

УДК 542.943

## ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ

*С. А. Маслов, Э. А. Блюмберг*

Рассмотрены литературные данные по кинетике и механизму низкотемпературного жидкофазного окисления альдегидов различных классов — алифатических, ароматических, непредельных. Обсужден механизм элементарных стадий в разных условиях проведения процесса: при термическом и фотохимическом инициировании, в присутствии катализаторов, в различных растворителях. Рассматривается также механизм сопряженного окисления альдегидов с другими органическими соединениями. Приведены в таблицах сведения о количественных параметрах этих реакций. Описано применение процессов окисления альдегидов в химической технологии.

Библиография — 134 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	303
II. Некатализитическое окисление альдегидов	305
III. Фотохимическое окисление. Инициирование цепей	315
IV. Катализированное окисление	317
V. Влияние растворителя	321
VI. Применение процесса окисления альдегидов для получения некоторых кислородсодержащих соединений	323
VII. Сопряженное окисление альдегидов с другими органическими соединениями	324

## I. ВВЕДЕНИЕ

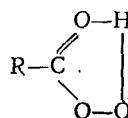
Жидкофазное окисление органических соединений, научные основы которого разработаны Н. М. Эмануэлем<sup>1</sup>, используется во многих процессах современной химической технологии. Одним из таких процессов является, в частности, производство уксусной кислоты и уксусного ангидрида из ацетальдегида. Весьма перспективен с практической точки зрения процесс окисления альдегидов до надкислот, а также процесс совместного окисления альдегидов и олефинов<sup>2</sup>. Окисление альдегидов представляет также существенный теоретический интерес, поскольку они служат удобными модельными объектами для изучения кинетики и механизма медленных цепных реакций с вырожденным разветвлением цепи.

Первые работы по кинетике окисления альдегидов<sup>3—5</sup> в газовой фазе относятся еще к периоду создания Н. Н. Семеновым теории цепных реакций<sup>5</sup>. В первых и более поздних работах<sup>6, 7</sup> приводятся данные о кинетике изменения давления и накопления продуктов окисления ацетальдегида в области медленного окисления и в режиме холодного и горячего воспламенения, обсуждается механизм реакции.

Систематические исследования кинетики и механизма газофазного окисления ацетальдегида выполнены в работах Н. М. Эмануэля и сотр.<sup>8—13</sup>, обобщенных в обзоре<sup>14</sup>. Установлено, что процесс окисления ацетальдегида при температурах 125—185°C включает две последовательные цепные реакции: 1) окисление альдегида с количественным превращением его в промежуточную гидроперекись; 2) взаимодействие гидроперекиси ацетила с ацетальдегидом с образованием конечных

продуктов: уксусной кислоты,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Отмечается значительное влияние состояния поверхности реакционного сосуда на обе стадии процесса. Большой интерес для современной теории цепных реакций представляет обнаруженное в<sup>8-15</sup> существование двух состояний ацильных гидроперекисей (надкислот) с обратимым переходом одной формы в другую при изменении температуры; теплота этого перехода составляет 8 ккал/моль. При быстром охлаждении («закалке») реагирующей газовой смеси альдегида и кислорода, надкислота, содержащаяся в этой смеси, переходит в состояние с повышенной реакционной способностью, что проявляется в снижении температуры воспламенения при повторном нагревании смеси после закалки.

Изменение реакционной способности надкислот обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи с переходом кислотного протона от одного кислородного атома к другому



с последующей перестройкой валентных связей в молекуле<sup>14, 15</sup>.

В работах<sup>16</sup> с помощью прямой регистрации ацильных перекисных радикалов  $\text{CH}_3\text{COOO}^{\cdot}$  методом ЭПР получены новые данные о кинетике и механизме газофазного окисления ацетальдегида при 230—350°C. Показано, что надуксусная кислота образуется при взаимодействии радикалов  $\text{CH}_3\text{COOO}^{\cdot}$  с ацетальдегидом, что она является основным промежуточным продуктом, ответственным за вырожденное разветвление цепи при окислении ацетальдегида, и что распад надуксусной кислоты осуществляется главным образом гетерогенно на поверхности реакционного сосуда.

Окисление альдегидов молекулярным кислородом в жидкой фазе протекает при гораздо более мягких условиях, чем в газовой. Кинетике этих реакций посвящено большое количество работ, список которых продолжает постоянно пополняться.

Имеется несколько обзоров<sup>17-19</sup>, однако они опубликованы около 20 лет назад и, кроме того, в них недостаточно внимания уделяется элементарному механизму процесса.

В настоящем обзоре собраны данные работ по кинетике и механизму жидкофазного окисления альдегидов молекулярным кислородом\*, выполненных в основном в последние годы. Полученные в этих исследованиях значения количественных параметров — длины цепи, константы равновесия, константы скорости и энергии активации отдельных стадий процесса приведены в табл. 1 и табл. 2.

Первым экспериментальным подтверждением цепного радикального механизма окисления альдегидов явился аномально высокий квантовый выход, полученный при фотохимическом окислении гептальдегида и бензальдегида (до 15 000)<sup>20</sup>. Цепная реакция окисления альдегидов осуществляется как термическим путем, так и в присутствии различных инициаторов и катализаторов этого процесса. Согласно<sup>21</sup>, энергия связи  $E_{\text{C}(\text{O})-\text{H}}$  в альдегидах невелика (77—79 ккал/моль), поэтому термическое инициирование процесса окисления всегда оказывается весьма существенным. В связи с легкой окисляемостью альдегидов величина  $E_{\text{C}(\text{O})-\text{H}} \sim 80$  ккал/моль кажется более оправданной, чем приведен-

\* В дальнейшем при употреблении термина «окисление» будет подразумеваться жидкофазное окисление молекулярным кислородом.

ТАБЛИЦА 1

Длина цепи  $\alpha$  при окислении альдегидов

Альдегид	Способ инициирования	$L$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Ссылки на литературу
Бензальдегид	$h\nu$	15 000	5	20
Гептана́ль	$h\nu$	4 000	5	17
Уксусный	$h\nu$	10 000	5	1
Бензальдегид	$\text{O}_3$	50 000	5	1
Масляный	$\text{O}_3$	200 000	5	1
Деканаль	АИБН	8 450	25	1
Бензальдегид	»	1 050	25	1
Метакролеин	термическое окисление	590	26	76
»	»	450	45	76
Бензальдегид	»	500	25	38
Гептана́ль	»	198	43	30
Гептана́ль	$h\nu$	150	40	35
Изомасляный	$h\nu$	1 200*	10	35
	термическое окисление	250	20	29

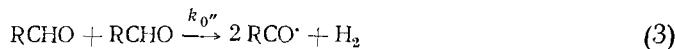
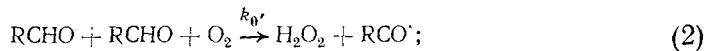
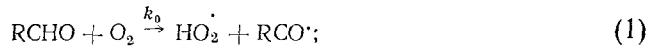
\* При малых парциальных давлениях  $\text{O}_2$ .

ное в работах<sup>22, 23</sup> значение 87 ккал/моль, (к тому же одинаковое для альдегидов различных классов — ацетальдегида, бензальдегида и акролеина). По данным<sup>24</sup>,  $E_{\text{C}(\text{O})-\text{H}} = 74$  и 88 ккал/моль для бензальдегида и ацетальдегида соответственно. В рамках данного обзора не представляется возможным обсудить точность полученных значений  $E_{\text{C}(\text{O})-\text{H}}$ . Однако, если принять константу скорости продолжения цепи  $k_2$  как меру величины  $E_{\text{C}(\text{O})-\text{H}}$ , то столь большое различие в энергиях связи для бензальдегида и ацетальдегида неоправданно. Кроме того, величина  $E_{\text{C}(\text{O})-\text{H}}$  в акролеине должна быть меньше, чем в ацетальдегиде<sup>25</sup>, что также не согласуется с данными<sup>22, 23</sup>.

