

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1975 г.

ТОМ XLIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.128

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА
ОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ
В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ*И. П. Скибида*

Рассмотрены основные черты гомогенно-катализитического распада гидроперекисей в присутствии соединений металлов переменной валентности. Приведены кинетические и физико-химические доказательства образования промежуточных комплексов катализатора и гидроперекиси и дальнейшего распада таких комплексов на свободные радикалы и молекулярные продукты. Проанализированы факторы, влияющие на изменение направления распада гидроперекиси. Специальный раздел посвящен катализу разложения гидроперекисей растворимыми соединениями молибдена, ванадия и вольфрама, а также механизму катализитического окисления олефинов связанным кислородом.

Библиография — 134 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1729
II. Радикальный распад	1730
III. Молекулярный распад	1734
IV. Цепной индуцированный распад	1736
V. Влияние растворителей на катализитический распад гидроперекисей	1738
VI. Разложение гидроперекисей в присутствии соединений металлов V—VI групп и катализитическое окисление олефинов гидроперекисями	1741

I. ВВЕДЕНИЕ

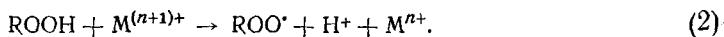
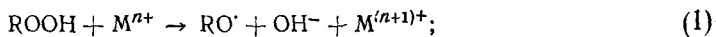
Теория процессов жидкофазного окисления углеводородов достаточно детально разработана, в значительной мере благодаря трудам Н. М. Эмануэля и его школы^{1, 2}. Сейчас на первый план выдвигается проблема изучения влияния различных добавок на жидкофазное окисление, решение которой позволило бы ингибиовать нежелательные процессы окисления^{3, 4}, либо ускорить окисление и сделать его более селективным за счет использования гомогенных или гетерогенных катализаторов^{5, 6}.

Вопросы механизма гомогенно-катализитических реакций окисления были разобраны сравнительно недавно в обзора^{7—9}. Ниже будет рассмотрен механизм одной из основных стадий реакций окисления угле-

водородов — реакции распада гидроперекисей и разветвления цепей в присутствии гомогенных катализаторов. Работы по изучению механизма гомогенно-катализитического распада гидроперекисей имеют важное значение не только с точки зрения дальнейшего развития теории жидкофазного окисления, но и для установления общих закономерностей гомогенного катализа, так как реакция распада гидроперекисей оказалась удобной моделью количественного исследования влияния строения гидроперекиси и катализатора на скорость и механизм процесса. В связи с большим объемом материала по распаду перекисных соединений будут рассмотрены только наиболее характерные черты механизма распада органических гидроперекисей.

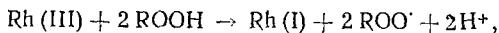
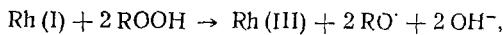
II. РАДИКАЛЬНЫЙ РАСПАД

Современные представления о механизме каталитического действия соединений переходных металлов в реакциях распада гидроперекисей основываются на механизме, предложенном Габером и Вейссом¹⁰, согласно которому гидроперекись попеременно выступает как окислитель или как восстановитель в реакции с восстановленной или окисленной формой металла соответственно:



Чередование реакций (1) и (2) обеспечивает постоянство соотношения валентных форм катализатора в ходе процесса и обуславливает эффект катализа. В зависимости от типа гидроперекиси и природы катализатора количество молекул распавшейся гидроперекиси в расчете на одну молекулу катализатора может составлять до 10^3 и более. Такой механизм распада гидроперекисей в неводных средах подтвержден в ряде работ^{7, 8}.

В случае использования в качестве катализаторов соединений металлов, для которых характерно существование более чем двух валентных форм, распад гидроперекисей может происходить по более сложному механизму. Так, разложение гидроперекисей в присутствии соединений родия может приводить к образованию в системе трех валентных форм — Rh(I), Rh(II) и Rh(III). Существуют предположения о том, что процесс катализируется парой Rh(II) — Rh(III)¹¹, Rh(I) — Rh(II)¹² или Rh(I) — Rh(III)¹³. Однако в последнем случае процесс, по-видимому, не осуществляется как двухэлектронный по предлагаемой авторами схеме:



а сопровождается образованием (по крайней мере в качестве промежуточной) частицы Rh(II), которая была идентифицирована¹² по спектру ЭПР при распаде гидроперекиси кумиля в присутствии $\text{Rh(I)}(\text{PPh}_3)_3\text{COCl}$.

Изменение валентных форм катализатора не обязательно происходит при участии гидроперекиси в обеих стадиях (1) и (2). Металлы в высшей валентной форме могут с большими скоростями реагировать с продуктами распада гидроперекисей, а также с растворителем^{1, 2, 14-16}. Так, в¹⁷ предполагается, что при окислении альдегидов в водной фазе переход $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ осуществляется при участии бензальдегида; реакция Co(III) с $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ идет очень медленно, хотя в более поздней работе¹⁸ отмечается возможность восстановления Co(III) пер-

бензойной кислотой. Трехвалентный никель с большими скоростями реагирует с бензальдегидом¹⁸. Скорость валентных превращений $Mn(III) \rightarrow Mn(II)$ значительно увеличивается в присутствии альдегидов¹⁹. Участие альдегидов в реакции вырожденного разветвления цепей при катализитическом окислении парафинов предполагается в²⁰. Весьма возможно также участие спиртов, кетонов и кислот в окислительно-восстановительных реакциях с участием ионов металлов. Например, стационарная концентрация $Mn(III)$ при катализитическом распаде гидроперекиси *трет*-бутила падает по мере развития процесса, что может быть обусловлено восстановлением $Mn(III)$ продуктами распада $ROOH$ — метиловым спиртом или ацетоном¹⁹. В²¹⁻²³ показано, что при разложении ацильных гидроперекисей $Co(II)$ практически нацело переходит в трехвалентную форму. При разложении алкильных гидроперекисей кобальт также присутствует главным образом в трехвалентной форме, хотя скорость перехода $Co(II) \rightarrow Co(III)$ гораздо меньше, чем для ацильных перекисей. В присутствии органических кислот кобальт в ходе реакции присутствует только в двухвалентной форме. При использовании в качестве катализатора $Co(III)$ в присутствии органических кислот происходит быстрый переход $Co(III) \rightarrow Co(II)$. Окисление спиртов, кетонов и кислот ионами $Co(III)$ исследовано в серии работ²⁴⁻²⁶.

Соотношение валентных форм катализатора определяется различной активностью окисленной и восстановленной форм иона металла в реакции с гидроперекисью или другими продуктами^{21, 27}.

Образование свободных перекисных радикалов при распаде гидроперекисей в присутствии соединений металлов переменной валентности было показано в работах²⁸⁻³⁰. Спектры ЭПР свободных перекисных радикалов были зафиксированы при распаде гидроперекисей *трет*-бутила, кумила, дифенилэтана, трифенилметила в присутствии соединений кобальта³¹. Метод ингибиторов был использован для идентификации и измерения скоростей радикального распада гидроперекисей^{5, 31}.

Хотя в большей части работ предполагается, что при взаимодействии восстановленной формы катализатора с гидроперекисью (реакция (2)) образуется гидроксил-ион и свободный алcoxильный радикал RO^\cdot , в некоторых случаях, например при распаде гидроперекиси тетралила в присутствии карбоксилатов кобальта, состав продуктов распада $ROOH$ можно объяснить, только предположив возможность образования в этом процессе радикала OH и иона RO^- ³³⁻³⁵.

Кинетические исследования реакций распада гидроперекисей показывают, что брутто-порядок реакции по катализатору и гидроперекиси зависит от растворителя, природы и концентрации гидроперекиси и катализатора и может изменяться от 0 до 2. Второй порядок распада гидроперекиси по катализатору и первый по гидроперекиси выполняется при распаде гидроперекиси тетралила в ксилоле и уксусной кислоте³⁶⁻³⁹, *трет*-бутила в присутствии этилендиаминтетрацетата $Co(II)$ ⁴⁰, *n*-декила в присутствии стеарата кобальта⁴¹.

