полиуретанов и т. д. В связи с этим прямое окисление олефинов заняло в настоящее время в промышленности органического синтеза прочное место с весьма перспективным будущим<sup>1</sup>. Процессы окисления олефиновых углеводородов вытесняют такие традиционные и хорошо освоенные процессы, как синтез окиси этилена через этиленхлоргидрин. Почти всю окись этилена получают методом прямого парофазного окисления этилена на серебряном катализаторе. Этому важному процессу и механизму реакций, лежащих в его основе, посвящены монографии и обзоры<sup>2-5</sup>. Хотя прямое парофазное окисление олефинов применяют на

всех заводах, построенных за последние 10—15 лет, непрерывно ведутся поиски новых путей окисления олефинов в жидкой фазе, так как это позволит снизить температуру проведения процессов и, что особенно важно, повысить их избирательность. Так, например, наряду с классическим способом эпоксидирования пропилена надкислотами, появился новый способ эпоксидирования гидроперекисями таких органических соединений, которые легко окислить молекулярным кислородом. Сопряженное окисление пропилена с альдегидами лежит в основе процессов, разработанных Институтом химической физики АН СССР и французским Институтом нефти. В самое последнее время интенсивно развиваются поиски катализических систем, активирующих кислород в реакции эпоксидирования непредельных соединений. Такими системами оказались комплексы металлов переменной валентности (Mo, V, W, Ir и Rh) с различными лигандами. Исследования процессов жидкофазного эпоксидирования продолжаются и расширяются. Особую роль играет изучение механизмов этих важных для практики реакций. Задачей настоящего обзора является критическое рассмотрение работ, посвященных механизмам реакций жидкофазного эпоксидирования,— от классической реакции Прилежаева до самых последних исследований по активации молекулярного кислорода в реакции эпоксидирования олефинов.

## 2. Реакция Прилежаева

Реакция Прилежаева<sup>6,7</sup> между надкислотой и олефином в настоящее время обстоятельно и детально изучена: подробно рассмотрены методы синтеза надкислот и реакции многочисленных непредельных соединений<sup>8,9</sup>. Однако до сих пор продолжаются поиски наиболее эффективных в определенных реакциях надкислот и путей наиболее удобного проведения реакции эпоксидирования надкислотой<sup>10—12</sup>: так, например, применение *o*-сульфонадбензойной кислоты в качестве эпоксидирующего агента позволяет при 25° с выходом до 88% получать через окись *транс*-1,2-циклогександиол из циклогексена<sup>12</sup>.

Надкислоты существуют в растворах в различных формах в зависимости от природы растворителя<sup>13—15</sup>. Если растворитель не образует водородных связей, то надкислота является мономером с внутримолекулярной водородной связью<sup>14</sup>. Частота колебаний гидроксила надкислоты 3600—3750  $\text{см}^{-1}$  понижается под влиянием водородной связи до 3000—3500  $\text{см}^{-1}$ . Ниже представлена надуксусная кислота в разных состояниях и указаны соответствующие этим состояниям частоты колебаний гидроксила кислоты<sup>15</sup>:

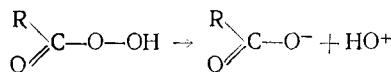


В растворителях, образующих водородные связи,— нитрометан, ацетон и др.— существенно меняется реакционная способность надкислот. Так, хорошо известно, что надбензойную кислоту, образующуюся при окислении бензальдегида, можно выделить только в ацетоне, так как в растворителях, не образующих водородных связей, надкислота быстро реагирует с бензальдегидом по реакции Байера—Виллигера<sup>16</sup>.

Надкислоты являются более слабыми кислотами, чем их аналоги, не содержащие перекисной группы<sup>17</sup>:

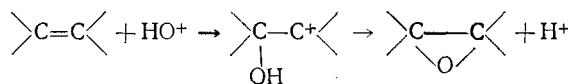
Кислота	$pK$
HCOOH	3,7
HCO <sub>3</sub> H	7,1
CH <sub>3</sub> COOH	4,8
CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	8,2

Органические надкислоты легко поляризуются и им присуща тенденция к гетеролитическому разрыву слабой O—O-связи:



Однако окси-катион HO<sup>+</sup> не может существовать в свободном виде, так как он был бы частицей с очень высокой энергией.

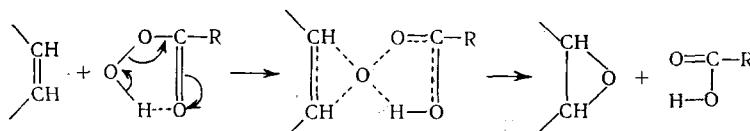
Уже в первых кинетических исследованиях реакции Прилежаева<sup>18, 19</sup> был установлен первый порядок по обоим компонентам и показано, что эта реакция является бимолекулярной, как и другие гетеролитические реакции надкислот с аминами, сульфидами, фосфинами, фосфитами, азосоединениями и арилиодидами<sup>20</sup>. В ранних работах выдвигалось предположение, что эпоксирующей частицей является свободный окси-катион HO<sup>+</sup>, атакующий олефин<sup>21, 22</sup>:



Но, как было указано выше, катион HO<sup>+</sup> не может образоваться.

Изучение относительных скоростей реакции надкислот с различными олефинами показало, что надкислоты являются типичными электрофильными агентами<sup>23</sup>. Надкислоты можно расположить в ряд в порядке убывания их электрофильтральности в полном соответствии со значениями  $\sigma$ -констант Тафта для групп R: CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H (+2,6), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>H (+0,6), HCO<sub>3</sub>H (+0,49), CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H (0).

Систематическое изучение скоростей эпоксидирования замещенных олефинов замещенными надбензойными кислотами<sup>24</sup> позволило обосновать молекулярный механизм взаимодействия надкислоты с олефином<sup>25–28</sup>:



В пользу такого механизма реакции, при котором атакуется  $\pi$ -связь олефина, свидетельствуют экспериментальные факты, установленные при эпоксидировании *транс*-стильбена и его производных (4-OCH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 4-Cl, 4-NO<sub>2</sub>, 3-Cl, 3-NO<sub>2</sub>) надбензойной кислотой и ее производными (4-NO<sub>2</sub>, 4-Cl, 3-NO<sub>2</sub>, 3-Cl, 4-CH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>)<sup>24</sup>.

1. В результате изучения этих реакций при 20—40° в бензole были определены активационные параметры  $\Delta F^*$ ,  $\Delta H^*$  и  $\Delta S^*$  и установлено, что несмотря на малый диапазон изменение  $\Delta H^*$  (14,0÷16,0 ккал/моль) и  $\Delta F^*$  (20,0÷23,0 ккал/моль) можно объяснить влиянием заместителей на электронную плотность реакционного центра.

Электроно-донорные заместители в *транс*-стильбене уменьшают  $\Delta F^*$  и  $\Delta H^*$ , а электроно-акцепторные заместители увеличивают  $\Delta F^*$  и  $\Delta H^*$ . Напротив, электроно-акцепторные заместители в надбензойных кислотах уменьшают  $\Delta F^*$  и  $\Delta H^*$ , а электроно-донорные заместители в надбензойной кислоте увеличивают  $\Delta F^*$  и  $\Delta H^*$ . Таким образом, олефин ведет себя в реакции как нуклеофильный агент, а надкислота — как электрофильный.

2. Добавление в реакцию соли  $Mg(ClO_4)_2$  совершенно не влияет на скорость процесса, т. е. он не имеет ионных лимитирующих стадий.

3. Реакционная способность замещенных этиленов падает с уменьшением порядка двойной связи: стирол  $>$  *транс*-стильбен  $>$  трифенилэтилен  $>$  тетрафенилэтилен (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Кинетические характеристики эпоксидирования олефинов надбензойной кислотой в бензole при 20—40°<sup>24</sup>

Олефин	$10^4 \cdot k^{20^\circ}$ , л/моль·сек	$\Delta H^*$ , ккал/моль	$\Delta F^*$ , ккал/моль	$-\Delta S^*$ , кал/моль·град
Стирол	6,12	14,2	21,7	24,8
<i>цис</i> -Стильбен	5,70	14,1	21,7	25,2
Трифенилэтилен	—	15,7	22,6	22,7
Тетрафенилэтилен	—	17,2	24,1	22,6
Циклогексен	127	12,7	19,9	24,0
Циклогексен*	3,72	15,3	22,0	22,0

\* Реакция проведена в диэтиловом эфире.

4. Влияние растворителя на скорость эпоксидирования олефинов полностью связано с образованием водородных связей между надкислотами и молекулами растворителя (табл. 2).

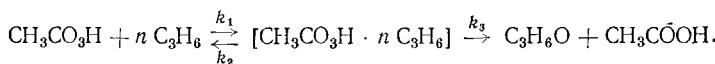
ТАБЛИЦА 2

Влияние растворителя на константу скорости эпоксидирования при 30°

<i>транс</i> -Стильбен+ $CF_3CO_2H^{11}$		Этилкетонат+ <i>m</i> -хлорнадбензойная кислота <sup>24</sup>	
Растворитель	$10^4 \cdot k$ , л/моль·сек	Растворитель	$10^4 \cdot k$ , л/моль·сек
$CCl_4$	14,6	$CCl_4$	0,115
$CHCl_3$	36,0	$C_6H_6$	0,173
$CH_2Cl_2$	36,1	$CH_3COOH + (CH_3CO)_2O$	0,0075
$ClCH_2CH_2Cl$	32,7		
$(CH_3)_3COH$	0,42	$CH_3COOH (90\%) + H_2O (10\%)$	0,053
$C_6H_6$	18,9		

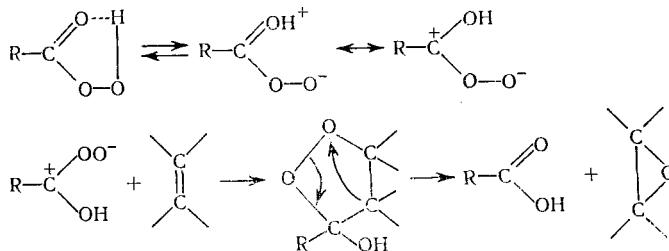
Таким образом, вся совокупность приведенных выше данных свидетельствует о том, что реакция олефина с надкислотой является бимолекулярной. Для реакции *транс*-стильбена с надбензойной кислотой константа скорости в общем в виде равна<sup>24</sup>:  $1,78 \cdot 10^8 \exp(-15850/RT)$  л/моль·сек.

Недавно в реакции пропилена с надуксусной кислотой кинетически показано промежуточное образование  $\pi$ -комплекса<sup>29</sup>. Реакцию проводили в бензольном растворе при 20—60°. Отсутствие радикальных стадий в реакции доказано введением в систему ингибитора радикальных процессов-2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола; введенный ингибитор не оказал никакого влияния на скорость реакции. Подробное кинетическое исследование реакции надуксусной кислоты с пропиленом позволило предложить такую схему процесса:



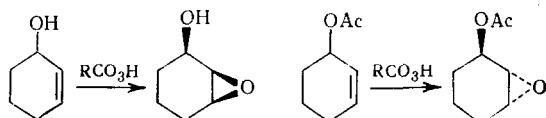
Показано, что одна молекула надкислоты реагирует с двумя молекулами пропилена ( $n=2$ ) и определена константа равновесия  $K=k_1/k_2=3 \cdot 10^3 \exp(-5500/RT) \text{ л}^2/\text{моль}^2$ . Константа скорости распада  $\pi$ -комплекса  $k_3=6,7 \exp(-11600/RT) \text{ сек}^{-1}$ .