## II. НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Общая схема жидкофазного окисления органических соединений, как известно<sup>1</sup>, состоит из последовательных и параллельных элементарных стадий зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепей. Рассмотрим данные о каждой из этих стадий для процесса жидкофазного окисления альдегидов.

*Зарождение цепей* в реакциях жидкофазного окисления может осуществляться по следующим реакциям:



По известным данным об энергии связи в реагирующих и в образующихся молекулах можно подсчитать, что для альдегидов, имеющих  $E_{\text{C}(\text{O})-\text{H}} \sim 80$  ккал/моль, отрицательный тепловой эффект реакций зарождения (1), (2), (3) будет составлять примерно 35, 20 и 55 ккал/моль соответственно. Следовательно, тримолекулярная реакция (2) энергетически

ТАБЛИЦА 2

Кинетические параметры элементарных стадий процесса окисления альдегидов (индексы соответствуют нумерации реакций в тексте обзора)

Параметр	Альдегид	Численное значение	Температура, °C	Растворитель	Ссылки на литературу
$k_0''$ , $\text{л}^2/\text{моль}^2\cdot\text{сек}$	деканаль	$1,6 \cdot 10^8 \exp(-11\ 600/RT)$	5—20	<i>n</i> -декан	28
	»	$2,5 \cdot 10^{-6} *$	20	»	»
	уксусный	$2,7 \cdot 10^5 \exp(-17\ 200/RT)$	60—100	бензол	26
	»	$5,3 \cdot 10^{-8} *$	20	»	»
	бензальдегид	$6,3 \cdot 10^7 \exp(-16\ 400/RT)$	30—50	уксусная кислота	32
	»	$4 \cdot 10^{-5} *$	20	»	»
$k_0'''$ , $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	деканаль	$8 \cdot 10^4 \exp(-15\ 600/RT)$	5—20	без растворителя	27
	»	$2 \cdot 10^{-7} *$	20	»	»
	изомасляный	$8,7 \cdot 10^{-8}$	20	хлорбензол	29
$k_0''''$ , $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	бензальдегид	$2,1 \cdot 10^{-5}$	43	<i>o</i> -дихлорбензол	30
	изомасляный	$6,3 \cdot 10^8 \exp(-19\ 500/RT)$	10—30	хлорбензол	29
	»	$10^{-7} *$	43	»	»
	метилакролеин	$2,9 \cdot 10^4 \exp(-17\ 300/RT)$	$-17 \div +30$	без растворителя	41
	»	$2,9 \cdot 10^{-8} *$	43	»	»
	»	$3,8 \cdot 10^2 \exp(-13\ 600/RT)$	26—45	»	76
	»	$1,5 \cdot 10^{-7} *$	43	»	»
	этилакролеин	$10^4 \exp(-15\ 700/RT)$	$-17 \div +30$	»	41
	пропилакролеин	$6,3 \cdot 10^4 \exp(-17\ 500/RT)$	$-17 \div +30$	без растворителя	41
	изопропилакролеин	$2,7 \cdot 10^3 \exp(-14\ 600/RT)$	$-17 \div +30$	»	»
$k_0'''''$ , $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	кетоновый	$1,75 \cdot 10^4 \exp(-14\ 900/RT)$	$-14 \div +20$	»	31
	»	$7 \cdot 10^{-7} *$	43	»	»
	акролеин	$6,3 \cdot 10^{-2} **$	40	бензол	89
$k_0'''''$ , $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	бензальдегид	$5 \cdot 10^4 \exp(-1\ 800/RT)$	5—20	<i>n</i> -декан	28
	»	$1,9 \cdot 10^3 *$	0	»	»
	»	$1,2 \cdot 10^4$	0	хлорбензол	39
	уксусный	$1,6 \cdot 10^3$	0	»	»
	гептаналь	$3,9 \cdot 10^3$	0	»	»
	октаналь	$3,3 \cdot 10^3$	0	»	»
	циклогексаналь	$1,4 \cdot 10^3$	0	»	»
	тритиумуксусный	$3,4 \cdot 10^3$	0	»	»

$k_2$ , л/моль·сек	деканаль	$1,4 \cdot 10^6 \exp(-4200/RT)$	5—20	без растворителя	27
	»	$6,3 \cdot 10^2 *$	0	»	»
	изомасляный	$3,5 \cdot 10^5 \exp(-6000/RT)$	10—30	хлорбензол	29
	»	$5,5 *$	0	»	»
	метилакролеин	$9,3 \cdot 10^3 \exp(-4300/RT)$	$-17 \div +30$	без растворителя	41
	»	$3,5 *$	0	»	»
	этилакролеин	$4,6 \cdot 10^4 \exp(-5000/RT)$	$-17 \div +30$	без растворителя	»
	пропилакролеин	$2,7 \cdot 10^3 \exp(-3500/RT)$	$-17 \div +30$	»	»
	изопропилакролеин	$7,3 \cdot 10^3 \exp(-9300/RT)$	$-17 \div +30$	»	»
$E_2$ , ккал/моль	метилакролеин	$4,1 \cdot 10^3 \exp(-4600/RT)$	26—45	»	76
	бензальдегид	2,3	25—50	бензол	36
	»	4,0	42—85	<i>o</i> -дихлорбензол	30
	»	6,8 **	20—35	уксусная кислота	38
	»	7,8 **	20—45	»	37
$k_3$ , сек <sup>-1</sup>	гептаналь	4,0	10—30	без растворителя	35
	бензальдегид	$6,3 \cdot 10^{12} \exp(-30000/RT)$	60—70	бензол	47
	уксусный	$10^{14} \exp(-32000/RT)$	75—95	толуол	46
$k_6$ , л/моль·сек	бензальдегид	$2,1 \cdot 10^8$	5	<i>n</i> -декан	28
	»	$7,5 \cdot 10^8$	0	хлорбензол	39
	уксусный	$2,6 \cdot 10^7$	0	»	»
	гептаналь	$2,65 \cdot 10^7$	0	»	»
	октаналь	$2,6 \cdot 10^7$	0	»	»
	циклогексаналь	$4,8 \cdot 10^6$	0	»	»
	триметилуксусный	$4,0 \cdot 10^6$	0	»	»
	деканаль	$7,5 \cdot 10^6$	5	<i>n</i> -декан	27
	»	$3,4 \cdot 10^6$	5	<i>n</i> -декан	28
	метилакролеин	$2,4 \cdot 10^4 \exp(-1900/RT)$	$-17 \div +30$	без растворителя	41
	»	$7,5 \cdot 10^2 *$	0	»	»
	»	$1,3 \cdot 10^5 \exp(-900/RT)$	26—45	»	76
	»	$1,5 \cdot 10^4 *$	0	»	»
	этилакролеин	$8,8 \cdot 10^4 \exp(-1000/RT)$	$-17 \div +30$	»	41
	пропилакролеин	$5,4 \cdot 10^5 \exp(-1200/RT)$	$-17 \div +30$	»	»
	изопропилакролеин	$2,5 \cdot 10^6 \exp(-2800/RT)$	$-17 \div +30$	»	»
	кrottоновый	$1,7 \cdot 10^5 \exp(-1600/RT)$	$-14 \div +20$	»	31
	»	$10^4 *$	0	»	»
	изомасляный	$9,5 \cdot 10^7 \exp(-4400/RT)$	10—30	хлорбензол	29
	»	$5,5 \cdot 10^4 *$	0	»	»

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Кинетические параметры элементарных стадий процесса окисления альдегидов (индексы соответствуют нумерации реакций в тексте обзора)