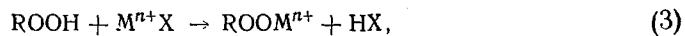
Имеется значительное число примеров, когда порядок реакции по катализатору оказался равным 1 или 1,5^{5, 32}; в некоторых случаях порядок реакции меняется по ходу процесса или зависит от начальной концентрации гидроперекиси или катализатора. Так, распад гидроперекиси тетралина в присутствии олеатов хрома, меди и кобальта протекает по первому порядку по гидроперекиси, а порядок по концентрации катализатора меняется от 0,5 до 0,7²³. Разложение гидроперекиси кумила в хлорбензоле в присутствии солей кобальта протекает по первому порядку по $ROOH$ и катализатору⁴²⁻⁴⁵. Линейная зависимость скорости распада от концентрации катализатора обнаружена при разложении гидро-

перекисей солями кобальта в спиртах⁴⁶ и комплексными соединениями кобальта в хлорбензоле и бензоле^{47, 48}. При разложении гидроперекиси трет-бутила в хлорбензоле в присутствии 2-этилгексаноата кобальта порядок реакции по катализатору сильно зависит от его концентрации. При 20° с ростом концентрации соли от $1,3 \cdot 10^{-5}$ до $8,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л порядок реакции по катализатору растет от 1 до 1,6 и затем падает при дальнейшем увеличении концентрации соли. При 0° порядок реакции по катализатору уменьшается с ростом концентрации соли³⁶.

При ингибионном разложении гидроперекиси трет-бутила в уксусной и масляной кислотах и их смесях с хлорбензолом порядок реакции по ацетату кобальта близок к первому^{44, 49}. Для неингибионной реакции он больше первого⁴⁴. Порядок реакции больше первого наблюдался в^{40, 43, 50-54}.

Порядок реакции распада гидроперекиси по ROOH также зависит от природы и концентрации гидроперекиси. Так, при распаде гидроперекиси этилбензола в присутствии стеарата меди порядок реакции по $[\text{ROOH}]$ равен 1⁵⁵, при распаде гидроперекиси *n*-децила порядок реакции равен 2 и меняется до нуля с ростом $[\text{ROOH}]$ ^{56, 57}. В большинстве исследованных случаев с ростом концентрации гидроперекиси порядок реакции по $[\text{ROOH}]$ стремится к нулю с ростом $[\text{ROOH}]$ ^{5, 47, 48, 55-58}.

Для распада гидроперекисей в присутствии солей кобальта, меди и марганца предлагались различные механизмы^{36, 49, 50, 59-63}. В некоторых случаях предполагается образование перекисных металлоорганических соединений, распадающихся далее на свободные радикалы⁶⁴ (Х-анион)

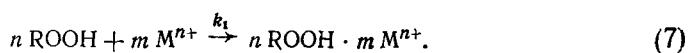


или окислительное присоединение ROOH к катализатору

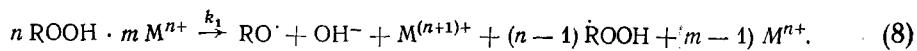


с последующим распадом образовавшегося комплекса.

Уменьшение порядка реакции распада гидроперекисей по ROOH с ростом ее концентрации нашло объяснение в рамках представлений о промежуточном комплексообразовании между гидроперекисью и катализатором^{5, 32}:



Образовавшийся комплекс неустойчив и распадается на продукты реакции:



Восстановленная форма катализатора также распадается через промежуточное образование комплекса:

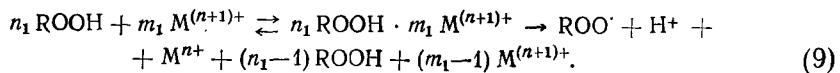
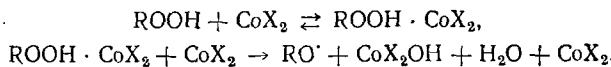


Схема реакций (7) — (9) позволяет получить простое выражение типа уравнения Михаэлиса — Ментена для зависимости скорости распада от концентрации гидроперекиси и катализатора^{5, 32}. Для $n=m=n_1=m_1=1$ это уравнение имеет вид

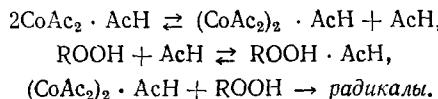
$$W = \frac{K k_1 \cdot [\text{ROOH}] [\text{M}^{n+}]}{1 + K \cdot [\text{ROOH}]}, \quad (10)$$

и позволяет определять константы комплексообразования (K) и распада комплекса на свободные радикалы (k).

Второй порядок распада гидроперекиси по катализатору^{41, 65} может быть обусловлен протеканием двухстадийного процесса



Существует предположение, что второй порядок распада гидроперекиси по катализатору в уксусной кислоте^{38, 65} связан с участием в процессе димерной формы ацетата кобальта:



Второй порядок реакции по гидроперекиси в присутствии солей меди может быть связан с образованием комплексов гидроперекись — катализатора состава $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{ROOH}$ ^{56, 57} или $2\text{CuX}_2 \cdot 2\text{ROOH}$ ⁶⁶.

Образование комплексов между катализатором и гидроперекисью было подтверждено различными физико-химическими методами: спектрофотометрически при распаде гидроперекиси кумиля в присутствии бис(о-ванилланилина) кобальта⁴⁷ и гидроперекиси этилбензола в присутствии стеарата меди⁵⁵; методом ЭПР было показано образование комплексов 2-этилгексаноата меди с гидроперекисью трет-бутила⁶⁶ и бис(α-тиопиколинилида) меди с гидроперекисью этилбензола⁶⁷; образование комплексов гидроперекиси кумиля с хелатными соединениями Co и Ni доказано методом ЯМР^{68, 69}. В последнем случае об образовании комплексов судили по величинам химических сдвигов протонов OH гидроперекиси, и можно считать установленным, что (по крайней мере для исследованных систем) присоединение ROOH происходит не за счет замены лиганда по реакциям (3) или (6), как предполагалось в⁶⁴. Координация гидроперекиси центральным ионом металла происходит за счет атома кислорода гидроксильной группы⁶⁹.

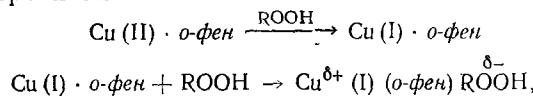
По формуле (10) для большого числа катализаторов и гидроперекисей были вычислены константы равновесия образования комплексов⁷⁰. На примере распада гидроперекиси кумиля в присутствии замещенных бис(N-арил-о-ванилламинатов) Со показано, что введение в лиганд электронодонорных заместителей слабо влияет на константу распада комплекса катализатор — гидроперекись, и приводит к изменению главным образом константы равновесия образования комплекса⁵⁸.

Количественным доказательством роли комплексообразования в реакциях каталитического распада гидроперекисей является полученное в⁶⁸ совпадение констант равновесия образования комплексов хелатов кобальта с гидроперекисью кумиля, измеренных двумя независимыми методами: по химическому сдвигу протонов OH гидроперекиси в присутствии катализатора и кинетическим методом по зависимости скорости распада ROOH от ее концентрации по формуле (10). Это позволило утверждать, что образование комплексов, идентифицируемых физико-химическими методами, в системе катализатор — гидроперекись действительно является промежуточной стадией в катализе.

Уменьшение порядка реакции по катализатору с ростом его концентрации объясняется в некоторых работах агрегацией катализатора^{38, 56, 66, 71} или взаимодействием одной из валентных форм катализатора со свободными радикалами⁷². Последнее предположение может объяснить относительное уменьшение скорости реакции только при наличии цеп-

ного пути распада ROOH . Исследование распада гидроперекиси кумиля в присутствии комплексов стеарата меди с *o*-фенантролином (*o*-фен) в бензole и хлорбензole показало, что цепное направление распада гидроперекиси отсутствует, и уменьшение порядка реакции по катализатору от 1 до 0 с ростом $[\text{CuSt}_2 \cdot \text{o-фен}]$ не связано с образованием мицелл⁷³.

Было высказано предположение, что дезактивация катализатора в ходе процесса происходит за счет образования неактивных биядерных комплексов. Схема процесса включает стадии образования комплексов Cu(I) с гидроперекисью



и последующие реакции комплексов $\text{Cu(I)} \text{ (o-фен)} \text{ ROO}^{\delta-}$, с катализатором (дезактивация катализатора) и гидроперекисью (катализическая стадия). Предложенная схема позволила количественно описать кинетические кривые распада гидроперекиси, а также зависимости скоростей распада ROOH от концентрации катализатора и гидроперекиси.

III. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ РАСПАД

Так называемое «молекулярное» направление распада гидроперекиси, приводящее к образованию продуктов нерадикального характера, было обнаружено при распаде ряда органических гидроперекисей в присутствии различных металлоорганических катализаторов.