В отдельных работах предполагалось также, что надкислоты реагируют с олефинами по механизму биполярного 1,3-присоединения<sup>30</sup>, который хорошо известен<sup>31</sup> и реализуется при озонировании олефинов<sup>32-34</sup>:



В пользу механизма биполярного 1,3-присоединения свидетельствует малое значение  $\rho$  в уравнении Гамметта ( $-0,8$ ) для реакций надкислот с олефинами и такое же влияние растворителя на эту реакцию, как при озонировании олефинов<sup>35</sup>. Однако нет четких доказательств механизма биполярного 1,3-присоединения при взаимодействии олефинов и надкислот, в то время как взаимодействие олефина и надкислоты с образованием  $\pi$ -комплекса убедительно доказано<sup>24, 29</sup>. При взаимодействии пропилена с надуксусной кислотой лимитирующей стадией является распад  $\pi$ -комплекса<sup>29</sup>, во всех других изученных случаях реакцию лимитирует бимолекулярное взаимодействие олефина с надкислотой. Возможно, что кинетические исследования реакций олефинов и надкислот в широких диапазонах концентраций обоих компонентов дадут новые примеры таких реакций, где лимитирующим является процесс распада промежуточно образующегося комплекса надкислоты с олефином.

Реакция надкислот с циклоолефинами является стереоспецифической<sup>36-40</sup>: когда в реакцию вступает циклический олефин, атом кислорода образующегося эпоксида занимает аксиальное положение, а в случае стерически затрудненных молекул  $\pi$ -связь атакуется с менее затрудненной стороны. Образование эпоксидов из циклических аллильных спиртов происходит в *цис*-положение к группе OH<sup>38</sup>, которая оказывает сильное ускоряющее действие на эпоксидирование:



Эпоксидирование 3-ацетоксициклогексена-1 происходит гораздо медленнее, чем реакция с циклогексен-3-олом и сопровождается преимущественным образованием *транс*-эпоксида. Стереоспецифичность сильно сказывается на скоростях процессов эпоксидирования циклоолефинов надкислотами (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

**Константы скорости эпоксидирования замещенных циклогексенов надбензойной кислотой при 5° в бензоле<sup>38</sup>**

Соединение	$10^4 \cdot k$ , л/моль·сек	Относительная скорость
Циклогексен	63,3	1,0
3-Окси-циклогексен	34,5	0,55
3-Метокси-циклогексен	4,25	0,067
3-Этокси-циклогексен	4,72	0,075
3-Ацетокси-циклогексен	2,90	0,046
4-Окси-циклогексен	2,67	0,042

Введение в циклогексен алкильных групп оказывает тормозящее действие на эпоксидирование, являющееся чисто стерическим по своей природе, а не индуктивным<sup>40</sup> (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

**Константы скорости эпоксидирования замещенных циклогексенов *m*-хлорнадбензойной кислотой в эфире при 25°<sup>40</sup>**

Соединение	$10^4 \cdot k$ , л/моль·сек	Относительная скорость
Циклогексен	1,88	1,0
4- <i>трем</i> -Бутил-циклогексен	1,76	0,94
3-Метил-циклогексен	1,77	0,94
4-Метил-циклогексен	1,52	0,81
<i>транс</i> -4, 5-Диметил-циклогексен	1,49	0,79
<i>цис</i> -4, 5-Диметил-циклогексен	0,87	0,46
3, 3-Диметил-циклогексен	0,83	0,44
<i>цис</i> -4, 5-(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> )-Циклогексен	0,94	0,50
<i>транс</i> -4, 5-(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-Циклогексен	0,55	0,29

В реакции эпоксидирования замещенных циклогексенов четко проявляется стереоселективность:

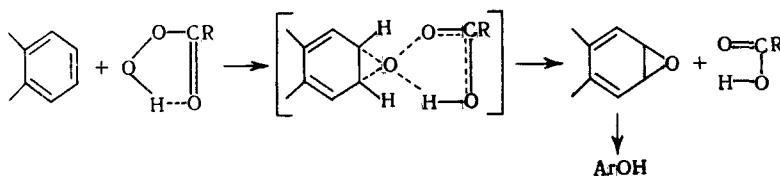
Заместитель в циклогексене	% <i>транс</i> -Эпоксида в реакции с <i>m</i> -хлорнадбензойной кислотой при 25°
4- <i>трем</i> -Бутил	39,5
4-Метил	53,6
<i>цис</i> -4,5-Диметил	87,0

Электрофильные свойства надкислот убедительно подтверждены и использованы в реакциях гидроксилирования ароматических соединений<sup>41-50</sup>. Применение такого сильного электрофильного агента, как CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H с добавками BF<sub>3</sub>, для гидроксилирования мезитилена позволило получить мезитол с выходом 88%<sup>48</sup>. Гидроксилирование фенола си-

стемой ( $H_2O_2 + HF$ ) дает 54% гидрохинона и 42% пирокатехина<sup>49</sup>, а применение надмуравьиной и надуксусной кислот с добавками полифосфорной кислоты и  $P_2O_5$  дает 52,5% пирокатехина и 16,6% гидрохинона<sup>50</sup>. Кинетика и механизм гидроксилирования ароматических соединений надкислотами практически не исследованы, хотя четко установлено, что радикальных стадий в этой реакции нет<sup>46, 47</sup>. Показано также, что распределение изомеров замещенных бензолов при гидроксилировании  $CF_3CO_3H$  типично для реакций электрофильного замещения в бензольном ядре<sup>47</sup>:

Соединение	Фенолы			Реакционная способность по отношению к бензолу
	орт	мета	пара	
Анизол	73,7	0	26,3	530
Толуол	78,2	2,3	19,7	11,7
Фторбензол	17,2	0	82,8	0,27

Совсем недавно показано, что в процессах сопряженного окисления ароматических соединений с бензальдегидом образуются фенолы, причем скорость их накопления не меняется при введении в систему ингибиторов радикальных реакций<sup>51, 52</sup>. Образование фенолов происходит по реакции бензолов с надбензойной кислотой, образующейся при окислении бензальдегида. Поведение ингибитора подтверждает, что гидроксилирование ароматических соединений надбензойной кислотой идет не по радикальному механизму. Мы полагаем, что механизм гидроксилирования ароматических соединений надкислотами является молекулярным по аналогии с эпоксидированием олефинов:



Образование эпоксидов ароматических соединений, быстро изомеризующихся в фенолы, в настоящее время не вызывает сомнений<sup>53</sup>.

### 3. Эпоксидирование олефинов гидроперекисями и перекисью водорода с участием катализаторов

Органическим гидроперекисям в меньшей степени, чем надкислотам присуща способность к гетеролитическому разрыву O—O-связей. Однако такой разрыв может быть облегчен с помощью катализаторов — металлов переменной валентности, которые можно разделить на две группы по типу их взаимодействия с органическими гидроперекисями. К первой группе относятся такие металлы, как Fe, Co и Cu, у которых низшее и высшее валентные состояния отличаются на единицу. Эти металлы, как правило, способствуют гомолизу связи O—O в гидроперекисях, и зарождают радикалы при реакциях с ними. Ко второй группе относятся такие металлы, как V, Mo, W, Cr, которые, находясь в самой высокой степени окисления, могут вызывать гетеролиз связи O—O в органических гидроперекисях.

Исследование реакции эпоксидирования гидроперекисью *трет*-бутила (ГПТБ) с участием ацетилацетонатов различных металлов показало, что эпоксидирование 2,4,4-триметил-1-пентена, октена-1 и 4-винилциклогексена особенно эффективно ускоряется ацетилацетонатами Cr, V, VO, MoO<sub>2</sub>, в то время как Co, Cu и Fe не эффективны<sup>54</sup>. Эпоксидирование пропилена гидроперекисью этилбензола лежит в основе способа получения окиси пропилена, разработанного фирмой Halcon<sup>55</sup>. В качестве катализаторов используют легкодissolveимые в реакционной среде соли и соединения (нафтенаты, ацетилацетонаты, оксалаты, нитраты и др.) молибдена, вольфрама, титана, ванадия, ниобия, тантала, рения. В последнее время весьма широко применяются в реакции эпоксидирования олефинов не только различные соединения металлов переменной валентности, но и различные органические гидроперекиси. ГПТБ и ацетилацетонаты ванадия и ванадила использованы для эпоксидирования циклогексена<sup>56</sup>, гидроперекись кумола (ГПК) и нафтенат Mo, а также MoCl<sub>5</sub> применены для эпоксидирования циклогексена<sup>57</sup> и циклогексен-3-ола<sup>58</sup>. Особенно подробно изучено эпоксидирование пропилена с участием резината молибдена и различных гидроперекисей — ГПТБ, ГПК и гидроперекись этилбензола (ГПЭБ)<sup>59, 60</sup>. Изучено эпоксидирование 2-метилпентена-2<sup>61</sup> и различных бутенов<sup>62</sup>. Кинетику и механизм этих реакций изучали в работах<sup>56, 59, 60, 62, 63</sup>.

Влияние структуры олефина, строения гидроперекиси, температуры и растворителей на эпоксидирование олефинов, кинетика эпоксидирования октена-1 и октена-2 с участием ГПТБ и гексакарбонила молибдена Mo(CO)<sub>6</sub> подробно исследованы в работе<sup>63</sup>. Установлено, что из большого числа различных солей и координационных соединений металлов переменной валентности наибольшей каталитической активностью в реакции эпоксидирования обладают координационные соединения молибдена. В неполярных растворителях (бензол, циклогексан) конверсии олефина

ТАБЛИЦА 5

Эпоксидирование октена-1 гидроперекисью  
*трет*-бутила с участием Mo(CO)<sub>6</sub>

и выходы окиси больше, чем в полярных (табл. 5).

На наш взгляд, авторы работы<sup>63</sup> ошибочно связывают влияние перечисленных выше растворителей только с их полярностью, так как растворители, являющиеся в данном случае полярными, могут влиять на реакцию разными другими путями; ацетон и спирты образуют

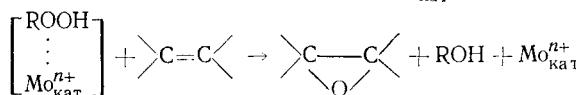
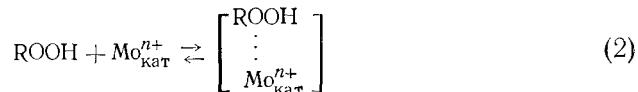
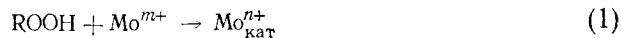
Растворитель	Конверсия, %	Выход эпоксида, %
Бензол	75,0	92,0
Метилциклогексан	72,0	84,0
Этанол	40,0	37,0
<i>трет</i> -Бутанол	16,0	58,0
Ацетон	39,0	5,0

водородные связи с ГПТБ и снижают ее активность, спирты могут входить в координационную сферу катализатора и снижать его эффективность, что подтверждает ряд исследований<sup>56, 59</sup>.

При эпоксидировании октена-1 получен ряд гидроперекисей (ГП), расположенных в порядке убывания их активности: ГП *p*-нитрокумола > > ГП кумола > ГП *трет*-бутила<sup>63</sup>.

Проведение реакции в атмосфере CO тормозит эпоксидирование с участием Mo(CO)<sub>6</sub>. Реакция эпоксидирования *цис*- и *транс*-2-бутенов свидетельствует о стереоспецифичности процесса, так как из *цис*-бутена получается исключительно *цис*-эпоксид, а из *транс*-бутена получается исключительно *транс*-эпоксид. При исследовании кинетики эпоксидирования октена-1 с ГПТБ и Mo(CO)<sub>6</sub> показано, что реакция имеет первый порядок по всем трем компонентам. Кислород не влияет на скорость эпоксидирования, а оказывается на времени жизни катализатора.