Параметр	Альдегид	Численное значение	Температура, °C	Растворитель	Ссылки на литературу
$k_7, \text{сек}^{-1}$	уксусный	$10^{10} \exp(-5000/RT)$	40—70	бензол	42
$K_8, \text{моль/л}$	уксусный	$3,4 \cdot 10^{-1} **$	25	уксусная кислота	60
	»	$2,7 \cdot 10^{-1}$	25	»	58
	»	$2,6 \cdot 10^{-1} **$	25	»	»
	»	$1,6 \cdot 10^3 \exp(-5500/RT)$	0—25	толуол	59
	акролеин	$1,6 \cdot 10^{-1} *$	25	»	59
		1,3 **	30	без растворителя	55
$k_{-9}, \text{сек}^{-1}$	уксусный	$5 \cdot 10^5 \exp(-12000/RT) **$	5—25	уксусная кислота	94
$k_{9'}, \text{сек}^{-1}$	уксусный	$1,25 \cdot 10^{10} \exp(-19000/RT)$	—20÷0	этилацетат	61
	»	$1,6 \cdot 10^{-4} *$	25	»	»
	»	$6,7 \cdot 10^{-5}$	20	толуол	62
	»	$1,1 \cdot 10^{-4}$	25	ацетальдегид	49
$k_{9''}, \text{л/моль}\cdot\text{сек}$	бензальдегид	$2,1 \cdot 10^3 \exp(-10000/RT)$	42—85	o-дихлорбензол	30
	»	$1,3 \cdot 10^{-4} *$	30	»	»
	»	$2,8 \cdot 10^{-4}$	29	уксусный ангидрид	66
	»	$10^6 \exp(-11900/RT)$	30—45	уксусная кислота	37
		$2,5 \cdot 10^{-4} *$	30	»	37
$E_{-9}, \text{ккал/моль}$	уксусный	13,0	25	толуол	59
$E_{9'}, \text{ккал/моль}$	уксусный	15,0			17
$K_{15}, \text{л}^2/\text{моль}^2$	бензальдегид	$6,8 \cdot 10^{12} \exp(-13300/RT)$	20—45	уксусная кислота	37
$k_{15}, \text{сек}^{-1}$	бензальдегид	$2,3 \cdot 10^4 \exp(-7500/RT)$	20—45	уксусная кислота	37

\* Рассчитано по данным авторов.

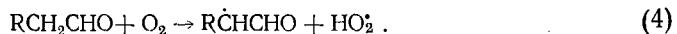
\*\* Катализатор — ацетат кобальта.

\*\*\* Катализатор — пол фталоцианин меди и железа.

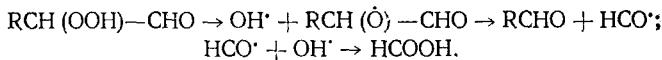
тически наиболее выгодна. Однако при экспериментальном исследовании кинетики разные авторы наблюдают как бимолекулярную, так и тримолекулярную реакции инициирования. Инициирование цепей по реакции (2) установлено при окислении ацетальдегида<sup>26</sup>, деканала<sup>27, 28</sup> и бензальдегида<sup>34</sup>. Инициирование по реакции (3) — для окисления изомасляного альдегида<sup>29</sup>, бензальдегида<sup>30</sup>,  $\alpha$ -алкилакролеинов и кротонового альдегида<sup>31</sup>. В случае насыщенных альдегидов предэкспонент реакции (2) составляет  $10^3$ — $10^5$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек. Предэкспонент реакции (3) для непредельных альдегидов  $10^3$ — $10^4$  л/моль·сек;  $E=15$ — $17$  ккал/моль. При окислении изомасляного альдегида инициирование происходит в основном по реакции (3), предэкспонент составляет  $6 \cdot 10^8$  л/моль·сек,  $E=19,5$  ккал/моль (пересчитано по экспериментальным данным авторов).

Константа скорости инициирования при окислении бензальдегида на 2 порядка выше, чем для альдегидов других классов<sup>30</sup>. Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют установить какую-либо однозначную зависимость между строением альдегида и механизмом инициирования цепей в реакции окисления.

Возможно также инициирование процесса окисления альдегидов по реакции<sup>33</sup>:

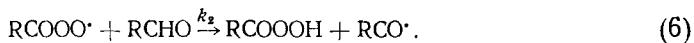


Отрицательный тепловой эффект реакции (4) должен составлять 25—30 ккал/моль. Из радикала RCHCHO может образовываться муравьиная кислота, присутствующая в малых количествах в продуктах окисления альдегидов с двумя и более углеродными атомами. Ее образование происходит в результате разложения образующейся гидроперекиси



Отрыву водорода от метиленовой или метильной группы альдегида способствует присутствие катализатора<sup>34</sup>.

Продолжение цепи осуществляется в результате присоединения молекулы  $\text{O}_2$  к ацильному радикалу и отрыва водорода от молекулы альдегида образовавшимся ацилперекисным радикалом.

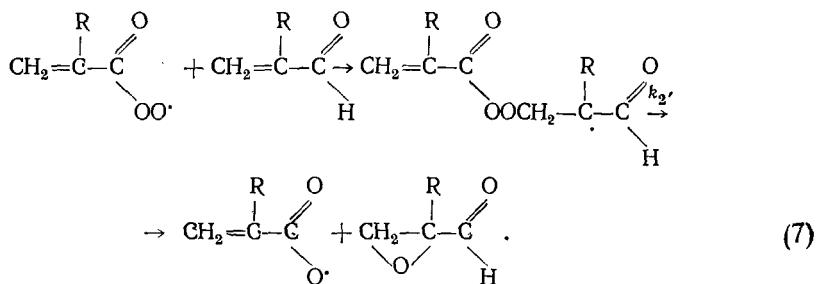


Реакция (5) экзотермична ( $\simeq 20$  ккал/моль) и протекает очень быстро, со скоростями порядка  $10^7$ — $10^8$  л/моль·сек, практически без энергии активации. В работе<sup>35</sup> для окисления гептаналя приведено значение  $E_1=2,0 \pm 1,5$  ккал/моль. Реакция (6), приводящая к образованию надкислот, также экзотермична, но в меньшей степени, чем реакция (5). Энергия активации  $E_2$  составляет 4—6 ккал/моль для насыщенных алифатических альдегидов<sup>27, 29, 35</sup> и 3—5 ккал/моль для ненасыщенных альдегидов<sup>31</sup>; значения предэкспонентов соответственно  $10^5$ — $10^6$  и  $10^3$ — $10^4$  л/моль·сек, что обеспечивает более высокую (на 1—2 порядка больше) скорость продолжения цепи при окислении насыщенных альдегидов. При окислении бензальдегида  $E_2=1$ — $2$  ккал/моль при отсутствии катализатора<sup>28, 30, 36</sup> и 6—8 ккал/моль в присутствии ацетата кобальта<sup>37, 38</sup>. Предэкспонент равен  $5 \cdot 10^4$  л/моль·сек<sup>28</sup>. Величины  $k_2$  для бензальдегида, приведенные в<sup>28</sup> и<sup>39</sup>, отличаются друг от друга почти на порядок. Наименьшее из двух значений в 5 раз превышает величину  $k_2$  для деканала<sup>27</sup> и совпадает с величинами  $k_2$ , полученными для на-

сыщенных алифатических альдегидов в <sup>39</sup>. Согласно <sup>39</sup>,  $k_2$  для бензальдегида почти в 10 раз больше, чем для алифатических альдегидов, например уксусного. Таким образом, значения  $k_2$ , определенные разными авторами, различаются между собой на целый порядок. Меньшая скорость продолжения цепи (а вследствие этого и всей реакции окисления) в случае непредельных альдегидов может быть объяснена <sup>25</sup> особенностями промежуточного комплекса, образующегося в реакции (6) в случае соединения с сопряженными двойными связями. Предположение о протекании реакции (6) через промежуточный комплекс  $[\text{RO}_2^- : \text{HR}^+]$  высказано в <sup>40</sup> для процесса окисления замещенных ароматических эфиров.

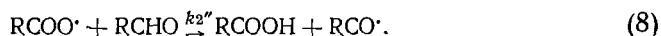
Факт существенно меньшей скорости окисления непредельных альдегидов по сравнению с соответствующими насыщенным альдегидами может считаться установленным <sup>31</sup>. По-видимому, это связано не только с разными скоростями продолжения цепи, но и со скоростью инициирования.