Это направление распада гидроперекисей постулировалось первоначально на основании данных о характере влияния соединений металлов переменной валентности на реакцию окисления углеводородов⁷⁴. Увеличение скорости разложения гидроперекиси по молекулярному направлению снижает скорость образования свободных радикалов в системе. В некоторых случаях, когда скорость образования радикалов в присутствии катализатора оказывается меньше, чем скорость образования радикалов при отсутствии катализатора, введение металлоорганических соединений может приводить к появлению периодов индукции. Именно с этой точки зрения трактуется торможение окисления углеводородов в присутствии дитиокетонатов никеля, кобальта, платины и палладия, являющихся эффективными катализаторами разложения гидроперекисей⁷⁵.

Такая трактовка тормозящего действия соединений металлов переменной валентности не является однозначной, так как практически все использованные соединения являются акцепторами радикалов, и могут обеспечивать торможение окисления не только за счет разрушения ROOH , но и за счет увеличения скорости обрыва цепи⁷⁶⁻⁷⁸. Прямые доказательства наличия молекулярного пути распада гидроперекиси в присутствии катализатора были получены с помощью ингибиторов^{32, 56}. Показано, что при распаде гидроперекиси *n*-децила в присутствии стеарата меди скорость расходования ROOH оказывается существенно выше скорости расходования ингибитора, равной скорости образования свободных радикалов. Значительный молекулярный распад гидроперекиси был установлен при изучении разложения гидроперекиси тетралина под действием солей кобальта в различных растворителях^{34, 35}.

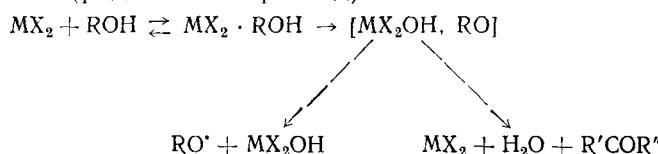
Доля молекулярного распада гидроперекиси существенно зависит от природы катализатора и гидроперекиси⁷⁹. Так, гидроперекись *трет*-бутила в присутствии стеарата кобальта при 50° в хлорбензole распадается только на свободные радикалы; скорости распада гидроперекиси тетра-

лила³⁵ и кумила⁷⁹ на свободные радикалы в тех же условиях составляют 1,2 и 36% от общей скорости распада ROOH соответственно; доля радикального пути распада гидроперекиси α -фенилэтила в присутствии 2,2'-тио-бис(4-метил-6- α -метилбензил) и 2,2'-тио-бис(4-метил, 6-*трит*-бутил) фенолята олова составляет соответственно 0,1 и 3,5%⁸⁰. Изменение металла в составе катализатора также приводит к изменению соотношений молекулярного и радикального путей распада ROOH. Гидроперекись *n*-децила в присутствии CoSt_2 распадается только радикальным путем⁴¹, в присутствии CuSt_2 молекулярный распад составляет 20—50%^{56, 57} от суммарной скорости распада ROOH. Доля радикального распада гидроперекиси *трит*-бутила составляет 100% в присутствии CoSt_2 ⁸¹ и 4—10% — в присутствии стеарата марганца¹⁹.

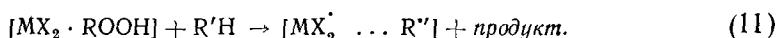
Исследование зависимости скоростей распада гидроперекисей и расходования ингибитора от концентрации катализатора и гидроперекисей позволило установить, что во всех случаях молекулярный распад гидроперекиси, так же как и радикальный, осуществляется через стадию образования комплексов катализатора с гидроперекисью. Определение термодинамических характеристик и состава таких комплексов по скоростям молекулярного и радикального распада ROOH показало, что при распаде гидроперекисей кумила, *n*-децила, тетралила, α -фенилэтила в присутствии соединений меди, кобальта и никеля оба направления распада гидроперекисей осуществляются через образование одного и того же комплекса^{79, 82—84}.

Кинетические данные по зависимости скоростей распада гидроперекисей от концентрации ROOH и катализатора позволили в ряде случаев вычислить элементарные константы распада комплексов катализатор — гидроперекись на свободные радикалы (k_p) и молекулярные продукты (k). При этом оказалось, что величины k_p , как правило, имеют сильно заниженные значения предэкспоненциальных факторов⁷⁰. Соотношение молекулярного и радикального путей распада гидроперекиси сильно зависит от вязкости среды — с увеличением η увеличивается доля молекулярного направления распада ROOH. Общая скорость распада гидроперекиси не изменяется. Зависимость отношения k_p/k хорошо описывается формулой Стокса — Эйнштейна, что позволяет сделать вывод о важной роли процессов диффузии в механизме каталитического распада ROOH⁷⁹.

Полученные кинетические данные позволили предложить механизм молекулярного распада гидроперекиси, в котором важную роль играет «клеточный эффект» растворителя^{19, 79, 82—86}. Радикалы, образующиеся при распаде комплекса $\text{MX}_2 \cdot \text{ROOH}$, могут либо рекомбинировать в клетке растворителя (молекулярный распад гидроперекиси), либо диффундировать из клетки (радикальный распад):

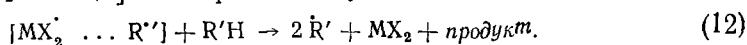


В³⁴ на примере разложения гидроперекиси тетралина в присутствии солей кобальта предполагается, что распад ROOH осуществляется при взаимодействии комплекса $\text{MX}_2 \cdot \text{ROOH}$ с углеводородом по схеме



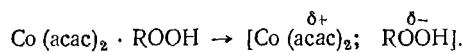
Соотношение молекулярного и радикального путей распада ROOH при этом определяется отношением скоростей внутриклеточной рекомби-

нации радикалов R'' и выхода радикалов из клетки при взаимодействии комплекса $[MX_2 \dots R'']$ со второй молекулой $R'H$:

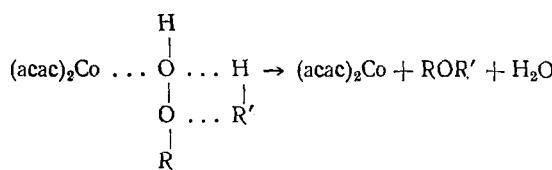


При таком механизме распада гидроперекиси следовало ожидать увеличения скорости расходования $ROOH$ (стадия (11)) и доли радикального пути распада $ROOH$ (стадия (12)) с уменьшением прочности связи $C-H$ в углеводородном растворителе.

Такой механизм молекулярного распада гидроперекиси не выполняется при разложении гидроперекиси кумиля (ГПК) в присутствии ацетилацетоната кобальта $Co(acac)_2$ ⁸⁶. Скорость распада ГПК в этом случае практически не зависит от природы растворителя, а доля молекулярного распада $ROOH$ растет в ряду бензол < этилбензол < тетралин, т. е. по мере уменьшения прочности связи $C-H$ в углеводороде. Это позволило предположить более сложную роль растворителя в механизме распада $ROOH$. В присутствии углеводородов, так же как в инертных растворителях, расходование гидроперекисей определяется стадией



Образовавшаяся частица $[Co(acac)_2, ROOH]$ реагирует далее с RH с образованием нерадикальных продуктов, вероятнее всего простых эфиров. Такое взаимодействие может осуществляться через стадию образования тройных комплексов:



Такой путь бимолекулярного взаимодействия гидроперекиси с углеводородом является особенностью каталитического распада гидроперекиси и обусловлен активацией $ROOH$ при связывании ее в комплекс с гидроперекисью (по-видимому, за счет частичного переноса электрона). При отсутствии катализатора гидроперекись взаимодействует с углеводородом с образованием в качестве продуктов реакции только свободных радикалов¹.

IV. ЦЕПНОЙ ИНДУЦИРОВАННЫЙ РАСПАД

Распад гидроперекиси, индуцированный свободными радикалами (цепной распад гидроперекиси), характерен в большей степени для некаталитического распада, что в значительной степени связано, вероятно, с сильным увеличением скорости образования радикалов и соответствующим уменьшением длины цепи в присутствии катализатора.

Впервые предположение о наличии значительного индуцированного свободными радикалами распада гидроперекиси было сделано при исследовании кинетики окисления *n*-декана в присутствии стеарата двухвалентного марганца⁸⁷. Прямыми методами с использованием ингибиторов свободно-радикальных процессов показано существование цепного пути распада гидроперекисей *трет*-бутила и кумиля в присутствии ацетата кобальта в смеси хлорбензола с уксусной кислотой⁸⁸, гидроперекиси кумиля в бензole в присутствии замещенных N-арил-*o*-вани-

лалиминатов кобальта⁸⁹, гидроперекиси тетралина в присутствии ацетата кобальта в тетралине³⁸.