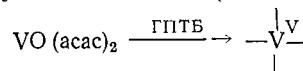
Совокупность таких фактов, как отсутствие влияния  $O_2$  на скорость эпоксидирования, пассивность комплексов Co, Mn и Fe, реагирующих с гидроперекисями с образованием радикалов, стереоспецифичность эпоксидирования, свидетельствуют о том, что в реакции эпоксидирования нет радикальных стадий. Предполагается такой механизм эпоксидирования<sup>63</sup>:



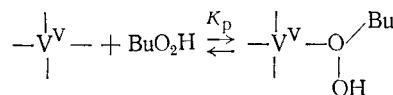
В первой реакции катализатор активируется, во второй — образуется комплекс катализатора и ROOH, который вступает в реакцию с олефином, лимитирующую скорость всего процесса. Недостатком этой схемы является отсутствие конкретных указаний об активации и регенерации катализатора. Кроме того, согласно приведенной схеме, при больших концентрациях ROOH должна наблюдаться независимость скорости эпоксидирования от [ROOH], что и отмечается в ряде случаев<sup>63</sup>, однако этот факт интерпретируется как следствие только побочной реакции разложения ROOH. В последующих работах<sup>56, 59, 60, 64</sup> показано, что кинетика реакции эпоксидирования является более сложной, а также указаны пути регенерации катализатора.

В качестве примера рассмотрим механизм реакции эпоксидирования циклогексена с участием ГПТБ и ацетилацетонатов V и VO<sup>56</sup>.

Гидроперекись трет.-бутила окисляет (активирует) катализатор:

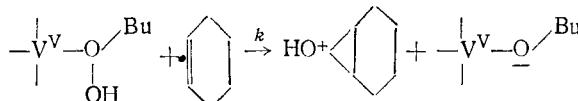


Активация происходит быстро и不可逆. Активная форма катализатора быстро по обратимой реакции образует комплекс с ГПТБ:

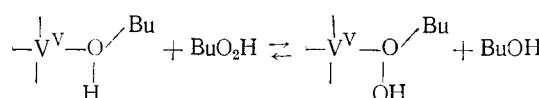
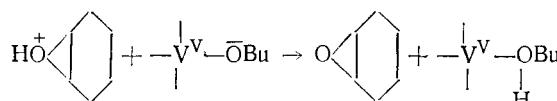


Константа равновесия  $K_p = 10,3 \text{ л/моль}$  при  $50,6^\circ$ .

Комплекс вступает в реакцию с циклогексеном, которая лимитирует скорость всего процесса:



Затем быстро происходят две последующие реакции:



Последняя реакция подтверждается тормозящим действием спиртов на эпоксидирование циклогексена<sup>56</sup>. Приведенная выше схема согласуется со всеми экспериментальными данными; для начальной скорости накопления эпоксида получено обычное для таких схем уравнение:

$$W_0 = \frac{k \cdot K_p [\Gamma\text{ПТБ}] [V_0] [\text{ол}]}{1 + K_p \cdot [\Gamma\text{ПТБ}]}$$

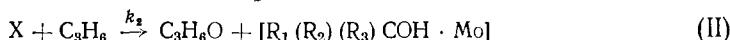
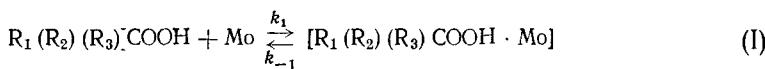
где  $[V_0]$ ,  $[\text{ол}]$  — концентрации ацетилацетоната VO и циклогексена соответственно,  $k$ -константа скорости лимитирующей реакции процесса. Активационные параметры лимитирующей скорости процесса реакции равны:

$$\Delta H^* = 12,7 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S^* = -19,8 \text{ э. е.}$$

Аналогичный механизм предложен для эпоксидирования пропилена различными гидроперекисями с участием молибденсодержащего катализатора<sup>59, 60</sup>. При эпоксидировании пропилена установлена последовательность спиртов по их ингибирующему действию:  $\text{MeOH} > \text{EtOH} > n\text{-PrOH} > n\text{-октанол} > \text{метилфенилкарбинол}$ <sup>59</sup>. Реакционная способность гидроперекисей определяется совокупностью электронных и стерических факторов: при эпоксидировании пропилена гидроперекиси можно расположить в такой ряд: ГПЭБ (2,4), ГПТБ (1,3) и ГПК (1). Наименее эффективна при реакции с пропиленом ГПК. Для лимитирующей реакции комплекса гидроперекиси с молибденовым катализатором и пропилена были определены константы скорости в интервале температур 50—80° и энергии активации этой реакции:

Гидроперекись	Энергия активации, ккал/моль
ГПЭБ	15,2
ГПТБ	15,0
ГПК	15,6

При технической реализации реакции эпоксидирования пропилена гидроперекисью этилбензола с участием молибденсодержащего катализатора было показано, что выше 90° существенно снижается селективность процесса, так как гидроперекись расходуется по нежелательным побочным реакциям<sup>64</sup>. В результате изучения реакции при 76—120° с целью получения уравнений для оптимизации процесса постулирован такой постадийный механизм:



Отличительными чертами этого механизма является необратимость стадии (III) и побочные реакции расходования гидроперекиси (IV) и (V). На основе этой схемы составлены дифференциальные уравнения, описы-

вающие расходы гидроперекиси и накопление окиси пропилена (ОП). Применив экспериментальные данные по скоростям расходования гидроперекиси  $\omega_{\text{ГП}}$  и скоростям накопления окиси —  $\omega_{\text{ОП}}$  и решив уравнения методом Рунге — Кутта, авторы получили набор констант, значения которых аппроксимировались уравнением Аррениуса. Коэффициенты уравнения Аррениуса были найдены по методу наименьших квадратов.

Результирующие уравнения для скорости расходования гидроперекиси и накопления окиси выглядят следующим образом:

$$\omega_{\text{ГП}} = K_1 [\text{Mo}] [\text{ГП}] (2K_{\text{II}} [\text{ГП}] + k_2 [\text{пропилен}]) / (1 + K_{\text{III}} [\text{ГП}])$$

$$\omega_{\text{ОП}} = K_1 \cdot k_2 \cdot [\text{ГП}] [\text{Mo}] \cdot [\text{пропилен}] / (1 + K_{\text{III}} \cdot [\text{ГП}]),$$

где  $K_{\text{I}} = k_1/k_{-1}$ ,  $K_{\text{II}} = k_4 + k_5$ ,  $K_{\text{III}} = k_4/k_{-1}$ .

Для интервала температур 76—120° получены следующие значения констант:

$$K_{\text{I}} = 49,6 \exp(-3480/RT) \text{ л/моль};$$

$$K_{\text{II}} = 2,19 \cdot 10^5 \exp(-5960/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{мин};$$

$$K_{\text{III}} = 113 \exp(-15800/RT) \text{ л/моль};$$

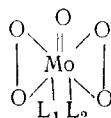
$$k_2 = 5,7 \cdot 10^7 \exp(-10500/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{мин}.$$

Полученные данные могут быть положены в основу оптимизации процесса эпоксидирования пропилена гидроперекисью этилбензола в реакторах разного типа<sup>64</sup>. Следует обратить внимание, что для лимитирующей скорости всего процесса стадии II получено значение энергии активации 10,5 ккал/моль, что существенно отличается от энергии активации для этой стадии, полученной при эпоксидировании пропилена той же гидроперекисью с молибденсодержащим катализатором при температурах 50—80° — 15,2 ккал/моль<sup>59, 60</sup>.

При эпоксидировании бутенов гидроперекисями в присутствии молибденового катализатора<sup>62</sup> различные бутены по реакционной способности располагаются в ряд: *цис*-бутен-2: *транс*-бутен-2: бутен-1 = 36,6 : 14,2 : 1,0. Это отношение свидетельствует о влиянии стерических факторов на скорость реакции эпоксидирования гидроперекисями с участием катализаторов.

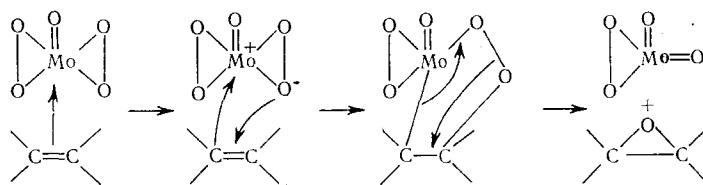
Характерной особенностью реакций эпоксидирования гидроперекисями с участием катализаторов является то, что катализатор, окисленный в начале процесса, не восстанавливается в конце, а регенерируется в активной форме, обменивая спиртовый лиганд на гидроперекисный<sup>56, 59</sup>. В механизме этих реакций остается ряд не выясненных деталей: акт активации катализатора, химизм лимитирующей реакции и т. д. Очевидно, что эти вопросы нельзя решить с помощью только кинетических исследований. Важную роль в выяснении деталей механизма этих реакций должно сыграть использование физико-химических методов исследования промежуточных комплексов, образующихся в ходе процесса, а также изучение реакций самих комплексов с олефинами. Такого рода исследования ковалентных пероксо-комплексов Mo<sup>VI</sup> проведено в работе<sup>65</sup>.

В различных растворителях, при различных температурах изучено эпоксидирование олефинов пероксо-комплексами Mo<sup>VI</sup> следующей структуры:



где  $L_1, L_2$  — ароматические амины, амиды, фосфорамиды и фосфины. Селективность эпоксидирования с участием таких комплексов достигает, в зависимости от условий, 50—95 %. Эпоксидирование циклогексена в дихлорэтане при 10—30° комплексом  $[\text{Mo}(\text{O}_2)\text{O}]$  — ГМФТА (ГМФТА — гексаметилфосфортриамид) происходит через промежуточное образование ассоциата этого комплекса с циклогексеном, распад которого ограничивает скорость процесса. За реакцией следили по убыванию активного кислорода (1 моль комплекса дает 2 атома активного кислорода) и характеризовали процесс эффективной константой скорости первого порядка; эффективная энергия активации равна 15,9 ккал/моль, что очень близко к значениям  $E_{\text{акт}}$ , полученным для реакции эпоксидирования пропилена гидроперекисями в присутствии молибденсодержащих катализаторов<sup>60</sup>.

Растворители с различными диэлектрическими постоянными не сильно влияют на скорость эпоксидирования пероксо-комплексом, хотя некоторые из них могут действовать на реакцию, входя в координационную сферу комплекса. Координационная способность некоторых примененных растворителей уменьшается в ряду: ГМФТА > ДМФ > тетраметилмочевина. Совокупность экспериментальных данных позволила предположить для эпоксидирования олефина пероксо-комплексами  $\text{Mo}^{IV}$  механизм биполярного 1,3-присоединения<sup>65</sup>:

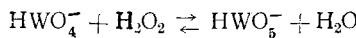


В реакции эпоксидирования олефинов кроме органических перекисей может быть использована перекись водорода<sup>66—72</sup>. Реакция перекиси водорода с олефинами катализически ускоряется добавлением вольфрамовой кислоты и вольфраматов<sup>66—70</sup>, молибденилацетилацетоната<sup>71</sup>, изоцианата<sup>72</sup>. Механизм катализитического действия вольфрамовой кислоты и вольфраматов в настоящее время хорошо изучен<sup>68, 70</sup>. Эпоксидирование аллилового спирта в водной среде перекисью водорода с добавлением  $\text{H}_2\text{WO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  характеризуется нулевым порядком по перекиси, первым порядком по аллиловому спирту и вольфрамату. Эффективная энергия активации этой реакции равна 14,6 ккал/моль. Ниже приведены данные о реакционной способности олефинов при эпоксидировании перекисью водорода (40°) в присутствии вольфрамата:

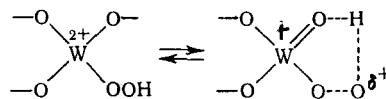
Углеводород	$k \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$
Циклогексен	4,0
Триметилаллилсилан	2,7
Метилаллиловый эфир	1,6
Бромистый аллил	1,0
Хлористый аллил	0,9

Логарифм константы линейно связан с постоянной  $\sigma$  Тафта, коэффициент  $\rho$  в уравнении Тафта равен —0,44.