Окисление ненасыщенных альдегидов ( $\alpha$ -алкилакролеинов) протекает по механизму, включающему наряду с реакцией (6) еще одно направление реакции продолжения цепи, обусловленное взаимодействием ацилперекисного радикала с двойной связью альдегида <sup>41</sup>:



В пользу существования этой реакции свидетельствует наличие  $\alpha$ -алкилглицидных альдегидов в продуктах окисления  $\alpha$ -алкилакролеинов.

Продолжение цепи при окислении альдегидов может осуществляться с участием не только радикалов  $\text{RCOOO}^{\cdot}$ , но и ацилокисных радикалов  $\text{RCOO}^{\cdot}$ , образующихся в результате распада надкислот по связи  $\text{RCOO}-\text{OH}$ :



С этой реакцией, приводящей к образованию кислот, конкурирует реакция распада ацилокисных радикалов <sup>42, 43</sup>, протекающая, как известно, при температурах 20—70° со значительными скоростями. При достаточно концентрациях альдегидов в системе преимущественно протекает реакция (8). Это подтверждается опытами по распаду перекиси ацетила в бензольном растворе при 70° в присутствии 3 моль/л ацетальдегида, в которых выход уксусной кислоты на моль распавшейся перекиси в 4 раза превышает выход  $\text{CO}_2$  <sup>44</sup>. Величина константы скорости  $k_2''$  не оценивалась.

*Разветвление цепей.* В процессах жидкофазного окисления альдегидов вырожденное развитие цепей играет, по-видимому, менее существенную роль, чем при окислении углеводородов. Такой вывод может быть сделан при сопоставлении скорости термического инициирования цепи по реакции (2) со скоростью радикального распада надкислот по реакции



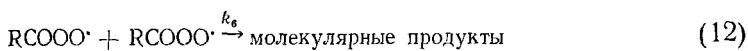
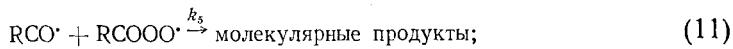
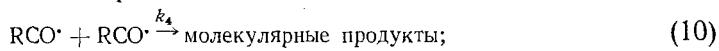
Энергия активации реакции (9) для надуксусной и надбензойной кислот составляет  $45-47$  30—33 ккал/моль (что соответствует энергии связи  $O-O$  в надкислоте). Предэкспонент равен  $10^{13}-10^{14}$  сек $^{-1}$ , что полностью согласуется с протеканием мономолекулярной реакции (9); в случае индуцированного разложения надкислот величина предэкспонента была бы значительно ниже. Константа скорости реакции (9) при  $70^\circ$  равна:  $k_3 = 10^{13} = \exp(-30\,000/RT) = 10^{-6}$  сек $^{-1}$ . При концентрации надкислоты 0,2 моль/л скорость вырожденного разветвления цепей по реакции (9) составит  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек. В то же время скорость инициирования цепей по реакции (2) при окислении ацетальдегида в этих условиях составляет  $1,05 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек $^{48}$  (или  $3,6 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек по данным работы $^{44}$ ). Таким образом, скорость вырожденного разветвления цепей по реакции (9) оказывается даже несколько меньше, чем скорость инициирования цепей по реакции (2). К аналогичному выводу приходят авторы работы $^{30}$  при сопоставлении скоростей распада надбензойной кислоты и скорости термического инициирования цепей в ходе окисления бензальдегида. По-видимому, распад надкислот может протекать также по бимолекулярной реакции, аналогично реакции для гидроперекисей:



Константа скорости этой реакции для надкислот не измерена. При окислении углеводородов  $k_3$  составляет  $10^{-6}$  л/моль·сек при температурах  $40-60^\circ C$  $^1$ .

При низкотемпературном окислении альдегидов не исключена возможность разветвления цепей за счет распада продукта присоединения надкислоты к альдегиду (далее сокращенно называемого «аддукт») $^{49}$ . Авторы получили эффект снятия периода индукции и окисления ацетальдегида со значительной скоростью при температуре  $18^\circ C$  при введении в раствор ацетальдегида в уксусной кислоте небольшого количества аддукта ( $\alpha$ -оксиэтилперацетата). Было показано, что распад этого перекисного соединения в условиях опытов идет главным образом по молекулярному механизму, однако небольшая доля (порядка 0,1%) перекиси распадается на радикалы. В работе, к сожалению, не приведено достаточно данных, которые позволили бы оценить скорость инициирования, и можно констатировать лишь самый факт инициирующего действия аддукта при низких температурах. С повышением температуры роль этого направления вырожденного разветвления цепи, по-видимому, будет падать из-за смещения равновесия реакции образования аддукта в сторону образования соответствующей надкислоты и альдегида.

Обрыв цепей в жидкофазном окислении альдегидов осуществляется по реакциям рекомбинации радикалов:



Соотношения между скоростями этих реакций находятся в прямой зависимости от концентрации растворенного кислорода. При малых значениях  $[O_2]$  обрыв цепей происходит преимущественно по реакции (10). При избытке кислорода, вследствие более высокой скорости реакции (5), чем реакции (6), в системе присутствуют практически только радикалы  $RCOOO^\cdot$ , и единственной реакцией обрыва является реакция

(12). При этом скорость окисления становится независимой от концентрации  $O_2$ . В общем виде зависимость скорости окисления от концентрации исходных веществ описывается выражением:

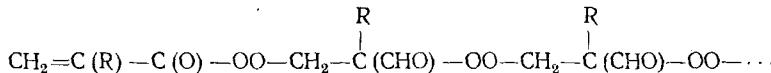
$$W = W_\infty \left[ 1 + \frac{k_5}{k_6} \frac{k_2 [RH]}{k_1 [O_2]} + \frac{k_4}{k_6} \left( \frac{k_2 [RH]}{k_1 [O_2]} \right)^2 \right]^{-1/2},$$

где  $W_\infty = \frac{k_2}{k_6^{1/2}} [RH] W_i^{1/2}$ ,  $W_i$  — скорость инициирования.

Экспериментальные данные по зависимости скорости окисления ацетальдегида в бензольном растворе от концентрации растворенного кислорода<sup>50</sup> хорошо описываются этой формулой. Установлено также, что независимость скорости окисления ацетальдегида от концентрации растворенного кислорода достигается при концентрации 0,2 моль/л  $O_2$  в бензole<sup>50</sup>.

Аналогичный характер зависимости скорости реакций от парциального давления  $O_2$  получен в работе<sup>35</sup> для окисления бензальдегида. При малых концентрациях кислорода, когда  $[C_6H_5CHO]/p_{O_2} \geq 10^{-2}$  моль/л·мм, скорость реакции пропорциональна первой степени  $p_{O_2}$ , а при  $[C_6H_5CHO]/p_{O_2} \leq 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л·мм (что соответствует 0,1 моль/л  $O_2$ ) наблюдается независимость скорости реакции от давления  $O_2$ . Для промежуточной области значений отношения  $[C_6H_5CHO]/p_{O_2}$  характерен дробный порядок реакции по  $O_2$ . Интересно отметить, что предельное значение концентрации кислорода (0,1—0,2 моль/л), при которой скорость окисления альдегида перестает зависеть от  $p_{O_2}$ , во много раз превышает обычные значения этой величины, характерные для окисления углеводородов (например, для этиллинова<sup>31</sup> и тетралина<sup>1</sup>  $\sim 10^{-5}$  моль/л). Авторы работы<sup>50</sup> объясняют это тем, что константа скорости реакции (10), конкурирующей с реакцией (5), для ацильных радикалов  $RCO^\cdot$  выше, чем для алкильных радикалов  $R^\cdot$ .