Наличие цепного пути распада гидроперекиси сильно зависит от природы катализатора. Так, по данным⁷², полученным методом ингибиторов с использованием ионола в качестве ингибитора, в присутствии фталоцианина железа гидроперекись трет-бутила распадается цепным путем, в присутствии солей кобальта цепное направление распада гидроперекиси отсутствует.

Такое влияние природы катализатора на направление распада гидроперекиси может быть одним из проявлений двойственной функции катализатора, открытой в 1959 году Н. М. Эмануэлем с сотр.⁹⁰, которая заключается в способности катализатора не только генерировать образование свободных радикалов, но и участвовать в реакции обрыва цепи: Как было показано в более поздних работах, соединения металлов могут взаимодействовать как с перекисными^{77, 91}, так и с алкооксильными радикалами^{92, 93}, образующимися при распаде гидроперекисей. В углеводородных средах, где возможна передача цепи на растворитель, важную роль может играть взаимодействие соединений металлов с алкильными свободными радикалами⁹⁴.

К сожалению, в присутствии катализатора использование ингибиторов может сильно менять свойства самого катализатора, например, за счет эффектов комплексообразования. Торможение катализитического распада гидроперекиси добавками ингибитора в этом случае может быть обусловлено не только подавлением цепного распада гидроперекиси, но и «отравлением» катализатора. Кроме того, возможны окисительно-восстановительные реакции между одной из форм катализатора и ингибитором, что приводит к изменению соотношения валентных форм катализатора, и, следовательно, изменяет измеряемую скорость распада ROOH. В связи с этим сведения о наличии индуцированного распада ROOH в присутствии катализатора в литературе зачастую противоречивы. Так, в³⁵, в отличие от³⁸, показано, что гидроперекись тетралина в бензоле в присутствии CoSt₂ не разлагается цепным путем. Не исключено, что использованный в³⁸ в качестве ингибитора ионол взаимодействовал с катализатором в высшей валентной форме, как это было продемонстрировано, например, в⁹⁵.

Наличие цепного распада ROOH в значительной мере определяется природой алкильного радикала в гидроперекиси. Гидроперекиси трет-бутила и кумиля в присутствии солей кобальта распадаются цепным путем, в то время как для гидроперекисей трифенилметила и дифенилэтила такой путь распада, по-видимому, не характерен^{30, 43, 88}.

В некоторых случаях выводы о наличии индуцированного распада гидроперекиси делаются на основании сопоставления скоростей суммарного распада гидроперекисей различного строения. Скорость распада первичной гидроперекиси *n*-бутила в хлорбензоле в присутствии 2-этилгексаноата кобальта меньше скорости распада гидроперекиси трет-бутила в тех же условиях, что позволило предположить более сильный цепной распад третичной гидроперекиси. Такое предположение соглашается с изменением активности свободных радикалов: скорость рекомбинации при переходе от трет-бутил- к *n*-бутилпероксирадикалу растет; следовательно, уменьшается вероятность продолжения цепи. Однако отмеченное влияние природы гидроперекиси на скорость ее распада может быть обусловлено и влиянием структуры радикала на скорость первичного распада гидроперекиси на свободные радикалы. Кроме того, возможно и изменение механизма радикального распада ROOH. Как указывалось выше, первичный акт распада гидроперекиси может при-

водить к образованию свободного гидроксила и аллокси-аниона, а не иона гидроксила и радикала RO^{\cdot} ^{33, 35, 36}. При этом цепной распад ROOH может индуцироваться радикалом OH^{\cdot} ^{33, 36, 96}. В⁹⁷ предполагается, что продукты распада гидроперекиси *трет*-бутила образуются при взаимодействии свободных перекисных радикалов с комплексом гидроперекись — катализатор.

На основании имеющегося фактического материала можно полагать, что цепное направление распада гидроперекиси в присутствии катализатора характерно главным образом для третичных гидроперекисей в аprotонных средах.

V. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

Так же, как при термическом распаде гидроперекисей, скорость распада гидроперекисей в присутствии катализаторов в значительной мере определяется природой растворителя. При исследовании катализированного абиетатом кобальта распада гидроперекиси кумила в различных растворителях⁴³ было показано, что скорость распада и эффективные энергии активации сильно зависят от природы растворителя. По скорости распада все указанные растворители могут быть расположены в ряд: нонан < толуол < хлорбензол < бензол. Энергии активации падают в этом ряду от 21 ккал/моль для нонана до 13 ккал/моль для бензола.

В еще большей степени скорость распада гидроперекиси меняется в присутствии кислородсодержащих соединений. Добавки диметилфенилкарбинола в концентрации, соизмеримой с концентрацией гидроперекиси *трет*-бутила, уменьшают скорость распада гидроперекиси в присутствии абиетата кобальта в 4 раза⁹⁸. Скорость распада гидроперекиси кумила в присутствии диметилфенилкарбинола (25% от взятой гидроперекиси) уменьшается почти в два раза, α -тетралон сильно тормозит распад гидроперекиси тетралина³⁶. При разложении гидроперекиси кумила солями кобальта в спиртовых растворах наблюдается отклонение от уравнения первого порядка по гидроперекиси⁴⁶. Ацетофенон и диметилфенилкарбинол тормозят распад гидроперекиси в присутствии стеарата меди⁵⁵.

Органические кислоты, как правило, сильно тормозят распад гидроперекисей в присутствии гомогенных катализаторов; наиболее сильное влияние оказывают низкомолекулярные кислоты^{38, 99, 100}. Скорость распада гидроперекиси тетралила в смешанном растворителе, состоящем из бензола и органической кислоты, падает пропорционально квадрату концентрации кислоты^{38, 99}. Подробное исследование распада гидроперекиси кумила, катализированного карбоксилатами кобальта в хлорбензоле, органических кислотах и их смесях проведено в работе³¹. По мере увеличения содержания кислоты в растворе константа скорости распада гидроперекиси уменьшается. Для энантоата двухвалентного кобальта константа скорости распада гидроперекиси падает в 90 раз при переходе от растворителя, содержащего 6% масляной кислоты, к чистой масляной кислоте. Величина кажущейся энергии активации возрастает от 12 ккал/моль для хлорбензола до 22 ккал/моль в присутствии масляной кислоты, и слабо зависит от количества добавленной кислоты.

Тормозящее действие уксусной и 2-этилэнтантовой кислот на скорость катализированного солями кобальта распада гидроперекиси *трет*-бутила установлено в работе¹⁰⁰. Уменьшение каталитической активности стеарата никеля в реакции разложения гидроперекиси α -фенилэтила в присутствии уксусной кислоты установлено в¹⁰¹. Алифатические

спирты, кетоны и кислоты сильно уменьшают скорость распада гидроперекиси *n*-децила в присутствии стеарата меди¹⁰².

Такое влияние растворителя, как следует из приведенного выше материала, может быть обусловлено несколькими причинами.

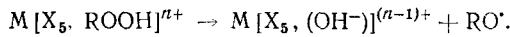
1. Поскольку в большинстве цитированных работ рассмотрено влияние растворителя на суммарный распад гидроперекиси, возможно, что отмеченное влияние углеводородных растворителей связано с изменением доли индуцированного распада гидроперекиси из-за изменения активности радикалов за счет участия растворителя в реакции передачи цепи.

2. Многие растворители, в частности спирты, кетоны и кислоты, способны изменять соотношение валентных форм катализатора за счет реакции с высшей валентной формой металла. Этот эффект также приводит к изменению скорости распада гидроперекиси.

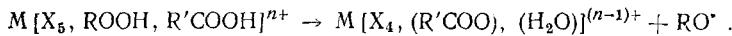
3. Наконец, существенным фактором, влияющим на эффективность катализатора, является возможное комплексообразование соединений металлов с растворителем. Ниже мы остановимся несколько подробнее на роли комплексообразования катализатора с растворителем в механизме гомогенно-катализитического разложения гидроперекисей.

Сокращение периода индукции окисления циклогексанона, катализированного стеаратом марганца, при добавлении бензойной кислоты, а также ускорение окисления в присутствии масляной кислоты связывается авторами¹⁰³ с образованием комплекса кислоты с катализатором, в результате чего происходит активация катализатора.