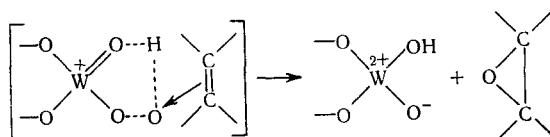
При добавлении вольфрамовой кислоты или вольфрамата к перекиси быстро образуется анион надвольфрамовой кислоты:



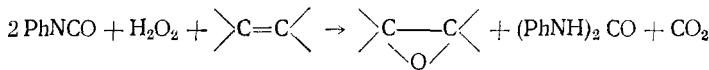
Именно этот анион,  $\text{HWO}_5^-$  является активной частицей при эпоксидировании олефинов<sup>70</sup>; он существует в циклической форме за счет образования внутримолекулярной водородной связи и имеет атом кислорода, способный к электрофильной атаке двойной связи:



Переходное состояние, по-видимому, является  $\pi$ -комплексом:



Интересная сопряженная реакция эпоксидирования перекисью водорода с использованием изоцианата описана в работе<sup>72</sup>. При 20° циклогексен, стирол и гексен-2 эпоксидируются с выходом 33—69% при реакции с перекисью водорода и фенилизоцианатом. Стехиометрия реакции такова:



Две молекулы фенилизоцианата и перекиси водорода образуют комплекс (максимум поглощения соответствует длине волны 314 мк), который и является эпоксидирующим агентом. Установлено, что пероксикарбаминовая кислота в этих условиях олефинов не эпоксидирует.

Таким образом, если в ряде случаев механизм реакции четко установлен, как, например, при эпоксидировании олефинов перекисью водорода и вольфраматами, то в случае катализитического эпоксидирования гидроперекисями многие вопросы механизма реакции еще не решены. Не ясно, претерпевает ли металл в комплексе с гидроперекисью валентные превращения в ходе реакции или регенерация катализатора осуществляется только путем замены лигандов<sup>56, 59</sup>. До сих пор не исследовано окисление катализатора гидроперекисями с образованием активных форм, не изучена реакция между комплексом металла с гидроперекисью и олефином на уровне физико-химии элементарного акта. Не всегда комплексы гидроперекисей с металлами способствуют эпоксидированию олефина, в ряде случаев такие комплексы генерируют радикалы из гидроперекисей и ускоряют автоокисление олефина, как, например, в случае реакции автоокисления октена-1 с участием гидроперекиси трет.-бутила и ацетил-ацетоната  $\text{Cr}^{III}$ <sup>73</sup>. Важную роль в отдельных случаях играет катализитическое разложение перекисей с участием металлов, которое становится нежелательным побочным процессом при эпоксидировании<sup>60</sup>.

Несмотря на ряд нерешенных вопросов в реакциях катализитического эпоксидирования олефинов гидроперекисями, можно сформулировать требования, которые предъявляются к катализаторам этой реакции:

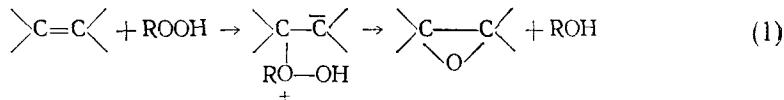
1) центральный атом должен находиться в высокой степени окисления; 2) атом металла должен иметь вакантные *d*-орбитали, способные к присоединению пары электронов; 3) должны отсутствовать одноэлектронные окислительно-восстановительные реакции; 4) металл должен применяться в форме комплекса с лабильными лигандами.

Как видно, все эти требования не оригинальны, носят общий характер и типичны для многих катализитических реакций координационных соединений.

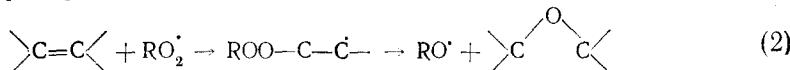
#### 4. Некатализированное окисление олефинов кислородом

Механизм некатализированного окисления непредельных углеводородов подробно изучен и изложен в ряде монографий и статей<sup>74-76</sup>. В настоящее время не может вызывать никаких сомнений радикально-цепной характер окисления непредельных углеводородов кислородом. Это подтверждается фотохимическим последействием при окислении олефинов<sup>77</sup>, инициирующим действием перекисей<sup>78</sup>, накоплением в ходе реакции гидроперекисей, альдегидов, кетонов и кислот. Однако вместе с перечисленными продуктами при окислении олефинов кислородом образуются эпоксидные соединения. Целью настоящего раздела будет рассмотрение тех механизмов, по которым происходит образование окисей олефинов. Сравнение поглощенного кислорода с количеством образующихся при окислении олефинов перекисей показало, что олефины поглощают кислорода больше, чем обнаруживается перекисей<sup>79</sup>. Оказалось, что вместе с гидроперекисями образуются окиси олефинов; они были обнаружены при окислении кислородом динизобутилена<sup>80</sup>, стирола<sup>81</sup>, метилстирола<sup>82</sup>, метилэлаината<sup>83</sup>, 2,4,4-триметилпентена<sup>84</sup>, циклогексена<sup>84</sup>, бутена-1 и бутена-2<sup>85</sup>, пропилена<sup>86-90</sup>, 2-метилпентена-2<sup>91</sup>. В отдельных случаях<sup>87-91</sup> окиси олефинов могут быть получены с выходами, имеющими практическое значение (40—50% на окислившийся олефин).

По каким же реакциям образуются окиси при окислении олефинов кислородом? Одна из первых реакций была предложена в работе<sup>92</sup>:

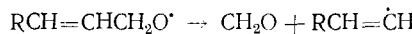


Однако сопоставление скорости образования окиси в окисляющем олефине со скоростью превращения гидроперекиси показало, что в начальный период реакции окись образуется параллельно с гидроперекисью и является одним из первичных продуктов окисления олефина<sup>81</sup>. Поэтому предложен механизм<sup>93</sup>, по которому окись накапливается параллельно с гидроперекисью:



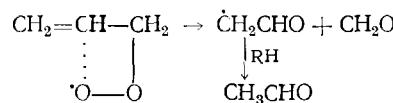
Эта реакция изучена на примере стирола<sup>81</sup> и метилстирола<sup>82</sup>. Наряду с реакцией (2) при окислении стирола происходит превращение промежуточного радикала в перекисный  $\text{ROO}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{ROO}-\text{C}-\text{C}-\text{OO}^\cdot$  и образуется полимерная перекись<sup>81</sup>; при окислении динизобутилена полимерной перекиси не образуется: накапливается только окись и гидроперекись. Это позволило Майо<sup>80</sup> предположить, что реакция (2) идет в один акт. Аналогичных взглядов придерживались и другие авторы<sup>94, 95</sup>. Однако, как показали дальнейшие исследования, эта реакция не согласуется с рядом экспериментальных фактов<sup>86</sup>.

Совместное окисление изопропилбензола или этилбензола с пропиленом при 80—90° в присутствии инициатора не сопровождается образованием окиси пропилена, хотя достаточно высокая концентрация перекисных радикалов была обнаружена при окислении кумола и этилбензола методом ЭПР<sup>96</sup>. Образование окиси по реакции (2) должно сопровождаться накоплением эквивалентного количества спирта, однако при окислении циклогексена, например, спирт на ранних стадиях реакции не обнаружен<sup>94</sup>. Вторую трудность можно обойти, предположив, что радикал RO<sup>·</sup> прежде, чем образовать спирт, распадается по схеме, принятой при окислении динизобутилена<sup>80</sup>:

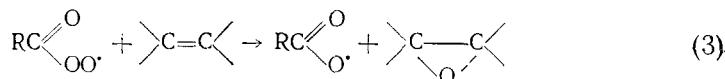


Предположение, что окись олефина образуется на глубоких стадиях, кроме реакции (2) еще по реакции (1), не согласуется с экспериментальными фактами: скорость образования окисей олефинов по реакции (1) в атмосфере азота во много раз меньше, чем в условиях окисления<sup>94</sup>.

Эти трудности можно обойти, предположив, что при окислении олефина эпоксидирующей частицей является не радикал RO<sub>2</sub><sup>·</sup>, а ацильный перекисный радикал RCOOO<sup>·</sup>, образующийся при окислении альдегидов<sup>86</sup>. Действительно, при 120—145° в процессе окисления пропилена накоплению окиси пропилена предшествует образование ацетальдегида<sup>86</sup>. Отношение скоростей накопления ацетальдегида и гидроперекиси стремится к постоянному значению при  $t \rightarrow 0$ , т. е. альдегид накапливается параллельно с гидроперекисью. Поэтому для образования альдегида предложена реакция мономолекулярного распада перекисного радикала по аналогии с окислением альдегидов в газовой фазе<sup>97</sup>:

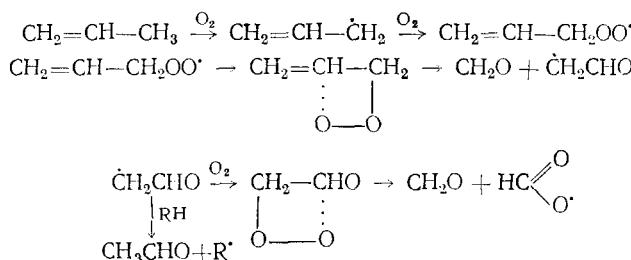


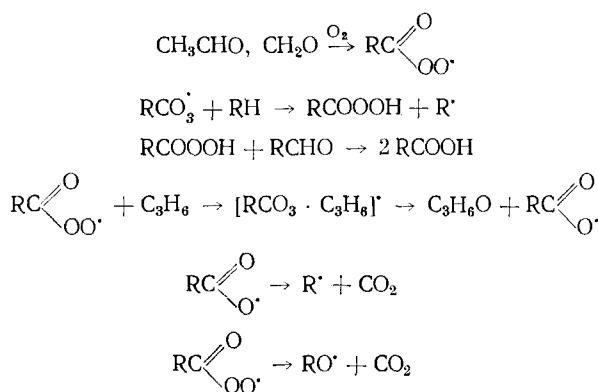
Окисление образовавшихся альдегидов приводит к ацилперокси-радикалам, которые более реакционноспособны при взаимодействии с двойной связью, чем алкенилперокси-радикалы, и образуют окиси по реакции:



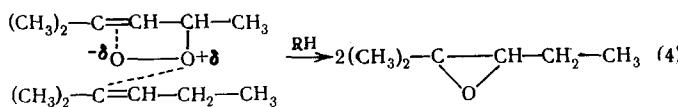
Реакция (3) может быть одним из главных путей образования окиси олефина, так как почти всегда при окислении олефина накапливаются альдегиды<sup>85, 86, 90</sup>. Детальное изучение жидкофазного окисления пропилена в неметаллических реакторах (тетрафторететрахлоретилен) показало, что промежуточными продуктами окисления являются формальдегид и ацетальдегид, при участии которых реагирует ~90 мол. % пропилена<sup>87—90</sup>.

Предложена схема окисления пропилена в неметаллических реакторах<sup>90</sup>:





Совсем недавно при окислении 2-метилпентена-2 при 120° в реакторе из нержавеющей стали<sup>91</sup> было показано, что скорость образования окиси много больше скорости накопления продуктов превращения ацильных и алкенильных перекисных радикалов, т. е. реакции (2) и (3) не могут объяснить накопление окиси 2-метилпентена-2 в тех количествах, которые получены в опыте (42% окиси на превращенный метилпентен). Поэтому была предложена новая схема реакции эпоксидирования олефинов:



При взаимодействии неспаренного электрона радикала с  $\pi$ -связью О—О-связь в радикале поляризуется, что облегчает переход кислорода к двойной связи и отрыв второго атома кислорода соседней молекулой олефина.

Подводя итоги рассмотрения реакций эпоксидирования олефинов при их окислении, можно констатировать, что гидроперекиси в процессах эпоксидирования практически не участвуют; при эпоксидировании низших олефинов большую роль играет реакция с ацилпероксирадикалами (3), нельзя полностью исключить реакцию двойной связи с алкенилпероксирадикалами (2). Однако, по-видимому, есть и другие пути эпоксидирования, например, реакция (4); большую роль при эпоксидировании играет строение олефина.