На практике реакции окисления альдегидов почти всегда проводят в таком режиме, когда обрыв цепей происходит только по реакции (6). Обычно всегда считалось, что реакция (12) протекает без энергии активации. Однако в работе<sup>31</sup> при окислении ненасыщенных альдегидов получены значения  $E_a = 1—3$  ккал/моль, а в<sup>29</sup> при окислении изомасляного альдегида — 4 ккал/моль. Предэкспоненциальные множители реакции (12) составляют  $10^4—10^5$  л/моль·сек для непредельных альдегидов,  $10^6—10^7$  л/моль·сек для предельных алифатических и  $10^8$  л/моль·сек для бензальдегида. Остается непонятным различие в величинах предэкспонента для альдегидов разных классов (особенно малые значения в случае непредельных альдегидов<sup>31</sup>). Вопрос об энергии активации реакции обрыва цепей также требует дальнейшего экспериментального изучения. При окислении непредельных алифатических альдегидов<sup>41</sup> наряду с реакцией (12) обрыв цепей может осуществляться за счет радикала  $CH_2=C(R)-C(O)-OOCCH_2-\dot{C}(R)CHO$ , превращения которого приводят к образованию полиперекиси



По вопросу о природе молекулярных продуктов реакций обрыва цепи при окислении альдегидов имеются лишь отрывочные сведения. Так, например, в работе<sup>52</sup> при окислении ацетальдегида при 70°C в бензольном растворе и малых концентрациях кислорода в продуктах реакции идентифицирован диацетил, образующийся в результате ре-

комбинации ацильных радикалов. При окислении бензальдегида в среде уксусного ангидрида<sup>35</sup> происходит образование перекиси бензоила, что может быть связано с обрывом цепей по реакции (12). К продуктам обрыва цепи при окислении ацетальдегида по реакции  $\text{RCO}^{\cdot} + \text{RCOO}^{\cdot}$ <sup>34</sup> авторы<sup>34</sup> относят уксусный ангидрид, однако не подтверждая этого экспериментальными данными.

Вследствие большой длины цепи продукты реакции обрыва образуются в очень малых количествах и не всегда могут быть идентифицированы. Данные о длине цепи при окислении альдегидов приведены в табл. 1.

*Механизм образования молекулярных продуктов окисления альдегидов* включает как реакции радикалов, ведущих цепной процесс, так и взаимодействие валентно-насыщенных молекул. Радикалы  $\text{RCOO}^{\cdot}$ , образующиеся в акте вырожденного разветвления цепей при распаде надкислот, легко подвергаются декарбоксилированию по реакции



Однако, как уже отмечалось выше, если в системе, в которой образуются радикалы  $\text{RCOO}^{\cdot}$ , присутствует альдегид, то вследствие конкуренции реакций (13) и (8) количество образующегося  $\text{CO}_2$  оказывается гораздо меньшим, чем при распаде надкислоты в инертном растворителе. Так, в цитированной работе<sup>34</sup> выход  $\text{CO}_2$  при распаде перекиси ацетила в бензольном растворе при  $70^{\circ}\text{C}$  составил 80 мол.%, а при добавлении ацетальдегида всего 25 мол.% от распавшейся перекиси.

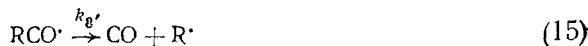
Углекислый газ может образовываться также путем распада ацильных перекисных радикалов по реакции



Однако экспериментальных данных относительно этой реакции в литературе нет. Она лишь постулируется, например, в<sup>35</sup>, среди других гипотетических реакций, возможных при окислении акролеина.

В работе<sup>36</sup> изучено образование  $\text{CO}_2$  при окислении ацетальдегида воздухом в бензольном растворе при  $60^{\circ}\text{C}$  и давлении 50 атм. При проведении реакции в стеклянном реакторе образования  $\text{CO}_2$  практически не происходит, что свидетельствует о том, что реакция (14) осуществляется главным образом гетерогенным путем. Подтверждением этого предположения является повышение выхода  $\text{CO}_2$  при окислении  $\text{CH}_3\text{CHO}$  с увеличением соотношения поверхность/объем реактора.

Образование  $\text{CO}$ , по-видимому, происходит при распаде ацильных радикалов по реакциям<sup>37</sup>:



Образование кислот при окислении альдегидов происходит в результате реакции между альдегидом и надкислотой:

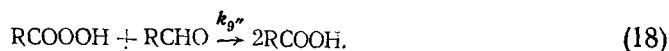


Предположение о протекании этой реакции через промежуточное соединение  $\text{X}$  («аддукт»), имеющее строение  $\text{RCH}(\text{OOH})-\text{OC}(\text{O})\text{R}$ , высказано в<sup>38</sup>. Кинетика образования уксусной кислоты при окислении ацетальдегида детально изучена в<sup>28</sup>. Полученные экспериментальные данные полностью описывались кинетической схемой процесса, включающей промежуточное образование аддукта. Величина константы рав-

новесия  $K_9$  для ацетальдегида составляет  $(1-3) \cdot 10^{-1}$  моль/л при  $25^\circ\text{C}$ <sup>55, 58-60</sup>,  $E_9 = 5,5$  ккал/моль<sup>59</sup>. Величины константы скорости распада аддукта  $k_9'$ , полученные в нескольких работах<sup>49, 61, 62</sup>, удовлетворительно совпадают. Согласно<sup>61</sup>,  $E_9 = 19$  ккал/моль, в<sup>17</sup> приведено значение 15 ккал/моль.

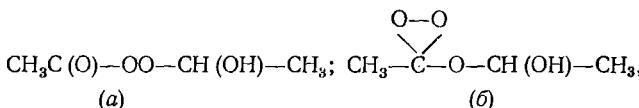
Большое число независимых определений и хорошее совпадение результатов позволяют сказать, что величины  $K_9$  и  $k_9'$  являются, пожалуй, одними из наиболее достоверно определенных элементарных констант в процессе окисления альдегидов.

Значительные разногласия существуют в вопросе о том, для каких классов альдегидов характерно образование аддукта. В работах<sup>55, 58, 63, 64</sup> отмечено, что образование аддукта характерно только для окисления алифатических альдегидов, а при окислении ароматических альдегидов протекает прямая реакция

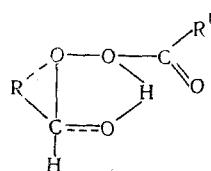


Образование аддукта при окислении бензальдегида не было обнаружено при исследовании методом ИК-спектроскопии<sup>65</sup>. С другой стороны, в ряде работ на основании кинетических<sup>66, 67</sup> и спектроскопических<sup>68</sup> данных делается вывод об образовании аддукта при окислении бензальдегида. Согласно<sup>25</sup> и<sup>69</sup>, образование аддукта характерно для окисления акролеина, однако в работе<sup>57</sup> тех же авторов приводится схема, в которой аддукт отсутствует. По мнению авторов настоящего обзора, однозначным доказательством существования аддукта является выделение его из реакционной смеси в чистом виде при низких температурах. Такой прием был применен в работе<sup>70</sup> при изучении окисления уксусного и масляного альдегидов. Ранее выделение аддукта было осуществлено при окислении еще одного насыщенного алифатического альдегида — ундеканала<sup>71</sup>. Что же касается образования аддукта при окислении ароматических и непредельных алифатических углеводородов, то этот вопрос не может считаться решенным.

В ранних исследованиях методом ИК-спектроскопии<sup>72</sup> предполагалось образование гидроперекисной формы аддукта. Авторы работы<sup>70</sup> на основании исследования ЯМР-спектров продуктов низкотемпературного окисления ацетальдегида пришли к выводу о существовании двух возможных структур аддукта:

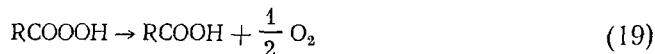


причем более вероятной является структура (a). Аналогичное строение аддукта принимается практически всеми авторами, постулирующими его образование в процессе окисления. В<sup>70</sup> изучена кинетика разложения аддуктов на основе уксусного и масляного альдегидов. Установлено, что разложение аддуктов протекает главным образом по молекулярному механизму через циклический промежуточный комплекс типа



Существование аддуктов характерно для низкотемпературного окисления ацетальдегидов. При повышении температуры всего лишь до 10—20° С количество аддукта в смеси значительно снижается, а основным продуктом окисления ацетальдегида становится уксусная кислота<sup>73</sup>.