Характер влияния кислот на процессы катализитического окисления сильно зависит от строения используемого катализатора, в частности, от иона металла. Например, добавки каприловой кислоты активируют стеарат кобальта и, наоборот, пассивируют каприлат марганца при окислении циклогексана¹⁰⁴. Предполагается, что в координационной сфере металла происходит разложение гидроперекиси по схеме:



В присутствии кислот возможна одновременная координация молекул гидроперекиси и кислоты ионом металла:



В зависимости от соотношения скоростей этих реакций присутствие кислоты в координационной сфере металла может либо тормозить, либо ускорять разложение гидроперекисей и соответственно приводить к замедлению или ускорению реакции окисления.

Гораздо более многочисленны примеры подавления каталитической активности гомогенных катализаторов добавками соединений, способных образовывать комплексы с металлоорганическими соединениями. Уменьшение скорости окисления циклогексана в присутствии стеарата кобальта связывается¹⁰⁵ с образованием в системе полярных веществ, таких как циклогексанол или вода, блокирующих молекулы катализатора, что приводит к уменьшению скорости инициирования. Отклонение от бимолекулярного закона распада гидроперекиси α -фенилэтила в хлорбензоле в присутствии стеарата меди с ростом глубины окисления может быть обусловлено комплексообразованием продуктов распада — ацетофенона и метилфенилкарбинола — с катализатором. Качественно такое комплексообразование подтверждено спектрофотометрически. Образование комплексов ионов Co(II) и Co(III) с α -тетрагидрофураном постули-

руется для объяснения замедления распада гидроперекиси тетралина в присутствии 2-этилгексаноата кобальта при введении в раствор α -тетрагидрофурана³⁶.

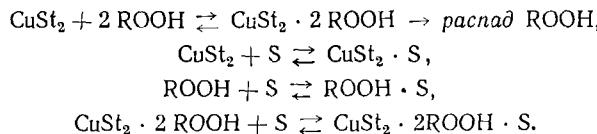
При окислении α -кисилола в уксусной кислоте в присутствии ацетата кобальта продукт реакции — α -фталевая кислота — образует с ионами Co(II) и Co(III) хелатные комплексы, что приводит к изменению окислительно-восстановительного потенциала системы — значительно увеличивается стабильность и соответственно концентрация трехвалентной формы кобальта в растворе. Терефталевая кислота, образующаяся при окислении p -кисилола, также связывает ионы кобальта в катализически неактивные комплексы¹⁰³. Изменение активности катализатора за счет комплексообразования с уксусной кислотой и 2-этилгексановой кислотой наблюдалось при изучении их влияния на распад гидроперекиси трет-бутила в присутствии карбоксилатов кобальта¹⁰⁰. Изменения в спектре поглощения 2-этилгексаноата кобальта в присутствии кислот качественно свидетельствуют об образовании комплексов кислоты с солями кобальта. Возможно образование двуядерных комплексов кислоты с катализатором.

Полярные растворители способны образовывать комплексы со стеаратом кобальта^{34, 39}. Скорость распада гидроперекиси при этом определяется конкурентным комплексообразованием катализатора с гидроперекисью, продуктами ее распада и растворителем³⁹. Количественное подтверждение роли комплексообразования солей меди со спиртами, кетонами и кислотами в пассивации катализатора разложения гидроперекиси было получено при изучении распада гидроперекиси *n*-декила в присутствии стеарата меди в кислородсодержащих растворителях¹⁰². С использованием метода ингибиторов было установлено, что цепной распад гидроперекиси *n*-декила отсутствует. Спирты, кетоны и кислоты в равной мере тормозят как распад гидроперекиси, так и образование свободных радикалов. Соотношение путей распада гидроперекиси в присутствии использованных соединений не изменяется. Кроме того, было показано, что в условиях опытов стеарат меди не окисляет деканол, деканон и высшие карбоновые кислоты.

На основании кинетических данных по зависимостям скоростей распада гидроперекиси *n*-декила от концентрации спиртов, кетонов или кислот и гидроперекиси было установлено, что наблюдающееся торможение распада ROOH добавками кислородсодержащих растворителей (S) можно объяснить, если предположить, что наряду с комплексами $\text{CuSt}_2 \cdot 2\text{ROOH}$, $\text{ROOH} \cdot \text{S}$ и $\text{CuSt}_2 \cdot \text{S}$ в системе образуются комплексы со смешанными лигандами $\text{CuSt}_2 \cdot 2\text{ROOH} \cdot \text{S}$. Гидроперекись в таком комплексе распадается со скоростями, на несколько порядков меньшими, чем скорость распада гидроперекиси в комплексе $\text{CuSt}_2 \cdot 2\text{ROOH}$. Стабилизация гидроперекиси в комплексе $\text{CuSt}_2 \cdot 2\text{ROOH} \cdot \text{S}$, возможно, обусловлена тем, что в этом случае растворитель включается во внешнюю, а не во внутреннюю координационную сферу металла. При этом происходит разрушение водородных связей между двумя молекулами ROOH , связанными в комплекс со стеаратом меди, и скорость распада гидроперекиси падает.

Из кинетических данных по распаду гидроперекиси были вычислены константы равновесия образования комплексов $\text{CuSt}_2 \cdot \text{S}$, $\text{ROOH} \cdot \text{S}$ и $\text{CuSt}_2 \cdot 2\text{ROOH} \cdot \text{S}$. Одновременно спектрофотометрически по изменению оптической плотности растворов CuSt_2 в присутствии S были измерены константы равновесия образования комплексов $\text{CuSt}_2 \cdot \text{S}$ ¹⁰⁶. Совпадение констант равновесия образования комплексов $\text{CuSt}_2 \cdot \text{S}$, измеренных двумя независимыми методами, позволило установить следующую схему

му распада гидроперекиси *n*-децила в присутствии стеарата меди и кислородсодержащих соединений:



VI. РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ V—VI ГРУПП И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ ГИДРОПЕРЕКИСЯМИ

Интерес к изучению механизма каталитического распада гидроперекисей в присутствии соединений V—VI групп возник сравнительно недавно в связи с проблемой каталитического эпоксидирования олефинов связанным кислородом (гидроперекисями, перекисью водорода, надкислотами) в присутствии соединений молибдена, ванадия, вольфрама, хрома¹⁰⁷. Взаимодействие олефинов с гидроперекисями в присутствии этих соединений осуществляется с большой степенью селективности. Переходные металлы I—б, VII и VIII групп, как правило, малоактивны в эпоксидировании; металлы постоянной валентности не являются катализаторами эпоксидирования олефинов гидроперекисями^{108, 109}.

Отсутствие значительного эффекта каталитического эпоксидирования олефинов в присутствии соединений кобальта, никеля, меди, марганца — типичных катализаторов радикального (гомолитического) распада гидроперекисей, привело к предположению о преобладании в присутствии соединений Mo, V, W гетеролитического направления распада гидроперекиси¹¹⁰.

Экспериментальное изучение путей распада гидроперекисей кумиля и циклогексила в присутствии ацетилацетонатов и стеаратов ванадия, ванадила, молибденила и хрома показало, что распад гидроперекисей осуществляется (так же, как в присутствии переходных металлов) по двум путям — молекулярному и свободно-радикальному¹¹¹. В зависимости от типа катализатора и температуры доля радикального распада может колебаться от 1 до 100% от суммарной скорости распада гидроперекиси¹¹¹. Так, при распаде гидроперекиси кумиля в присутствии стеарата хрома выход радикалов растет от 1 до 100% при изменении температуры от 70 до 120° С; гидроперекись циклогексила распадается в присутствии ацетилацетонатов хрома, ванадила и молибденила при 120—130° С с выходом радикалов 3—12%¹¹¹.

Изучение кинетики распада гидроперекисей в присутствии таких катализаторов позволило высказать предположение о том, что, в отличие от соединений кобальта, меди и никеля, молекулярный распад в этом случае не является проявлением «клеточного» эффекта.

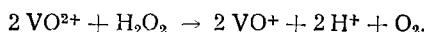
Основные продукты разложения гидроперекиси кумиля — ацетофенон, диметилфенилкарбинол, α -метилстирол, CO_2 ; гидроперекиси циклогексила — циклогексанон и циклогексанол¹¹¹. Типичный продукт гетеролитического распада гидроперекиси кумиля — фенол — в продуктах реакции отсутствует, что позволяет сомневаться в существенном вкладе гетеролитического распада гидроперекиси.