## 5. Механизм сопряженного окисления олефинов и органических соединений других классов

Хорошо известно, что совместное окисление олефинов с альдегидами дает возможность повысить выход эпоксидных соединений до 50% и больше<sup>98-104</sup>. Этот факт был использован при создании нового метода синтеза окисей олефинов<sup>101, 104</sup>. Блюмберг, Эмануэль и сотр. предложили использовать активный кислород перекисных радикалов, образующихся при окислении органических соединений, для эпоксидирования олефинов. В одной стадии сопряженного окисления одновременно с окисями олефинов образуются спирты, кетоны, кислоты и т. д. В качестве веществ, являющихся переносчиками активного кислорода, кроме альдегидов можно брать кетоны, алифатические и ароматические углеводо-

роды<sup>105</sup>. Лучшие результаты дает применение ацетальдегида и метилэтокетона. Процесс проводят в среде инертного растворителя, окислителем служит воздух. При окислении пропилена с ацетальдегидом оптимальная температура составляет 55—60°, давление 50 атм, отношение ацетальдегид:пропилен = 1—2 : 8—9. Ацетат кобальта, применяемый в качестве катализатора, вводят в количестве 0,05 вес. %. В качестве растворителя применяют избыток пропилена, бензол, этилацетат, ацетон, дихлорэтан, уксусную кислоту. В табл. 6 приведены результаты сопряженного окисления олефинов с другими органическими соединениями<sup>105</sup>.

ТАБЛИЦА 6

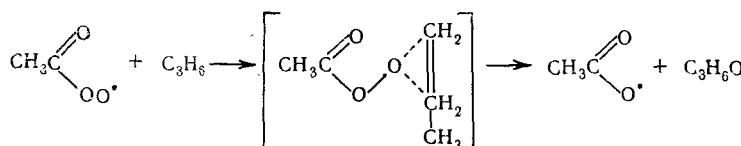
Показатели сопряженного окисления олефинов с другими соединениями<sup>105</sup>

Сопряженная пара	Температура, °С	Концентрация, вес. %	Выход окиси на 100 кг первого компонента, кг
Ацетальдегид + пропилен	55—80	34,0	70,0
Пропионовый альдегид + пропилен	70	12,0	50,0
Метилэтилкетон + пропилен	145	10,0	96,0
Бутан + пропилен	145	3,0	11,0
Изопропилбензол + пропилен	130	3,0	13,4
Этилбензол + пропилен	120—140	3,0	15,0
Ацетальдегид + изобутилен	80	12,0	82,0
Ацетальдегид + этилен	80	8,5	13,0

Аналогичный процесс предложил французский Институт нефти<sup>104</sup>: эпоксидирование пропилена, бутена-1, гексена-1, 2-этилгексена-1 осуществляется при парциальном давлении олефина 22—30 атм в присутствии уксусного, пропионового или масляного альдегидов. В качестве растворителя используют бензол, хлор- или дихлорбензол, толуол, ксиолы. Температура процесса определяется природой окисляемого олефина. В качестве инициаторов эпоксидирования применяют азосоединения, органические перекиси или соли металлов переменной валентности.

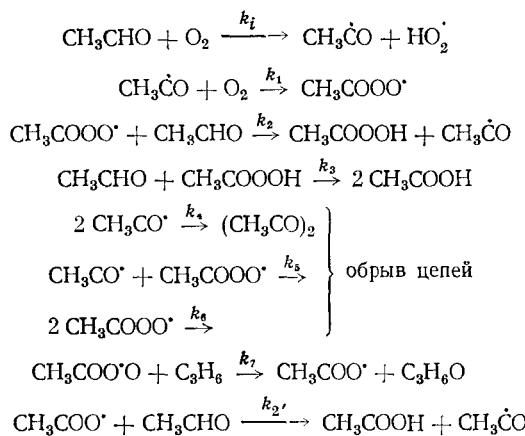
Вопросы механизма сопряженного окисления олефинов и альдегидов исследованы на примере пары пропилен — ацетальдегид<sup>106—108</sup>. Изучение кинетики и механизма окисления этой пары веществ при 70—80°, 50 атм в инертном растворителе (бензол) показало, что главной эпоксирующей частицей является ацилперокси-радикал, образующийся при окислении ацетальдегида кислородом<sup>106</sup>. В момент достижения максимума скорости накопления окиси пропилена в реакционную смесь вводили ингибитор радикальных реакций — 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол. После введения ингибитора концентрация окиси пропилена росла очень незначительно, т. е. главная часть окиси накапливается по реакции пропилена со свободными радикалами, а меньшая часть — по реакции с надкислотой.

Изучение эпоксидирования пропилена надуксусной кислотой в тех же условиях дало возможность оценить вклад этой реакции в суммарное накопление окиси пропилена<sup>29</sup>. Оказалось, что при 70—80° лишь ~15% окиси пропилена образуется по реакции с надуксусной кислотой, а остальная окись накапливается по реакции с ацилперокси-радикалами<sup>106</sup>:



Наряду с окисью в реакции сопряженного окисления ацетальдегида и пропилена образуются метанол, метилацетат, диацетил, метилформиат<sup>106</sup>. Состав продуктов окисления существенно зависит от парциального давления кислорода<sup>107</sup>.

Ниже приведены основные реакции, протекающие при сопряженном окислении ацетальдегида и пропилена<sup>107</sup>:



Скорость окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (RH) в отсутствие пропилена описывается формулой:

$$w_0 = \frac{k_2 [\text{RH}]}{V \overline{k_6}} \left\{ 1 + \frac{k_5 k_2 [\text{RH}]}{k_6 \cdot k_1 [\text{O}_2]} + \frac{k_4}{k_6} \left( \frac{k_2 [\text{RH}]}{k_1 [\text{O}_2]} \right)^2 \right\}^{-1/2}$$

В том случае, если скорость окисления не зависит от  $[\text{O}_2]$ :

$$w_{\infty} = \frac{k_2 [\text{RH}]}{V \overline{k_6}} \sqrt{\overline{w_i}}.$$

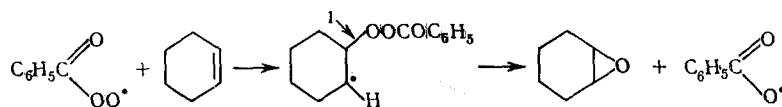
Справедливость приведенных формул подтверждается линейной зависимостью  $\left[ \left( \frac{w_{\infty}}{w_0} \right)^2 - 1 \right] [\text{O}_2] - [\text{O}_2]^{-1}$ , полученной по экспериментальным данным<sup>107</sup>.

Из приведенной выше схемы видно, что изменение концентрации  $\text{O}_2$  будет сказываться на составе радикалов, вступающих в реакцию рекомбинации, а значит и на составе продуктов реакции. Действительно, при уменьшении концентрации  $\text{O}_2$  возрастает, например, количество образующегося диацетила.

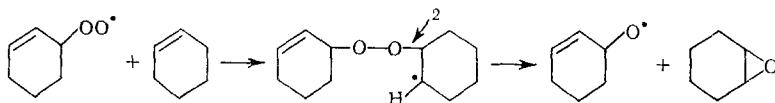
При исследовании сопряженного окисления пропилена и ацетальдегида в растворе диметилфталата (70—90°, 55 atm воздуха) были определены эффективные константы скорости расходования ацетальдегида и эффективная энергия активации (9,6 ккал/моль)<sup>109, 110</sup>.

В некоторых работах исследовалось сопряженное окисление бензальдегида и непредельных соединений<sup>111, 112</sup>.

При изучении окисления циклогексена и бензальдегида с участием ацетата кобальта, быстро реагирующего с надкислотами, было обнаружено, что только ~3% надбензойной кислоты реагирует с циклогексеном с образованием окиси; вся остальная окись образуется по реакции циклогексена с перекисными радикалами<sup>111</sup>:

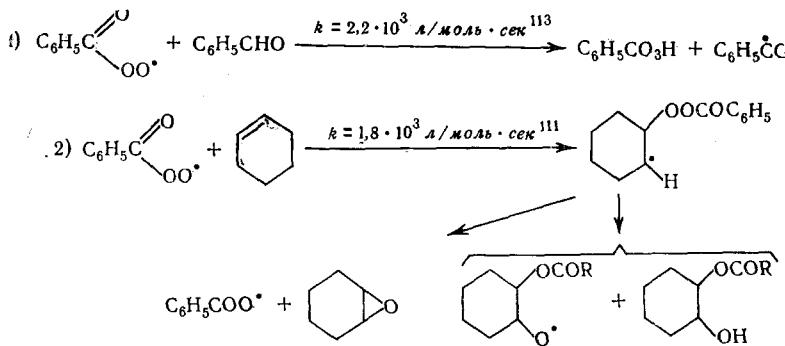


Предполагается<sup>111</sup>, что в эпоксидировании участвуют также циклогексенилперокси-радикалы:



Эта реакция вполне возможна, так как энергия связи 2 больше, чем энергия связи 1.

Известно<sup>102, 103</sup>, что олефины замедляют окисление альдегидов. Это легко понять, если учесть, что константа скорости продолжения цепи при окислении бензальдегида при комнатной температуре близка по значению к константе скорости взаимодействия ацилпероксирадикалов с двойной связью:



Как видно, по второй реакции получаются или стабильные продукты, или радикалы, малоактивные в продолжении цепи.

Рассмотренные выше кинетические данные, полученные при сопряженном окислении пропилена с альдегидами<sup>105—107</sup> и циклогексена с бензальдегидом<sup>111</sup>, свидетельствуют о том, что главной реакцией эпоксидирования является взаимодействие радикалов с двойной связью, а надкислоты — продукты окисления альдегидов — вносят относительно малый вклад в эпоксидирование. Лишь в отдельных случаях, как например, при окислении  $\alpha$ -метилстирола и бензальдегида нерадикальное эпоксидирование двойной связи по реакции с надкислотой составляет больше 10—15%<sup>112</sup>.

## 6. Катализированное окисление олефинов кислородом в окиси

Использование катализаторов в процессах жидкофазного окисления олефинов позволяет существенно снижать температуру реакций и увеличить избирательность процессов. При окислении пропилена в качестве катализаторов применяют тонкоизмельченные суспенсированные в дигидрофталате медь, серебро или их окислы. Выход окиси пропилена на этих катализаторах достигает 87%. Предложено также использовать для

этих целей соли Co, Cu, Mn, V\* или Cr, промотированные солями Ba или Pb<sup>114, 115</sup>. Различные катализаторы на основе Cu и Ag применяются при окислении бутиленов. Разработан специальный медный катализатор, содержащий галогениды щелочных металлов<sup>116</sup>. Вместе с тем существует мнение, что при окислении бутиленов в окись нет необходимости употреблять катализаторы, а для сокращения периода индукции вполне достаточно применять инициаторы<sup>117</sup>. Использованные до сих пор катализаторы жидкофазного окисления олефинов в окиси, как правило, являются гетерогенными и подбираются по аналогии с катализаторами газофазного окисления олефинов. Механизм действия гетерогенных катализаторов в реакции эпоксидирования не будет предметом рассмотрения в этом разделе обзора. Мы сосредоточим внимание на применении гомогенных катализаторов в реакции окисления олефинов до окисей, так как в последнее время интенсивно проводятся работы в этом направлении, а в ряде случаев удалось в сравнительно мягких условиях получать окиси олефинов с высокими выходами. Исследование жидкофазного окисления пропилена кислородом с участием хелатов MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, WO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> (в качестве хелатообразующих лигандов применялись различные азосоединения, полученные диазотированием замещенных фенолов и нафтоллов) показало, что наиболее избирательными в реакции окисления пропилена в окись являются комплексы MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и WO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, позволяющие при конверсии пропилена ~7% получать окись с выходом до 70% (температура 150°, растворитель — бензол, общее давление 45 атм)<sup>118, 119</sup>. Остальные катионы с теми же лигандами менее избирательны в этой реакции и дают меньший выход. Подробное исследование катализа окисления пропилена с участием хелатов, полученных из MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, MoCl<sup>4+</sup> и OM<sub>o</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, и изучение магнитных свойств этих хелатов позволило сделать вывод о том, что катализатор в этой реакции присоединяет молекулу кислорода и активирует его<sup>120–126</sup>.