Образование карбоновых кислот в процессе окисления альдегидов может происходить не только в результате распада аддукта, но и непосредственно из надкислот, в результате их молекулярного разложения по реакции:

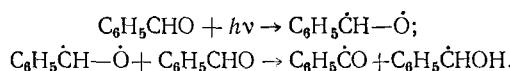


Основанием для постулирования такой реакции послужили результаты, полученные в ряде работ<sup>26, 30, 74, 75</sup> при исследовании кинетики распада надкислот. В этих работах был получен практически 100%-ный выход карбоновой кислоты на распавшуюся надкислоту, а также наблюдалось выделение молекулярного кислорода. О наличии молекулярной реакции разложения свидетельствует также отсутствие влияния ингибиторов и инициаторов радикальных реакций на распад надкислот, наблюдавшееся в этих работах. Энергия активации реакции (19) меньше, чем для радикального распада надкислот, и составляет 16—24 ккал/моль. В работе<sup>26</sup> найдено, что распад надуксусной кислоты является реакцией первого порядка как по надуксусной, так и по уксусной кислоте.

### III. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ. ИНИЦИРОВАНИЕ ЦЕПЕЙ

При фотохимическом окислении альдегидов реакционную смесь получают обычно УФ-светом длиной волны 2500—4000 Å. Поглощая квант света, молекула альдегида переходит в возбужденное синглетное состояние  $S_1$ , из которого может совершить безызлучательный переход в метастабильное триплетное состояние  $T_1$ .

При достаточных концентрациях альдегида дезактивация молекул в возбужденном состоянии происходит путем их взаимодействия с молекулами альдегида, находящимися в основном состоянии. При этом образуются свободные радикалы, инициирующие цепной процесс. Поскольку время жизни состояния  $T_1$  во много раз превышает время жизни  $S_1$ , наиболее вероятной реакцией образования радикалов является автодезактивация состояния  $T_1$ . В газовой фазе, например, для бензальдегида время жизни состояния  $S_1$  составляет  $1,6 \cdot 10^{-6}$  сек, а  $T_1$  —  $2 \cdot 10^{-3}$  сек<sup>77</sup>. Согласно<sup>78</sup>, при фотохимическом окислении бензальдегида инициирование цепей происходит главным образом в результате реакции между молекулой альдегида в триплетном состоянии и невозбужденной молекулой:

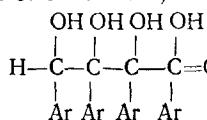


Этой достаточно распространенной точке зрения на механизм инициирования цепей при фотохимическом окислении альдегидов (см. также<sup>79, 80</sup>) противоречат результаты, полученные при малых парциальных давлениях  $\text{O}_2$  (54—450 мм) в работе<sup>81</sup>, где исследовалось окисление деканала в декановом растворе при 10° С и  $\lambda = 3130$  Å. Авторы делают вывод, что при малых  $p_{\text{O}_2}$  инициирование радикалов происходит в основном в результате реакции между молекулой  $\text{O}_2$  в состоянии  $S_1$  и невозбужденной молекулой альдегида. При более высоких  $p_{\text{O}_2}$  в образовании радикалов участвуют как  $S_1$ , так и  $T_1$ .

Для повышения эффективности реакции фотохимического инициирования в систему рекомендуется вводить специальные добавки, легко образующие под действием света свободные радикалы. Например, в<sup>35</sup> в качестве инициирующей добавки при окислении гептаналя предложен диацетил. При поглощении кванта света ( $\lambda=4358 \text{ \AA}$ ) диацетил переходит в синглетно-возбужденное состояние, которое практически со 100%-ным выходом превращается в триплетное состояние. Дезактивация последнего, главным образом в результате реакции с  $\text{O}_2$ , приводит к образованию свободных радикалов. Показано, что при использовании такого метода инициирования скорость зарождения цепей постоянна в процессе окисления.

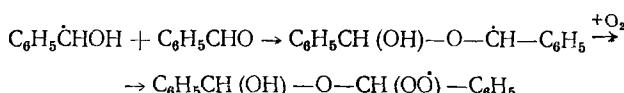
Фотохимическое инициирование является эффективным методом итенсификации реакции окисления и находит практическое применение для получения продуктов окисления альдегидов. При фотохимическом окислении альдегидов наряду с рассмотренными выше реакциями обрыва цепей (реакции (10)–(12)), по-видимому, происходит гибель радикалов на молекулах некоторых продуктов окисления. Этим, в частности, можно объяснить то, что окисление альдегидов постепенно замедляется во времени. Так, было высказано предположение<sup>82</sup>, что инги-

битором реакции может являться соединение

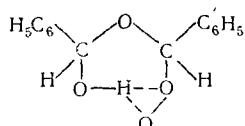


разующееся при жидкофазном фотолизе бензальдегида. Известно, что фотолиз гептальдегида в бескислородной среде перед окислением снижает скорость последующего окисления<sup>17</sup>. В<sup>30</sup> обнаружено замедление окисления бензальдегида в тот момент, когда в смеси находятся еще значительные количества альдегида. Показано, что при этом образуются небольшие количества (1–2%) салицилового альдегида и фенола, которые являются ингибиторами.

В работе<sup>78</sup> при изучении фотохимического окисления бензальдегида в присутствии ингибитора гидрохинона установлено, что поглощение молекулой альдегида одного кванта инициирует только одну реакционную цепь. Поскольку в акте инициирования возникают два радикала  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\cdot$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONH}^\cdot$ , авторы объясняют полученный результат гибелю одного из радикалов по схеме:



Предполагается, что скорость этой реакции в чистом бензальдегиде будет сравнима со скоростью реакции между  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONH}^\cdot$  и  $\text{O}_2$ . Образующийся радикал склонен к образованию внутримолекулярных водородных связей:



что обуславливает характерную для него реакционную способность.

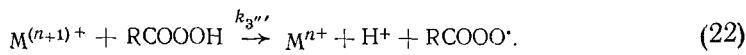
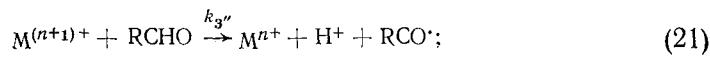
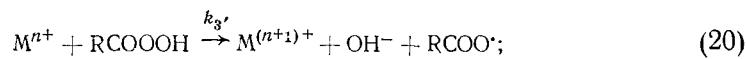
Отмеченное в работах по фотохимическому окислению явление автогибирования наблюдалось также и при термическом окислении бензальдегида. При обсуждении причин этого явления может рассматри-

ваться как ингибирующее действие некоторых продуктов окисления, так и возможность дезактивации катализатора на достаточно глубоких стадиях процесса каталитического окисления<sup>63</sup>. Так, при термическом окислении бензальдегида<sup>66</sup> обнаружено образование фенола. Фенол образуется в качестве побочного продукта при взаимодействии бензальдегида с надбензойной кислотой<sup>63</sup>. При этом количество фенола тем выше, чем более электронодонорные заместители находятся в пара-положении замещенного бензальдегида.

#### IV. КАТАЛИЗИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Для увеличения скорости и селективности процесса окисления альдегидов широко применяются катализаторы, главным образом соединения металлов переменной валентности. Имеющиеся в литературе данные в этой области относятся в основном к гомогенным катализаторам. В последнее время значительный интерес проявляется и к использованию гетерогенных катализаторов. Введение катализаторов приводит к существенному изменению механизма процесса.

*Инициирование цепей* может происходить в результате взаимодействия катализатора с молекулой надкислоты или альдегида, которое схематически может быть представлено следующими реакциями:



Обычно реакция (20), обеспечивающая окисление иона катализатора, протекает с гораздо большей скоростью, чем реакции (21) и (22). Скорость этой реакции зависит от природы иона металла<sup>38, 84</sup>, однако для наиболее распространенных гомогенных катализаторов — солей Co, Cu и Mn — высокая скорость реакции (20) приводит к тому, что в ходе реакции ионы катализатора практически полностью находятся в высшем валентном состоянии. Ион катализатора в окисленной форме может генерировать свободные радикалы в результате реакции с исходным альдегидом и с надкислотой. Скорости этих реакций измерялись в<sup>38</sup>. Авторы<sup>38</sup> определили скорость реакции (21) для бензальдегида путем независимых измерений в смеси уксусной и серной кислот. Полученное значение константы скорости удовлетворительно совпало со значением константы скорости инициирования цепи, определенной в процессе окисления бензальдегида по расходованию ингибитора.