В ряде работ, посвященных исследованию эпоксидирования олефинов гидроперекисями, отмечается, что процессу эпоксидирования предшествует взаимодействие катализатора с гидроперекисью, которое приводит

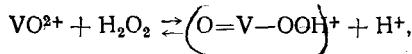
к переводу катализатора в активную валентную форму. В пользу такого предположения свидетельствует в первую очередь тот факт, что катализитическому эпоксидированию практически всегда предшествует период индукции, в ходе которого происходит изменение катализатора, во многих случаях приводящее к изменению окраски раствора. Предварительное выдерживание растворов гидроперекиси с катализатором снимает, как правило, период индукции.

Исследование катализа разложения гидроперекиси *трет*-бутила и перекиси водорода соединениями ванадия позволило установить, что на первой стадии процесса образуется красный комплекс ¹¹⁰⁻¹¹⁵ в случае использования в качестве исходных форм катализатора хелатных комплексов ванадила — *бис*(ацетилацетоната) ванадила $\text{VO}(\text{acac})_2$; *бис*(гексафторацетилацетоната) ванадила $\text{VO}(\text{hfac})_2$; *бис*(дипивалоилметида) ванадила $\text{VO}(\text{dpm})_2$ и хлористого ванадила. Катализаторы $\text{V}(\text{acac})_3$ и V (*трет*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$)₃ не образуют красного комплекса. Устойчивость комплекса зависит от природы использованного катализатора. В ¹¹² предполагается, что красный цвет раствора обусловлен образованием комплекса $\text{V(IV)} \dots \text{ROOH}$, а разрушение этого комплекса представляет собой переход $\text{V(IV)} \rightarrow \text{V(V)}$.

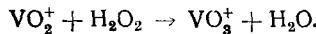
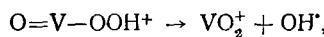
Стехиометрия распада H_2O_2 в водных растворах в присутствии VOCl_2 соответствует уравнению ¹¹³:



Предполагается образование на первой стадии комплекса $\text{O}=\text{V}-\text{OOH}^+$ по реакции

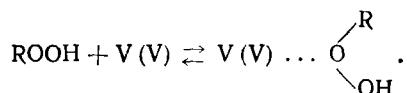


с последующим распадом пероксокомплекса по схеме:



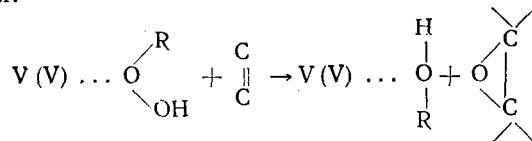
Частица VO_3^+ может образовывать комплексы со свободным гидроперекислом, что в итоге приводит к восстановлению V(IV) в системе. Возможность взаимодействия VO_2^+ с H_2O_2 с образованием VO_3^+ показана в ¹¹⁴. Наблюдавшееся исчезновение парамагнетизма в системе $\text{ROOH}-\text{VO}(\text{acac})_2$ позволяет предположить, что в красном комплексе ванадий находится в пятивалентной форме ¹¹¹.

Действительная природа активной частицы в этом процессе не установлена. Наблюдавшаяся при кинетическом исследовании систем аллиловый спирт — гидроперекись α -фенилэтила — *трис*(ацетилацетонат) ванадия ¹¹⁶; пропилен — гидроперекись α -фенилэтила — резинат молибдена ¹¹⁷ и ряда других систем ^{110, 118, 119} практическая независимость скорости эпоксидирования олефина от концентрации гидроперекиси позволила высказать предположение об образовании обратимых комплексов катализатора с гидроперекисью:

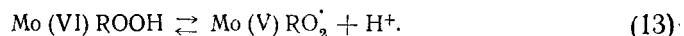


В таком комплексе возможна частичная поляризация (гетеролиз) связи $\text{O}-\text{O}$ ¹¹⁰, что облегчает последующее взаимодействие гидроперекиси с олефином.

киси с олефином:



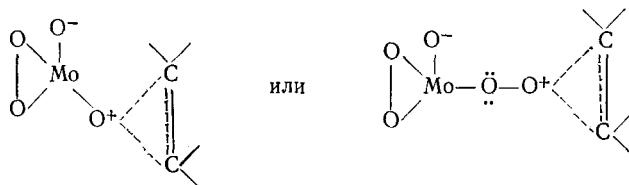
Образование комплексов гидроперекиси трет-бутила с *бис*(циклогександиолатом) молибденила¹²⁰ и *бис*(ацетилацетонатом) молибденила¹²¹ удалось наблюдать методом ЯМР по уширению и частичному сдвигу протонов OH гидроперекиси в присутствии соединений молибдена. В этом случае предполагается существование двух перекисных частиц, находящихся в равновесии¹²⁰:



Образование комплексно связанных радикала RO_2^+ при взаимодействии Mo(V) с ROOH отмечается в¹²².

Существует предположение¹²³ об образовании в ходе катализитического эпоксидирования пероксокомплексов молибденила, способных стехиометрически эпоксидировать олефины. Эпоксидирующая способность таких пероксокомплексов была показана на примере эпоксидирования олефинов¹²⁴ и аллилового спирта¹²⁵ пероксокомплексами $\text{O}=\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{L}_1\text{L}_2$ (где L_1 и L_2 — гексаметапол и вода). Позже подобные пероксокомплексы ($\text{O}=\text{Mo}(\text{O}_2)_2$ и в небольших количествах $\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$) были выделены в реакции органических перекисей с MoCl_5 в этиловом спирте¹²⁶.

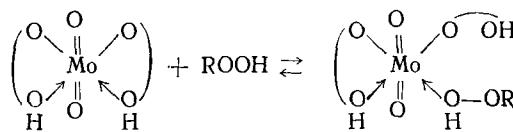
С помощью «меченого» кислорода¹⁸O показано, что оксо-группа $\text{O}=\text{Mo}$ не принимает участия в эпоксидировании, и процесс осуществляется через образование промежуточных комплексов типа¹²⁷:



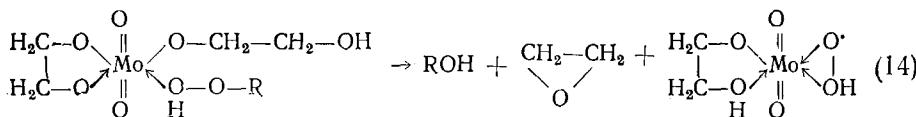
Возможность образования комплексов пероксосоединений молибдена с олефином была подтверждена в¹²⁶ по изменению окраски $\text{O}=\text{MoO}_4$ от желтой до зеленой в присутствии олефина. Образование комплекса с аллиловым спиртом было показано кинетически для $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_1\text{L}_2$ ¹²⁵.

Хотя пероксосоединение Mo(VI) и было выделено при взаимодействии соединений молибдена с гидроперекисью в отсутствии олефина, и была показана его эпоксидирующая способность (в стехиометрии 1 : 1), механизм эпоксидирования путем последовательного чередования стадий образования пероксокомплекса и его реакции с олефином нельзя считать доказанным. При катализе хелатными комплексами молибденила в качестве основного продукта превращения катализатора в присутствии олефина и гидроперекиси был идентифицирован *бис*(диолат) молибдена^{128, 129}. Структура диола, входящего в состав хелатного комплекса, соответствует структуре исходного олефина. Было высказано предположение, что такие диолы способны образовывать комплексы с гидроперекисью, по-видимому, с разрывом одной из координационных

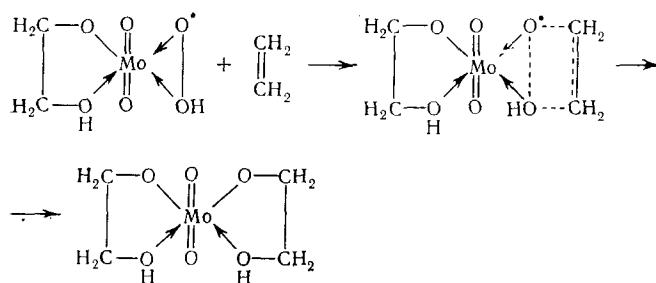
связей диола с ионом Mo(VI):¹²⁰



В образовавшемся комплексе гидроперекись активирована и способна вступать в реакцию с диолом в координационной сфере металла с образованием окиси (из диола) и спирта



Восстановление исходного диолата и замыкание катализитического цикла происходит по схеме:



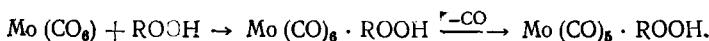
В большинстве работ по катализитическому эпоксидированию олефинов отмечается ингибирование реакции спиртами. Этот эффект, как правило, связывается с конкурентным механизмом ингибирования, т. е. с образованием устойчивых комплексов $\text{Cat}\cdot\text{ROH}$, препятствующих образованию в системе комплексов катализатора с гидроперекисью. Хотя такой механизм ингибирования процесса эпоксидирования спиртами весьма вероятен, возможно он не является единственным.