С целью изучения механизма активации кислорода в реакции окисления пропилена в окись с участием хелатов молибдена было исследовано влияние большого числа хелатирующих азосоединений, а также состояния центрального иона на магнитные свойства хелата, присоединяющего кислород, и на активность хелата в реакции эпоксидирования<sup>120–126</sup>. Для каждого из неорганических катионов MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, MoCl<sup>4+</sup>, OM<sub>o</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> были получены хелаты с соединениями типа азонафтохинонов, содержащими различные заместители; у всех хелатов измерена магнитная восприимчивость и вычислены магнитные моменты<sup>121</sup>. Для каждого из трех неорганических катионов получена линейная связь магнитного момента с константой  $\sigma$  Гамметта для лиганда:  $\mu - \mu_0 = R - S\sigma_{\text{лиг.}}$ . В свою очередь, величина  $R = U + T\sigma_{\text{катион}}$ , где  $\sigma_{\text{катион}}$  — характеристика донорно-акцепторной способности катиона с неорганическими лигандами. Таким образом:

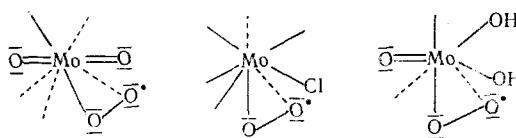
$$\mu = \mu_0 + U + T\sigma_{\text{кат}} - S\sigma_{\text{лиг.}},$$

$$U = 1,83, \quad T = 1,15 \text{ магн. Бора.}$$

Ниже приведено значение других постоянных в этих уравнениях:

Константы	MoO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	MoCl <sup>4+</sup>	OM <sub>o</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
$\sigma_{\text{катион}}$	1,00	0,23	-0,24
$R$ , магн. Бора	3,00	1,47	2,20
$S$ , магн. Бора	0,57	0,57	0,40

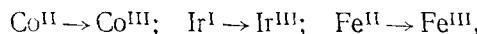
Таким образом, влияние лигандов и состояния центрального атома были связаны и количественно охарактеризованы. Все три серии хелатов молибдена применялись как катализаторы эпоксидирования пропилена и оказалось, что селективность этой реакции связана с состоянием комплекса. Для всех трех серий комплексов наиболее селективными оказались хелаты, в которых на молибдене локализуется 0,7 неспаренного электрона. Отклонение от этой оптимальной характеристики в ту или другую сторону снижает селективность хелата в реакции эпоксидирования пропилена. Исследование магнитных свойств комплексов и использование параметров активации кислорода комплексами для связи с их селективностью в реакции эпоксидирования дало возможность авторам работ<sup>122–126</sup> считать, что эпоксидирующими частицами являются парамагнитные ассоциаты хелатов с кислородом следующей структуры:



Во всех трех частицах молибден находится в шестивалентном состоянии.

В гомогенно-катализитических реакциях применялись также комплексы других металлов, присоединяющих молекулу кислорода в координационную сферу: так, комплексы  $\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{RhX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ), впервые синтезированные Ваккой<sup>127, 128</sup>, использованы при окислении стирола<sup>129, 130</sup>, циклогексена<sup>131</sup>, этилбензола<sup>132</sup>. Прежде чем перейти к рассмотрению механизма эпоксидирования олефинов с участием комплексов металлов, активирующих кислород, остановимся на характеристике свойств этих комплексов. В последнее время получены комплексы, способные присоединять молекулу кислорода, и имеющие в качестве центрального атома железо, кобальт<sup>133, 134</sup>, иридий<sup>127, 128</sup>, родий<sup>127, 128</sup>, рутений<sup>135</sup>.

Оксигенированный комплекс металла обязательно содержит центральный атом, обладающий окислительно-восстановительной активностью:



и кислород, также обладающий окислительно-восстановительной активностью в качестве лиганда. В этом случае понятие валентность теряет смысл и можно говорить только о парциальных зарядах на партнерах по связи, если общая молекулярная орбиталь преимущественно локализована на металле или лиганде. Межъядерное расстояние в группе  $\text{O}-\text{O}$  является надежной мерой этих парциальных зарядов. В комплексе  $[(\text{Cl})\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2](\text{I})$ , который обратимо присоединяет кислород, оба атома кислорода эквивалентны и находятся на равных расстояниях от иридия. Расстояние между атомами кислорода равно 1,30 Å, что больше, чем в молекулярном кислороде (1,21 Å), но существенно меньше, чем в  $\text{O}_2^{2-}$  (1,49 Å), и соответствует расстоянию в  $\text{O}_2^{2-}$  (1,28 Å). Несмотря на это нельзя полагать, что кислород в иридевом комплексе — это анион-радикал  $\text{O}_2^{2-}$ , так как этот комплекс диамагнитен.

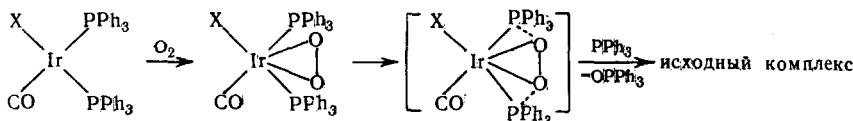
Характерной особенностью комплекса (I), весьма существенной для нас с точки зрения катализа эпоксидирования олефинов, является способность этого комплекса обратимо присоединять этилен<sup>136</sup>, аналогичный комплекс образуется с тетрафторэтиленом<sup>137</sup>. Сравнение связи кислорода со связью олефинов в этих комплексах вполне правомочно, так

как электронная структура молекулы кислорода в поле лигандов соответствует электронной структуре этилена<sup>138</sup>.

Остановимся еще на одном свойстве комплексов, связывающих кислород,— прочности связи кислорода с центральным атомом. Если заменить Cl в комплексе (I) на йод, то прочность связи  $O_2$  с металлом возрастает и комплекс  $[(O_2)Ir(Co)(I)(PPh_3)_2]$  (II) связывает кислород необратимо. Рентгеноструктурный анализ комплекса (II) дал интересный результат: переход от обратимого (I) к необратимому (II) кислородсодержащему комплексу связан с увеличением длины связи O—O от 1,30 Å до 1,47 Å, но равнодалленность атомов кислорода сохраняется. Это расстояние соответствует аниону  $O_2^{2-}$  (1,49 Å), таким образом, перенос электронов от металла к  $O_2$ -лиганду усиливается при замене хлора на йод<sup>139</sup>. Замена хлора на фосфин также приводит к стабилизации соединения кислорода с  $Ir[(PPh_2—(CH_2)_2—PPh_2)_2]^{+128, 140}$ . Присоединение  $O_2$  к фосфиновым комплексам никеля, палладия и платины является необратимым<sup>141</sup>. В этих комплексах быстро проходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция, приводящая к окислению фосфина. В пероксо-комплексах, таких как производные  $Cr^{IV}$ ,  $Cr^{VI}$ ,  $CrO_5$ ,  $[CrO_8]^{3-}$ , должен иметь место преимущественный перенос заряда от  $O_2^{2-}$  к сильно акцепторному центральному атому, и, как следствие этого, длина связи O—O равна 1,40 Å<sup>142</sup>.

Таким образом, в ряду: лабильные соединения кислорода  $\rightarrow$  соединения обратимо присоединяющие кислород  $\rightarrow$  пероксо-комплексы происходит непрерывное увеличение прочности связи и O—O межъядерного расстояния.

Для эпоксидирования стирола кислородом в качестве катализаторов использованы комплексы Васки<sup>129-130</sup>.

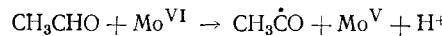


Добавление  $SnCl_3^-$  к комплексам позволяет повысить выход окиси до 477% по отношению к примененному катализатору. В качестве катализаторов эпоксидирования стирола использованы также хлориды иридия и палладия —  $IrCl_3$  и  $PdCl_2$ . При 110° они дают соответственно 51 и 184% окиси стирола<sup>129</sup>. Применение в качестве катализатора  $RhCl_3$  дает возможность получать при 110° за 8 часов реакции 1232% окиси стирола<sup>130</sup>. Нужно заметить, что в работах<sup>129, 130</sup> не приведено никаких соображений по механизму реакций эпоксидирования и окисления стирола. Большим недостатком этих японских работ является то, что реакция исследовалась в самом неподходящем растворителе — толуоле. Дело в том, что в условиях проведения реакции — 110°, 1 атм кислорода, присутствие катализаторов  $IrCl_3$ ,  $PdCl_2$  и др.— обязательно будет окисляться толуол, образуя бензальдегид и другие продукты реакции. Действительно, главным продуктом окисления стирола в толуоле почти во всех случаях является бензальдегид<sup>129</sup>. Образовавшийся бензальдегид, окисляясь сопряженно со стиролом, может давать окись стирола, как это было показано на примере окисления  $\alpha$ -метилстирола и бензальдегида<sup>112</sup>. Толуол, несомненно, должен окисляться в условиях экспериментов японских авторов, что подтверждается успешным применением комплексов Васки для окисления этилбензола при 130° и *p*-ксилола при 120° с образованием ацетофенона (90%) и *p*-толуилового альдегида, соответственно<sup>132</sup>. Неудачный выбор растворителя затрудняет интерпретацию результатов японских авторов: возможно, что катализитическое

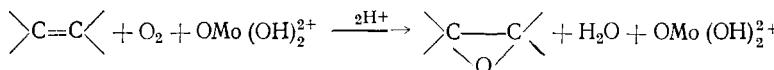
эпоксидирование стирола действительно имеет место, но, несомненно, в эпоксидировании важную роль играет бензальдегид — продукт окисления толуола при использовании любых катализаторов.

Только проведение кинетических исследований эпоксидирования олефинов с участием комплексов Васки в инертном растворителе даст возможность судить об их истинной катализитической активности в этой реакции и ее механизме. Исследование катализитического влияния комплексов Васки на окисление циклогексена в бензole и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 25—60° показало, что главным продуктом окисления является циклогексен-3-он<sup>131</sup>. Таким образом, катализитическая активность комплексов Васки — переносчиков атома кислорода — сомнений не вызывает<sup>131, 132</sup>, но в какой степени селективны эти комплексы в реакциях эпоксидирования, судить на основании имеющихся в литературе данных трудно.

Теперь мы снова вернемся к вопросам активации кислорода при эпоксидировании пропилена с участием хелатов молибдена. Как уже отмечалось, эпоксидирующяя частица является парамагнитным ассоциатом хелата с молекулой кислорода<sup>122</sup>. В этом ассоциате молибден находится в высшей степени окисления. После того, как состоится акт эпоксидирования или в ходе этого акта, молибден должен быть восстановлен до пятивалентного состояния. Авторы<sup>118—126</sup> не указывают никаких конкретных путей восстановления молибдена, т. е. регенерации катализатора в ходе реакции. Мы можем предположить, что в восстановлении молибдена участвуют продукты реакции такие, как, например, ацетальдегид, образующийся параллельно с окисью пропилена по некатализированной реакции окисления последнего:

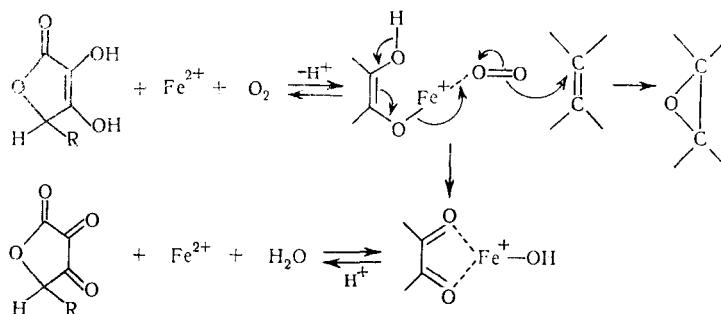


Мы представляем себе реакцию эпоксидирования следующим образом:



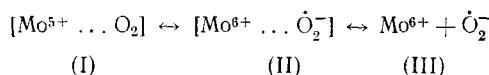
Известно, что такого рода перенос атома кислорода из молекулы  $\text{O}_2$  на субстрат осуществляется оксидазами со смешанными функциями<sup>143, 144</sup>, которые эпоксидируют олефины, окисляют алифатические соединения до спиртов и гидроксилируют ароматические соединения до фенолов.