На основании этого был сделан вывод, что при окислении бензальдегида в присутствии катализаторов инициирование цепей происходит по реакции (21). Эта точка зрения довольно широко была распространена в литературе до самого последнего времени, однако ее вряд ли можно считать обоснованной. Во-первых, расходование ингибитора может быть отнесено только к суммарной скорости взаимодействия ингибитора с радикалами, а образование свободных радикалов в системе происходит прежде всего по некатализитической реакции (2) или (3). После накопления некоторого количества надкислоты образование радикалов идет по реакциям (21) и (22). Значительная неточность связана также с тем, что скорость реакции (21), измеренная в<sup>38</sup>, сильно завышена, поскольку величина константы скорости, полученная в сернокислой среде, существенно превышает ее значение в инертном рас-

творителе<sup>37</sup>. Следует также указать, что в той же работе<sup>38</sup> величина  $k_3''$  составляет  $5 \cdot 10^{-2}$  л/моль·сек, а для константы скорости реакции (22) приводится значение  $8 \cdot 10^{-1}$  л/моль·сек, что противоречит утверждению авторов о главенствующей роли реакции (21) в инициировании цепей.

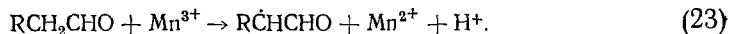
Измерения скоростей реакции (21) и (22) в уксусно-кислой среде в условиях окисления бензальдегида проведены в<sup>37</sup>. Авторы показали, что при 30°С скорости реакций (22) и (21) составляют соответственно  $7 \cdot 10^{-7}$  и  $8 \cdot 10^{-11}$  моль/л·сек. Скорость некatalитического инициирования по реакции (2), определенная для сравнения в тех же условиях, равна  $1,3 \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек. Аналогичное соотношение скоростей реакций (21) и (22) наблюдалось при окислении *p*-толуилового альдегида<sup>85</sup>.

Таким образом, основной реакцией, обеспечивающей образование свободных радикалов при каталитическом окислении альдегидов, является взаимодействие окисленной формы иона металла с гидроперекисью. Эта реакция, по-видимому, не может рассматриваться как элементарная стадия, описываемая уравнением (22). Следует, в частности, учитывать, что в присутствии катализатора возможен распад надкислоты, индуцированный свободными радикалами. Такой индуцированный распад надуксусной кислоты наблюдался, например, в<sup>86</sup> в присутствии солей Со и Fe.

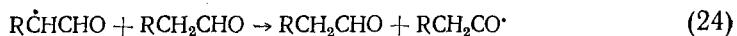
Аналогично тому, как это показано для процессов окисления углеводородов<sup>87</sup>, при окислении альдегидов принимают, что зарождение свободных радикалов происходит через образование промежуточного комплекса между катализатором и молекулой альдегида или надкислоты. Кинетические доказательства образования комплексов с катализатором получены для надбензойной кислоты<sup>88</sup>, для бензальдегида<sup>37</sup>, для надпропионовой кислоты<sup>75</sup>, для надкриновой кислоты<sup>57</sup>.

В<sup>57</sup> спектроскопическими методами показано, что при использовании в качестве катализаторов окисления акролеина комплексных соединений молекула акролеина занимает место одного из лигандов у центрального атома катализатора, координируясь с ним посредством карбонильной группы. Такие же представления о вхождении молекулы альдегида в гидратированной форме в координационную сферу иона  $\text{Co}^{3+}$  высказаны в<sup>88</sup>, где изучалась реакция окисления пиридинкарбоксальдегида в водной среде. Согласно<sup>89, 90</sup>, в промежуточный каталитический комплекс входит молекула  $\text{O}_2$ . В целом же вопрос о существовании и роли каталитических комплексов в реакции зарождения цепи разработан значительно менее подробно, чем в случае окисления углеводородов, где определяющая роль таких комплексов при распаде гидроперекисей однозначно доказана как кинетическими, так и физическими методами<sup>91, 92</sup>.

В присутствии катализатора помимо реакций (20)–(22) возможна еще одна реакция инициирования цепи — с отрывом водорода от алкильной группы<sup>34, 93</sup>:



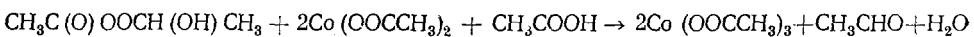
При этом ацильные радикалы образуются в результате вторичной реакции



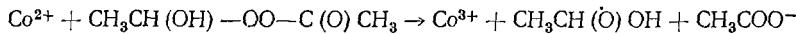
В доказательство такого механизма инициирования авторы приводят полученный ими для  $\alpha$ -дейтерированных ацетальдегидов изотопный эффект  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 5,5\text{--}6,0$ , тогда как при замещении дейтерием карбонильного водорода изотопный эффект отсутствует. Другим доказатель-

ством протекания реакции (23) может служить обнаружение в смеси при добавлении олефинов продуктов присоединения радикалов  $\text{RCH}_2\text{CHO}$  к двойной связи олефина<sup>93</sup>.

При гомогенном катализе окисления альдегидов, так же как при некатализированном окислении, реакции инициирования цепи могут происходить как при участии свободной надкислоты, так и по реакциям продукта присоединения надкислоты к альдегиду («аддукта»). Соотношение концентраций аддукта и свободной надкислоты, а следовательно, и их вклад в зарождение свободных радикалов, зависит главным образом от температуры процесса и концентрации альдегида. Соли Со ускоряют разложение аддукта при температурах выше 10°C. В работе<sup>94</sup> постулируется молекулярная реакция, ведущая к переводу кобальта в высшее валентное состояние за счет взаимодействия катализатора с аддуктом:



В работах<sup>95, 96</sup> постулируется радикальный распад аддукта:



Роль этих реакций возрастает при больших концентрациях альдегида, когда равновесие между надкислотой и аддуктом смещено в сторону образования аддукта. При уменьшении концентрации альдегида основным процессом, обеспечивающим перевод иона металла в высшее валентное состояние, становится реакция (20). Очевидно, что окисленная форма металла способна взаимодействовать не только с надкислотой, но и с аддуктом, образуя свободные радикалы.

*Разложение надкислот* в присутствии катализаторов может происходить не только по реакциям (20) и (22), но и в результате гомолиза связи О—О, что доказано в работах<sup>57</sup> и<sup>97, 98</sup> по образованию  $\text{CO}_2$  (получающегося в результате декарбоксилирования радикалов  $\text{RCOO}^\cdot$  — продуктов распада надакриловой и надтолуиловой кислот по связи О—O).

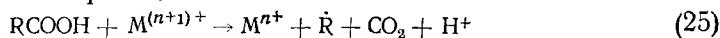
Помимо радикального распада, в присутствии катализаторов происходит также молекулярный распад надкислот, приводящий к образованию соответствующих карбоновых кислот. Молекулярный распад установлен для надакриловой кислоты<sup>57</sup>, надпропионовой кислоты<sup>57</sup>, надмасляной кислоты<sup>90</sup>. Характерно, что наличие молекулярного распада наблюдается главным образом при использовании в качестве растворителей карбоновых кислот. В присутствии гетерогенного катализатора — окиси серебра — распад надуксусной кислоты при наличии уксусной кислоты протекает по молекулярному механизму в интервале температур 20—40°C<sup>26</sup>. При повышении температуры до 70°C незначительная часть надкислоты распадается на радикалы по связи О—O. Скорость разложения надкислоты уменьшается при увеличении концентрации окиси серебра.