В¹²⁰ показано, что введение спирта в систему $\text{Mo(VI)}-\text{ROOH}$ приводит к увеличению концентрации частиц $\text{Mo(V)}\cdot\text{RO}_2$, и высказано предположение, что ингибирование спиртами обусловлено ускорением реакции (13) и уменьшением вследствие этого концентрации комплексов $\text{Mo(VI)}\cdot\text{ROOH}$ и скорости реакции (14). Такое предположение согласуется с отсутствием влияния спиртов на кинетику образования первичного красного комплекса при катализе ацетилацетонатом ванадила и с повышением устойчивости этого комплекса, если предположить, что в случае органических перекисей красный комплекс аналогичен $\text{O}=\text{VOOH}^+$. Наряду с соединениями шестивалентного молибдена, активными катализаторами эпоксидирования могут служить соединения нуль-валентного молибдена в форме его карбонилов¹²⁹⁻¹³³.

При отсутствии олефина разложение гидроперекиси на $\text{Mo}(\text{CO})_6$ протекает по окислительно-восстановительному механизму и сопровождается изменением валентности молибдена. Введение в систему фенолов приводит к образованию π-комплексов фенола с $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Распад гидроперекиси при этом происходит без изменения валентности молибдена по синхронному механизму и представляет собой реакцию взаи-

модействия комплексно-связанного фенола с двумя молекулами гидроперекиси¹³⁴.

Исследование ИК-спектров гексакарбонила молибдена в присутствии олефина и гидроперекиси показало, что валентное состояние олефина в реакции эпоксидирования не изменяется¹³⁰⁻¹³³. Кинетические кривые эпоксидирования имеют тем не менее отчетливо выраженный период индукции, что заставляет предполагать необходимость стадии диссоциации $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Исследование методом ЯМР системы $\text{Mo}(\text{CO})_6$ — гидроперекись α -фенилэтила в дихлорэтане позволило установить образование внешнесферных комплексов $\text{Mo}(\text{CO})_6 \cdot \text{ROOH}$ с последующим вытеснением CO и вхождением гидроперекиси во внутреннюю координационную сферу:



Предполагается, что эпоксидирование происходит через стадию образования комплексов со смешанными лигандами $\text{Mo}(\text{CO})_{6-1-n} \cdot (\text{олефин})_n \cdot \text{ROOH}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
2. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Окисление циклогексена, Изд-во МГУ, М., 1962.
3. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
4. Н. М. Эмануэль, Материалы VIII Мирового нефтяного конгресса, М., 1973.
5. Н. М. Эмануэль, З. К. Майзус, И. П. Скибид, В. Г. Виноградова, в сб. Гомогенный катализ, «Илим», Фрунзе, 1971, стр. 131.
6. Н. М. Эмануэль, Э. А. Блюмберг, Э. А. Нориков, А. В. Боболев, А. Я. Валенко. IV Междунар. конгресс по катализу. Симпозиум по механизму и кинетике сложных катализитических реакций, М., 1968, препринт доклада № 22.
7. Н. М. Эмануэль, Е. Г. Денисов, Усп. химии, 29, 1409 (1960).
8. Э. В. Стерн, Усп. химии, 42, 2232 (1973).
9. Autoxidation and Antioxidants, Inters., N. Y., 1961.
10. F. Haber, J. Weiss, Naturwissenschaften, 20, 948 (1932).
11. V. P. Kurkov, J. Z. Pasky, J. B. Lavigne, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4743 (1968).
12. Л. Д. Тютченкова, Л. Г. Привалова, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 48.
13. L. W. Fine, M. Grauson, W. H. Suggs, Preprint Petrol Div. Am. Chem. Soc., 14 (4), C98 (1969).
14. J. Rouchaud, Bull. Soc. Chim. Belge, 76, 762 (1966).
15. В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1419.
16. J. Jamashita, K. Kurahashi, M. Hida, H. Hashimoto, J. Chem. Soc. Japan, 67, 1153 (1967).
17. C. E. H. Bawn, Disc. Faraday Soc., 1953, № 14, 181.
18. F. Márta, E. Boga, M. Matók, там же, 1969, № 46, 173.
19. В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, в сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», М., 1969, стр. 157, 160.
20. Б. Г. Фрейдин, В. К. Цыковский, ЖПХ, 36, 2552 (1963).
21. М. К. Щенникова, И. И. Чуев, А. К. Метелев, Кинетика и катализ, 9, 1026 (1968).
22. А. К. Метелев, Кандид. диссерт., ГГУ, Горький, 1968.
23. J. Tomiška, Collect. Czech. Chem. Commun., 27, 1543 (1962).
24. D. G. Hoare, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1964, 2552.
25. T. A. Cooper, A. A. Clifford, D. J. Mills, W. A. Waters, J. Chem. Soc., B, 1966, 793.
26. W. A. Waters, Disc. Faraday Soc., 1969, № 46, 158.
27. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1111.
28. H. Berger, A. Bickel, Trans. Faraday Soc., 57, 1325 (1961).
29. W. T. Dixon, R. O. C. Norman, Nature, 196, 891 (1962).
30. М. К. Щенникова, Э. А. Кузьмина, В. А. Шушунов, Г. А. Абакумов, ДАН, 164, 868 (1965).
31. Э. А. Кузьмина, В. А. Шушунов, М. К. Щенникова, в сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», 1969, стр. 294.
32. N. M. Emanuel, Z. K. Maizus, I. P. Skibida, Angew. Chem., 81, 91 (1969).

33. A. Robertson, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1948, 1574.

34. O. Černy, J. Hajek, Collect. Czech. Chem. Commun., 29, 1643 (1964).

35. И. П. Скибиды, М. С. Бродский, М. Я. Гервиц, Л. А. Голдина, З. К. Майзус, Кинетика и катализ, 14, 885 (1974).

36. E. Dyer, K. K. Carle, D. E. Weinman, J. Org. Chem., 23, 1464 (1958).

37. A. E. Woodward, R. B. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6189 (1953).

38. Y. Kamiya, S. Beaton, A. Lafontaine, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 41, 2020 (1963).

39. O. Černy, Z. Gibis, Collect. Czech. Chem. Commun., 29, 2992 (1964).

40. И. И. Чуев, Кандид. диссерт., ГГУ, Горький, 1970.

41. Г. М. Булгакова, И. П. Скибиды, З. К. Майзус, Кинетика и катализ, 7, 332 (1966).

42. В. А. Шушунов, М. К. Щенникова, И. В. Волков, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, № 1, 55, 1958.

43. М. К. Щенникова, Э. А. Кузьмина, О. Д. Гернет, Л. П. Савинова, Кинетика и катализ, 9, 553 (1968).

44. М. К. Щенникова, В. А. Шушунов, И. И. Чуев, И. В. Перевозчикова, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, № 3, 21, 1968.

45. H. Hock, H. Kropf, J. Pract. Chem., 16, 113 (1962).

46. Н. А. Соколов, В. А. Шушунов, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, № 1, 242, 1959.

47. Г. М. Булгакова, И. П. Скибиды, З. К. Майзус, Кинетика и катализ, 12, 76 (1971).

48. Г. М. Булгакова, И. П. Скибиды, Е. Г. Рухадзе, Г. П. Талызенкова, Кинетика и катализ, 12, 359 (1971).

49. H. Berger, A. F. Bickel, Trans. Faraday Soc., 57, 1325 (1961).

50. W. A. Richardson, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1096 (1965).

51. M. H. Dean, G. Skirrow, Trans. Faraday Soc., 54, 843 (1958).

52. Э. А. Кузьмина, М. К. Щенникова, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, № 2, 194, 204, 1964.

53. Y. Takegami, J. Fujimura, H. Shii, I. Intamoto, J. Chem. Soc. Japan, 68, 196 (1965).

54. Э. А. Кузьмина, В. А. Шушунов, М. К. Щенникова, ЖОрХ, 37, 81 (1967).