В последнее время изучен ряд систем, которые можно рассматривать как модели оксидаз со смешанными функциями<sup>53, 145</sup>. Изучение таких моделей помогает ответить на вопрос как на молекулу  $\text{O}_2$  переносятся электроны и как связан этот перенос с эпоксидированием субстрата. Ниже приведена схема эпоксидирования олефина с участием одной из моделей оксидаз со смешанными функциями — системой  $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{аскорбиновая кислота}$ <sup>53</sup>:



Как видно из схемы, эпоксидирующем агентом является комплекс, функция иона железа в котором состоит в том, чтобы соединиться с восстановливающим агентом и кислородом и передать последнему электроны в переходном состоянии. Ион железа позволяет передавать синглетный атом кислорода из связанной молекулы  $O_2$  в субстрат таким образом, что промежуточное бирадикальное соединение не является необходимым. Если бы передавался триплетный атом кислорода, то процесс был бы менее выгоден энергетически из-за образования триплетного продукта реакции, который менее устойчив, чем синглетный. Переход протона аскорбиновой кислоты в комплекс с  $O_2$  и переход электронов через ион железа, приводящий к восстановлению и стабилизации атома кислорода, который не передается субстрату, осуществляются, по-видимому, одновременно. Другой атом кислорода, имеющий 6 электронов (отсюда аналогия с карбенами и нитренами, имеющими также 6 электронов вокруг углерода или азота и отличающимися большой реакционной способностью) внедряется в субстрат. Так осуществляется четырехэлектронный обмен с минимальным движением ядер.

Если предположить, что восстановление молибдена происходит за счет лиганда (что не исключено), то схема эпоксидирования пропилена с участием хелатов молибдена ничем не отличается от обсужденной выше. Если же восстановление молибдена осуществляется в реакции взаимодействия с продуктами окисления пропилена — ацетальдегидом и др., — то мы имеем новый случай среди моделей оксидаз со смешанными функциями, отличающийся тем, что восстанавливющий агент не входит в координационную сферу комплекса, а реагирует с окисленным комплексом после того, как совершился акт эпоксидирования. К сожалению, интереснейшие работы по эпоксидированию с участием хелатов молибдена<sup>118-126</sup> не содержат данных по регенерации катализатора, и мы не можем сейчас сделать выбор между этими двумя возможностями. Весьма существенно, что при эпоксидировании пропилена удалось показать какая из форм активного кислорода является главной в реакции:



Главной в реакции эпоксидирования является форма (II). Однако это не означает, что во всех других случаях именно такая форма реагирующей частицы будет преобладающей. Как считает Гамильтон<sup>53</sup>, характер атаки субстрата в случае различных модельных систем может меняться от радикального до электрофильного и даже нуклеофильного. Все зависит от того, какое состояние преобладает у атакующей частицы. А это состояние, в свою очередь, определяется типом металла и, особенно, лиганда, который его окружает. Вообще форма атакующей частицы может быть много, и определение валентного состояния металла или кислорода в ней само по себе не имеет смысла. Необходимо знать, какая из резонансных форм является самой главной, ибо именно она будет определять характер атаки субстрата. Трудности определения характера связей в кислородных комплексах образно охарактеризовал Альфред Вернер, основатель химии комплексов, еще 70 лет назад, по его слова справедливы до сих пор: «Лабильное связывание кислорода ...настолько своеобразно, что на вопрос существует ли валентная связь или это просто присоединение кислорода как молекулы, очень трудно дать удовлетворительный ответ, если этот вопрос вообще имеет смысл»<sup>146</sup>.

\* \* \*

Не все рассмотренные нами реакции эпоксидирования в настоящее время можно охарактеризовать константами скоростей лимитирующих стадий. Однако для ряда эпоксидирующих агентов определены энергетические характеристики лимитирующих реакций — энталпия активации или энергия активации. В табл. 7 представлены значения этих энергетических характеристик.

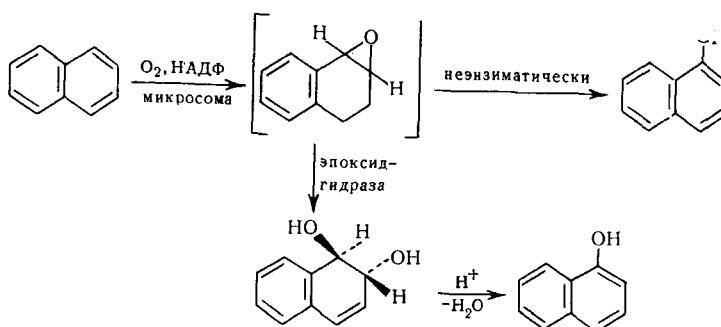
ТАБЛИЦА 7

Энергетические характеристики лимитирующих реакций процессов эпоксидирования олефинов

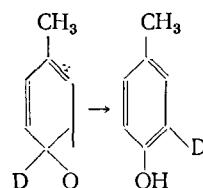
Эпоксидирующий агент	Олефин	$\Delta H^\times$ или $E_{\text{акт.}}$ , ккал/моль	Ссылки на литературу
Надбензойная кислота и ее замещенные	<i>транс</i> -Стильбен и его замещенные	$\Delta H^\times = 14,0 \pm 16,0$	24
Надбензойная кислота	Циклогексен	$\Delta H^\times = 12,7$	24
Надуксусная кислота	Пропилен	$E = 11,6$	29
$\text{HWO}_6^-$	Аллиловый спирт	$E = 14,6$	70
ГПТБ + Mo — кат.	Пропилен	$E = 15,0$	60
ГПК + Mo — кат.	Пропилен	$E = 15,6$	60
ГПЭБ + Mo — кат.	Пропилен	$E = 15,2$	60
ГПЭБ + Mo — кат.	Пропилен	$E = 10,5$	64
ГПТБ + VO (acac) <sub>2</sub>	Циклогексен	$\Delta H^\times = 12,7$	56
$[\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{O}]L_1L_2^*$	Циклогексен	$E = 15,9$	65

Из данных табл. 7 следует, что энергии активации или энталпии активации для разных эпоксидирующих частиц довольно близки по величине. Этот факт не является неожиданным, так как почти во всех рассмотренных реакциях эпоксидирующий агент представляет собой электрофильную частицу, которая атакует  $\pi$ -связь олефина. Природа олефина, естественно, влияет на энергию активации реакции эпоксидирования: так  $\Delta H^\times$  меняется при эпоксидировании надбензойной кислотой от 12,7 ккал/моль для циклогексена до 17,2 ккал/моль для тетрафенилэтилена (см. табл. 1). Эпоксидирование одного и того же олефина, например циклогексена или пропилена различными агентами приводит к изменению энергетических характеристик в пределах 2—4 ккал/моль (см. табл. 7), из чего можно заключить, что эпоксидирующие агенты близки друг к другу по своим электрофильным свойствам. К сожалению, нет данных об энергетике реакций при эпоксидировании олефинов ацилперокси-радикалами и комплексами молибдена, активирующими кислород. В этих двух случаях эпоксидирующие агенты, по-видимому, обладают меньшей электрофильностью, чем надкислоты или комплексы гидроперекисей с ионами металлов переменной валентности.

Изучение механизмов эпоксидирования олефинов помогает глубже понять процессы гидроксилирования ароматических соединений, так как в ряде случаев надежно показано, что окиси аренов являются промежуточными продуктами при образовании фенолов<sup>53, 147, 148</sup>. При озонировании бензола выделен, например, бензол-эпоксид, который быстро изомеризуется при комнатной температуре в фенол<sup>53</sup>. Микросомальное окисление ароматических соединений показало, что окиси аренов могут играть важную роль в метаболизме ароматических субстратов<sup>147, 148</sup>.



В работе<sup>148</sup> была синтезирована 3,4-толуол-4-D-окись, которая превращается со сдвигом дейтерия в 4-окситолуол-3-D:



Без промежуточного образования окиси этот факт нельзя объяснить. Единство механизмов эпоксидирования олефинов и гидроксилирования ароматических соединений подтверждается тем, что большинство эпоксидирующих агентов являются одновременно гидроксилирующими частичками по отношению к ароматическим субстратам. Надкислоты эффективно эпоксидируют олефины и гидроксилируют ароматические соединения до фенолов<sup>41-50</sup>, оксидазы со смешанными функциями и их модели также активны в этих двух реакциях<sup>53, 145</sup>. Вполне возможно, что ацил-перокси-радикалы являются не только эпоксидирующими агентами, но могут также гидроксилировать ароматические соединения<sup>51, 52</sup>.

Практическая значимость реакций эпоксидирования необычайно велика: сейчас создаются новые технологические процессы на основе реакции эпоксидирования гидроперекисями с участием катализаторов<sup>149, 150</sup>. Исследование катализаторов, активирующих кислород, изучение механизма их действия несомненно откроют новые перспективы прямого эпоксидирования олефинов молекулярным кислородом в мягких условиях. Это направление исследования реакций эпоксидирования представляется нам наиболее важным в настоящее время.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ситтиг, Процессы окисления углеводородного сырья, «Химия», М., 1970, стр. 155 и далее.
2. П. В. Зимаков, Окись этилена, Госхимиздат, М.—Л., 1946, стр. 133—182.
3. В. А. Покровский, Усп. химии, 21, 785 (1952).
4. В. А. Покровский, Там же, 25, 1446 (1956).
5. М. С. Малиновский, Окись олефинов и их производные, Госхимиздат, М., 1961.
6. Н. А. Прилежаев, Ber., 42, 4811 (1909); 43, 959 (1910).
7. Н. А. Прилежаев, ЖРФХО, 42, 1397 (1910); 43, 609 (1911); 44, 613 (1912).
8. D. Swern, Chem. Rev., 45, 1 (1949).
9. Д. Сверн, Органические реакции, сб. 7, ИЛ, М., 1956, стр. 476.
10. W. D. Emmons, A. S. Pagano, J. Amer. Chem. Soc., 77, 89 (1955).
11. N. N. Schwartz, J. H. Blumbergs, J. Org. Chem., 29, 1976 (1964).
12. J. M. Bachhawat, N. K. Mathur, Tetrahedron Letters, 1971, 691.
13. A. Davison, J. Chem. Soc., 1951, 2456.