55. А. Г. Корсун, В. Я. Шляпинтох, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 788.

56. И. П. Скибиды, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 164, 374, 1965.

57. Б. Г. Бальков, И. П. Скибиды, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 95.

58. I. P. Skibida, Z. K. Maizus, G. M. Bulgakova, Proc. 3rd Symposium on Coordination Chem., Hungary, 1970, стр. 375.

59. A. G. Davies, Organic Peroxides, Butterworth and Co., Ltd, London, 1961, гл. 12.

60. Дж. Э. Хавкинс, Органические перекиси, «Химия», М., 1964.

61. И. П. Скибиды, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, в сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», М., 1969, стр. 156.

62. J. K. Kochi, Tetrahedron, 18, 483 (1962).

63. M. S. Karrash, A. Fono, J. Org. Chem., 24, 72 (1959).

64. W. A. Waters, Disc. Faraday Soc., 1969, № 46, 158.

65. И. В. Захаров, В. Я. Шляпинтох, ДАН, 150, 1069 (1963).

66. W. H. Richardson, J. Amer. Chem. Soc., 88, 975 (1966).

67. В. Г. Виноградова, З. К. Майзус, Кинетика и катализ, 12, 1322 (1971).

68. Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик, И. П. Скибиды, К. И. Замараев, З. К. Майзус, ДАН, 199, 376 (1971).

69. Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик, К. И. Замараев, И. П. Скибиды, там же, 203, 863 (1972).

70. З. К. Майзус, И. П. Скибиды, А. Б. Гагарина, ЖФХ, 49, 2491 (1975).

71. A. J. Chalk, J. F. Smith, Trans. Faraday Soc., 53, 1214, 1235 (1975).

72. R. Hiatt, K. C. Irwin, C. W. Gould, J. Org. Chem., 33, 1430 (1968).

73. О. Н. Эмануэль, Д. Х. Китаева, И. П. Скибиды, Изв. АН СССР, сер. хим., (в печати).

74. A. T. Betts, N. Uri, Macromolek. Chem., 95, 22 (1966).

75. C. Coopring, N. Uri, Disc. Faraday Soc., 1969, № 46, 202.

76. T. Colclough, J. I. Cuneen, J. Chem. Soc., 1964, 4790.

77. В. Г. Виноградова, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 188, 616 (1969).

78. В. Г. Виноградова, З. К. Майзус, Нефтехимия, 10, 717, 1970.

79. Л. И. Матиенко, Л. А. Голдина, И. П. Скибиды, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 287.

80. Л. И. Матиенко, И. П. Скибиды, З. К. Майзус, Кинетика и катализ, 12, 595 (1971).

81. R. Hiatt, T. Mill, F. R. Mayo, J. Org. Chem., 33, 1416 (1968).

82. Л. И. Матиенко, И. П. Скибиды, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2834.

83. Б. Г. Бальков, И. П. Скибиды, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1780.

84. Л. И. Матиенко, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1524.

85. Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, 14, 69 (1974).

86. Л. И. Матиенко, И. П. Скибиды, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1322.

87. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, М. И. Маркин, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 33, 398 (1959).
 88. М. К. Щенникова, Л. П. Габелева, М. И. Нарбекова, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, № 3, 30, 1968.
 89. Г. М. Булгакова, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, 1971.
 90. Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучукина, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 33, 877 (1959).
 91. В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, ДАН, 165, 860 (1965).
 92. J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1193 (1962).
 93. W. J. Kochin, E. S. Kooyman, J. Catalysis, 4, 626 (1965).
 94. J. K. Kochi, A. Emis, C. L. Jenkins, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4616 (1968).
 95. О. Д. Гернет, М. К. Щенникова, Э. А. Артемова, И. И. Чуб, А. И. Калинин, Е. Б. Петриленкова, Краткие тезисы докладов V Всесоюзн. конф. по химии перекисных соединений, Горький, 1973, стр. 122.
 96. A. Robertson, W. A. Waters, Trans. Faraday Soc., 42, 201 (1946).
 97. M. H. Dean, G. Scirrow, Trans. Faraday Soc., 54, 849 (1958).
 98. М. К. Щенникова, Э. А. Кузьмина, А. И. Калинин, А. Н. Карнилина, Кинетика и катализ, 9, 777 (1968).
 99. W. H. Richardson, J. Org. Chem., 30, 2804 (1965).
 100. Y. Kamiya, Bull. Soc. Chem. Japan, 38, 2156 (1965).
 101. Р. Ф. Васильев, З. Г. Козлова, Л. П. Чучукина, В. Я. Шляпинтох, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1338.
 102. Б. Г. Бальков, И. П. Скибид, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1470, 1475.
 103. А. М. Иванов, К. А. Червинский, Е. И. Баранова, Нефтехимия, 9, 292 (1969).
 104. Н. Г. Арико, Б. В. Ерофеев, в сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», М., 1969, стр. 354.
 105. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 30, 2327, 2499 (1956).
 106. Б. Г. Бальков, И. П. Скибид, ЖХО, 42, 908 (1972).
 107. Д. И. Метелица, Успехи химии, 41, 1761, 1972.
 108. N. Indictor, W. F. Brill, J. Org. Chem., 30, 2074 (1965).
 109. G. B. Payne, P. H. Williams, J. Org. Chem., 24, 54 (1959).
 110. E. S. Gould, R. R. Hiatt, K. C. Irwin, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4573 (1968).
 111. Г. Ф. Пустарнакова, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, 1975.
 112. Chang-Cheng Su, J. W. Reed, E. S. Gould, Inorg. Chem., 12, 337 (1973).
 113. H. B. Brooks, F. Sicilio, там же, 10, 2530 (1973).
 114. M. H. Dean, Canad. J. Chem., 39, 1174 (1965).
 115. Г. Ф. Пустарнакова, В. М. Соляников, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 547.
 116. М. И. Фарберов, Л. В. Мельник, Б. Н. Бобылев, В. А. Подгорнова, Кинетика и катализ, 12, 1144 (1971).
 117. М. И. Фарберов, Г. А. Стожкова, А. В. Бондаренко, Т. М. Кирик, Н. А. Огневская, Нефтехимия, 11, 404 (1971).
 118. М. И. Фарберов, Г. А. Стожкова, А. В. Бондаренко, А. Л. Глускер, там же, 10, 218 (1970).
 119. В. М. Обухов, М. И. Фарберов, А. В. Бондаренко, В. А. Лысонов, там же, 11, 410 (1971).
 120. И. П. Скибид, П. Кок, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2691.
 121. Р. Б. Свитыч, О. П. Яблонский, А. А. Петухов, В. А. Беляев, А. Л. Бучаченко, в сб. Исследования и разработка технологии процессов получения мономеров для СК, Ярославль, 1973, стр. 116.
 122. J. Kaloustian, D. Benlian, L. Lena, J. Metzger, C. R. Acad. Sci., C279, 1073 (1975).
 123. H. Mimoun, I. Serée de Roch, L. Sajus, Tetrahedron, 26, 37 (1970).
 124. H. Mimoun, I. Serée de Roch, L. Sajus, Bull. Soc. Chim. France, 1969, 1481.
 125. A. A. Achrem, T. A. Timoschitschuk, D. I. Metelitsa, Tetrahedron, 30, 3169 (1974).
 126. X. E. Хчаян, Л. Н. Самтер, А. Г. Соколов, Нефтехимия, в печати.
 127. K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 94, 295 (1972).
 128. R. A. Sheldon, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 92, 367 (1973).
 129. A. M. Mattucci, E. Perotti, Патент ФРГ 1944925 (1970); С. А., 73, 19010.
 130. В. С. Маркевич, Н. Х. Штивель, Нефтехимия, 13, 240 (1973).
 131. Н. Н. Лебедев, В. Н. Сапунов, И. Ю. Литвинцев, Т. Т. Авакян, в сб. Каталитические реакции в жидкой фазе, ч. 3, Алма-Ата, 1974, стр. 548.
 132. Л. К. Золотарева, И. Ю. Литвинцев, В. Н. Сапунов, Н. Н. Лебедев, Тезисы V Всесоюзн. конф. по химии органических перекисных соединений, Горький, 1973, стр. 117, 118.
 133. И. Ю. Литвинцев, Кандид. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1975.
 134. В. С. Маркевич, Н. Х. Штивель, З. С. Смирнова, Краткие тезисы докладов V конф. по химии органических перекисных соединений, Горький, 1973, стр. 116.