14. G. S. Minkoff, Proc. Roy. Soc., **A224**, 176 (1954).
15. П. Ф. Васильев, А. Н. Теренин, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 403.
16. W. P. Jorissen, P. A. v. der Beck, Rec. trav. chim., **45**, 245 (1926).
17. A. J. Everett, G. S. Minkoff, Trans. Faraday Soc., **49**, 410 (1953).
18. J. Boeseken, J. Blumberger, Rec. trav. chim., **44**, 90 (1925).
19. J. Boeseken, A. Stuurman, Там же, **56**, 1034 (1937).
20. У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 54—55.
21. A. Robertson, W. Waters, J. Chem. Soc., **1948**, 1574.
22. B. Weisenborn, J. Taub, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1329 (1952).
23. D. Swern, Там же, **69**, 1692 (1947).
24. B. M. Lynch, K. H. Pausacker, J. Chem. Soc., **1955**, 1525.
25. B. M. Lynch, K. H. Pausacker, Там же, **1954**, 1131.
26. P. D. Bartlett, Record. Chem. Progr., **18**, 111 (1957).
27. M. Vilks, Bull. soc. chim. France, **1959**, 1401.
28. R. Huisgen, Angew. Chemi, **72**, 359 (1960).
29. П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, Т. В. Филиппова, Кинетика и катализ, **8**, 760 (1967).
30. H. Kwart, D. M. Hoffmann, J. Org. Chem., **31**, 419 (1966).
31. L. J. Smith, Chem. Rev., **23**, 193 (1938).
32. R. Criegee, Record Chem. Progr., **18**, 111 (1957).
33. R. Criegee, G. Schröder, Chem. Ber., **93**, 689 (1960).
34. F. D. Green, W. Adams, J. Org. Chem., **29**, 136 (1964).
35. T. W. Nakagawa, L. J. Andrews, R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 269 (1960).
36. A. Witnauer, D. Swern, Там же, **72**, 3364 (1950).
37. W. Heckel, V. Worfel, Chem. Ber., **88**, 338 (1955).
38. H. B. Hembest, R. A. L. Wilson, J. Chem. Soc., **1957**, 1958.
39. H. B. Hembest, Proc. Chem. Soc., **1963**, 159.
40. B. Rickborn, S.-Y. Lwo, J. Org. Chem., **30**, 2212 (1965).
41. H. Davidge, A. G. Davies, J. Kenyon, R. F. Mason, J. Chem. Soc., **1958**, 4569.
42. R. D. Chambers, P. Goggin, W. K. R. Musgrave, Там же, **1959**, 1804.
43. J. D. McClure, P. H. Williams, J. Org. Chem., **27**, 627 (1962).
44. C. A. Buhler, H. Hart, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 2177 (1963).
45. J. D. McClure, J. Org. Chem., **28**, 69 (1963).
46. А. И. Бродский, Н. А. Высоцкая, Химия перекисных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 249.
47. A. J. Davidson, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., **1964**, 5404.
48. H. Hart, C. A. Buhler, J. Org. Chem., **29**, 2397 (1964).
49. J. A. Vesely, L. Schmerling, Там же, **35**, 4028 (1970).
50. Y. Ogata, M. Mineno, J. Chem. Soc. Japan, **73**, 1849 (1970).
51. Д. И. Метелица, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 702.
52. Д. И. Метелица, Л. В. Шибаева, Нефтехимия, **12**, 740 (1972).
53. G. Hamilton, Adv. Enzymol., **32**, 55—96 (1969).
54. N. Indictor, W. F. Brill, J. Org. Chem., **30**, 2074 (1965).
55. R. Landau, Hydrocarbon Proc., **46**, 141 (1967).
56. E. S. Gould, R. R. Hiatt, K. C. Irwin, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 4573 (1968).
57. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, В. Т. Щербаненко, Нефтехимия, **10**, 698 (1970).
58. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, Б. Т. Щербаненко, ДАН, **198**, 1354 (1971).
59. М. И. Фарберов, Г. А. Стоjkova, А. В. Бондаренко, А. Л. Глускер, Нефтехимия, **10**, 218 (1970).
60. М. И. Фарберов, Г. А. Стоjkova, А. В. Бондаренко, Т. М. Кирик, Н. А. Огневская, Там же, **11**, 404 (1971).
61. С. И. Крюков, Н. А. Симаков, М. И. Фарберов, Там же, **11**, 224 (1971).
62. В. М. Обухов, М. И. Фарберов, А. В. Бондаренко, В. А. Лысанов, Там же, **11**, 410 (1971).
63. M. N. Sheng, J. G. Zajacek, Adv. Chem., **76**, 418 (1968).
64. М. А. Далин, Б. Р. Серебряков, А. Г. Ковалчуков, Г. А. Рейтман, Т. Б. Дадашев, В. К. Цыковский, ДАН, **199**, 91 (1971).
65. H. Mimoun, J. Sereé de Roch, L. Sajus, Bull. soc. chim. France, **1969**, 1481; Tetrahedron, **26**, 37 (1970).
66. П. Г. Сергеев, Л. М. Букреева, ЖОХ, **28**, 101 (1958).
67. G. B. Payne, R. H. Williams, J. Org. Chem., **24**, 54 (1959).
68. Z. Raciszewski, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1267 (1960).
69. H. C. Stevens, A. J. Kamap, Там же, **87**, 734 (1965).

70. В. Н. Сапунов, Н. Н. Лебедев, ЖХХ, **2**, 273 (1966).
71. A. M. Matucci, E. Perrotti, A. Santambrogio, Chem. Commun., **1970**, 1198.
72. M. Naotake, S. Noboru, T. Shigeru, Tetrahedron Letters, **1970**, 2029.
73. N. Indictor, T. Jochsberger, D. Kurnit, J. Org. Chem., **34**, 2855, 2861 (1969).
74. J. L. Bolland, Trans. Faraday Soc., **46**, 358 (1950).
75. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
76. А. А. Сыров, В. К. Цыковский, Усп. химии, **39**, 817 (1970).
77. L. Bateman, G. Gee, Trans. Faraday Soc., **47**, 155 (1951).
78. P. George, Proc. Roy. Soc., **185 A**, 337 (1946).
79. K. R. Hargrave, A. L. Morris, Trans. Faraday Soc., **52**, 89 (1956).
80. F. R. Mayo, A. A. Miller, G. A. Russel, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2497 (1958).
81. F. R. Mayo, Там же, **80**, 2465 (1958).
82. F. R. Mayo, A. A. Miller, Там же, **80**, 2480 (1958).
83. J. Gold, J. Chem. Soc., **1958**, 934.
84. W. F. Brill, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 141 (1963).
85. W. F. Brill, B. J. Bargone, J. Org. Chem., **29**, 140 (1964).
86. Э. А. Блюмберг, М. Г. Булыгин, Н. М. Эмануэль, ДАН, **166**, 353 (1966).
87. А. В. Боболев, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 951.
88. А. В. Боболев, А. Л. Смирнова, Нефтехимия, **8**, 888 (1968).
89. А. В. Боболев, Э. А. Блюмберг, А. Л. Смирнова, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1006.
90. А. В. Боболев, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **44**, 1028 (1970).
91. В. М. Парфенов, З. К. Майзус, Нефтехимия, **11**, 416 (1971).
92. E. H. Farmer, G. F. Bloomfield, A. Sundralingam, D. A. Sutton, Trans. Faraday Soc., **38**, 348 (1942).
93. G. H. Twigg, Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl., **3**, 5 (1954).
94. В. Камзолкин, А. Н. Башкиров, Нефтехимия, **2**, 750 (1962).
95. Б. И. Черняк, Р. В. Кучер, Там же, **4**, 576 (1964).
96. Я. С. Лебедев, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Кинетика и катализ, **5**, 6470 (1964).
97. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
98. E. Raymond, J. Chem. Phys., **28**, 480 (1931).
99. D. Swern, T. W. Findlay, J. T. Scanlan, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1925 (1944).
100. D. Swern, T. W. Findlay, Там же, **72**, 4315 (1950).
101. Э. А. Блюмберг, П. И. Валов, Н. М. Эмануэль и др., Авт. свид. СССР 174496 от 26.III.1962; Бюлл. изобр., 1965, № 13.
102. G. Wittig, Annal., **58**, 201 (1947).
103. C. Walling, E. A. McElhill, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 2927 (1951).
104. F. Lanos, G.-M. Clement, F. Pouliquen, Chim. et ind., **91**, 47 (1964).
105. Э. А. Блюмберг, П. И. Валов, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, ДАН **167**, 579 (1966).
106. П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1334.
107. П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Там же, **1969**, 791.
108. Н. М. Эмануэль, О. Н. Дымент, Э. А. Блюмберг, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **14**, 256 (1969).
109. А. А. Андриянов, В. И. Черняк, Р. В. Кучер, И. А. Опейда, Нефтехимия, **9**, 92 (1969).
110. А. А. Андриянов, В. И. Черняк, Р. В. Кучер, Укр. хим. ж., **36**, 1136 (1970).
111. T. Ikawa, T. Fukushima, M. Muto, T. Yanagihara, Canad. J. Chem., **44**, 1817 (1966).
112. E. Niki, Y. Kamija, Bull. Chem. Soc. Japan., **40**, 583 (1967).
113. T. A. Indles, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **218 A**, 175 (1953).
114. R. S. Aries, Ам. пат. 3071601 (1963); C. A., **58**, 12513h (1963).
115. H. Shingu, Ам. пат. 2985668 (1961); РЖХим., **1962**, 13A43.
116. T. Narita, Ам. пат. 3209034 (1965); цит. по<sup>1</sup>, стр. 170.
117. D. B. Sharp, Ам. пат. 3153058 (1964); РЖХим., **1966**, 13Н40П.
118. J. Rouchaud, Bull. soc. chim. France, **1969**, 75.
119. J. Rouchaud, J. Mawaka, J. Catal., **19**, 172 (1970).
120. J. Rouchaud, M. De Pauw, Bull. soc. chim. France, **1970**, 2905.
121. J. Rouchaud, A. Mumbieli, Там же, **1970**, 2907.
122. J. Rouchaud, F. Mingedi, Там же, **1970**, 2909.
123. J. Rouchaud, F. Mingedi, Там же, **1970**, 2912.
124. J. Rouchaud, M. De Pauw, Там же, **1970**, 2914.

125. J. Rouchaud, Там же, **1971**, 1189.
126. J. Rouchaud, Там же, **1971**, 1192.
127. L. Vaska, Science, **140**, 809 (1963).
128. L. Vaska, D. L. Caton, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 5324 (1966).
129. K. Takao, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1153 (1970).
130. K. Takao, M. Wayaku, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, Там же, **43**, 3898 (1970).
131. J. P. Collman, M. Kubota, J. W. Hosking, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 4809 (1967).
132. J. Blum, H. Roseman, E. D. Bergman, Tetrahedron Letters, **1967**, 3665.
133. A. E. Martell, M. Calvin, Chemistry of Metal Chelate Compounds, N. Y., 1953.
134. L. H. Vogt, H. M. Faigenbaum, S. E. Wiberley, Chem. Rev., **63**, 269 (1963).
135. M. M. Taqui Khan, R. K. Andal, P. T. Manoharam, Chem. Commun., **1971**, 561.
136. L. Vaska, R. E. Rhodes, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 4970 (1965).
137. G. W. Parshall, F. N. Jones, Там же, **87**, 5356 (1965).
138. J. Chatt, L. A. Duncanson, J. Chem. Soc., **1953**, 2939.
139. J. A. McGinnetty, R. J. Doedens, J. A. Ibers, Science, **155**, 709 (1967).
140. A. Sacco, M. Rossi, C. F. Nobile, Chem. Commun., **1966**, 589.
141. G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, Angew. Chemie, **79**, 62 (1967).
142. J. A. Connor, E. A. V. Ebsworth, Adv. Inorg. Radiochem., **6**, 279 (1964).
143. H. S. Mason, Nature, **177**, 79 (1956).
144. H. S. Mason, Adv. Enzymolog., **19**, 79 (1957).
145. Д. И. Метелица, Усп. химии, **40**, 1175 (1971).
146. Структура и связь, сб. статей, «Мир», М., 1969, стр. 346.
147. D. M. Jerina, J. W. Daly, B. Witkop, P. Zaltzman-Nirenberg, S. Udenfriend, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 6525 (1968).
148. D. M. Jerina, J. W. Daly, B. Witkop, Там же, **90**, 6523 (1968).
149. W. P. Sherwood, Erdol und Kohle, **21**, 793 (1968).
150. Inform. Chim., **59**, 41, 45 (1968).

Институт химической физики АН СССР,  
Москва