*Реакция продолжения цепи* при катализированном окислении, так же как и в случае некатализированного окисления, приводит к образованию надкислоты в качестве первичного молекулярного продукта реакции. Участие катализатора в реакции продолжения цепи показано для процессов окисления углеводородов<sup>99</sup>; для альдегидов прямые экспериментальные доказательства участия катализатора в акте продолжения цепи не были получены. Однако 10-кратное увеличение параметра  $k_2/k_6^{1/2}$ , полученное для реакции окисления бензальдегида в присутствии соли Mp по сравнению с некатализированным процессом<sup>100</sup>,

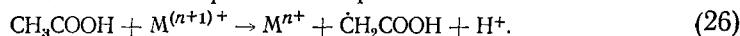
позволяет предположить, что катализатор оказывает влияние и на реакцию продолжения цепи. В<sup>26</sup> высказано предположение, что гетерогенный катализатор  $\text{Ag}_2\text{O}$  принимает участие в реакции продолжения цепи при окислении альдегидов в присутствии непредельных соединений.

Относительно влияния катализаторов на реакции образования молекулярных продуктов окисления в литературе имеется мало сведений. Так, в<sup>57</sup> предполагается, что ацильный радикал  $\text{RCO}^\cdot$  образует комплекс с катализатором, вследствие чего он становится более реакционноспособным в реакции с кислородом, чем в реакции распада на  $\text{R}^\cdot + \text{CO}$ . В результате этого применение катализатора приводит к уменьшению количества  $\text{CO}$  в продуктах реакции. Уменьшение выхода  $\text{CO}_2$  при окислении ацетальдегида наблюдалось в присутствии окиси серебра<sup>101</sup>. Это явление, по-видимому, связано с малой вероятностью распада радикалов, связанных с гетерогенным катализатором, с образованием  $\text{CO}_2$ .

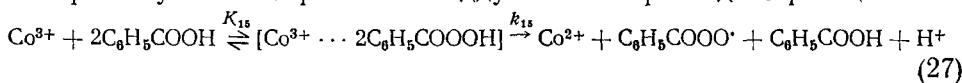
Катализатор не влияет на величину константы равновесия образования аддукта  $K_9$ <sup>58, 60</sup>. Данных о влиянии катализатора на реакцию распада аддукта до карбоновых кислот ( $K_9$ ) в литературе нет. В то же время известно, что ионы металлов переменной валентности способны участвовать в разложении карбоновых кислот. Согласно<sup>102-105</sup>, ионы  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  при температурах 50—100°C реагируют с карбоновыми кислотами по реакции:



Наряду с этой реакцией может протекать и реакция<sup>106-108</sup>



Промежуточное образование аддукта и его распад по реакции



обсуждается в работе (37).

Особенностью действия солей металлов переменной валентности в окислительных процессах является двоякая функция катализатора — ускоряющая при малых концентрациях соли металла в реакционной смеси и ингибирующая при больших концентрациях.

*Реакции обрыва цепи.* В работах<sup>109, 110</sup> впервые было показано, что катализатор может принимать участие в реакциях обрыва цепи. Имеются указания на то, что участие катализатора в реакциях обрыва цепи характерно и для окисления альдегидов. Так, при окислении бензальдегида<sup>84</sup> было установлено, что в присутствии достаточно высоких концентраций катализатора — ацетата кобальта (II) ( $\simeq 10^{-3}$  моль/л) реакция протекает с периодом индукции, величина которого прямо пропорциональна концентрации катализатора и обратно пропорциональна начальной концентрации альдегида. Момент окончания периода индукции совпадает с моментом полного перехода  $\text{Co}(\text{II})$  в  $\text{Co}(\text{III})$ . Авторы объясняют этот факт наличием неспаренного электрона в соединениях  $\text{Co}(\text{II})$ , которые (при больших концентрациях) в значительной степени участвуют в реакции гибели радикалов, тогда как  $\text{Co}(\text{III})$  не имеет неспаренных электронов и не взаимодействует со свободными радикалами.

Согласно<sup>111</sup>, обрыв цепей происходит в результате взаимодействия бензоилперекисного радикала  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\cdot$  с ацетатом  $\text{Co}(\text{II})$  или с его димером. Однако приводимые в<sup>84</sup> сведения, касающиеся ингибирующего действия ионов других металлов, довольно противоречивы и нуж-

даются в дополнительном уточнении. В частности, в<sup>84</sup> говорится, что Cu(II) даже в больших концентрациях не приводит к появлению периода индукции при окислении бензальдегида.

В то же время при окислении углеводородов Cu(II) проявляет сильное ингибирующее действие при концентрациях  $\approx 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л<sup>110</sup>.

Результаты экспериментов по окислению пара-толуилового альдегида в присутствии солей Co<sup>85</sup> описываются в предположении, что обрыв цепи происходит на ацильных радикалах  $RCO^{\cdot}$ . Аналогичным образом<sup>54</sup> при окислении ацетальдегида, катализированном ацетатом Co, установлено наличие обрыва цепи по реакции (10) с образованием диацетила. Образование значительных количеств диацетила (до 10% от образующейся уксусной кислоты) может свидетельствовать о том, что катализатор ускоряет рекомбинацию ацильных радикалов, делая ее конкурентноспособной с реакцией продолжения цепи (5). В то же время реакция (10) в рассматриваемых условиях не является реакцией обрыва цепи в полном смысле слова, поскольку образующийся диацетил сам способен подвергаться дальнейшему окислению по радикальному цепному механизму<sup>112</sup>. Отношение скорости накопления  $CO_2$  к скорости накопления уксусной кислоты при окислении диацетила в присутствии катализатора составляет 0,3<sup>54</sup> и 0,5 для некатализированного окисления<sup>112</sup>. Это свидетельствует о том, что катализатор повышает селективность окисления диацетила в уксусную кислоту.

#### V. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

В работах по изучению процесса жидкофазного окисления альдегидов до сих пор не проводилось систематического исследования влияния растворителя на элементарные стадии процесса. Полученные в отдельных работах результаты носят качественный характер и касаются главным образом влияния растворителя на суммарную скорость окисления.

По существующим в настоящее время представлениям следует различать два типа сольватации реагирующих частиц молекулами среды: неспецифическую и специфическую<sup>113</sup>. Неспецифическая сольватация существует в любом растворе и обусловлена взаимодействием растворенного вещества с полем молекул растворителя. Одним из основных видов неспецифической сольватации является сольватация, обусловленная электростатическим взаимодействием реагирующих частиц со средой. Связь константы скорости реакции ( $k$ ) с диэлектрической постоянной среды ( $\epsilon$ ) описывается уравнением Кирквуда:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right),$$

где  $\mu$  — дипольный момент,  $r$  — эффективный радиус диполя. Индексы A, B и  $\neq$  относятся соответственно к исходным веществам и активированному комплексу.

На основании имеющихся литературных данных<sup>26, 69, 114, 115</sup> для окисления альдегидов может быть построена зависимость эффективных констант скорости окисления от величины  $\epsilon$  в координатах  $\ln k$  от  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ . Получаемые зависимости либо вовсе не являются линейными, либо большое число точек выпадает из линейной зависимости. Эти данные позволяют предположить, что неспецифическая сольватация не является основным фактором, определяющим влияние растворителя на процесс окисления альдегидов.

Специфическая сольватация реагентов молекулами растворителя, как известно, связана с образованием различного типа комплексов между реагирующими частицами и растворителем, например, с образованием водородных связей и  $\pi$ -комплексов. Образование водородной связи между молекулой растворителя и образующейся при окислении альдегида надкислотой может, по-видимому, оказывать как ускоряющее, так и замедляющее действие на распад надкислоты. Соответственно этому изменяется селективность окисления альдегида в надкислоте.

Увеличение выхода акриловой кислоты наблюдалось в процессе окисления акролеина при использовании в качестве растворителей воды<sup>76</sup>, масляной или валериановой кислот<sup>69</sup>. При окислении насыщенных альдегидов  $C_2-C_5$  вода также увеличивает выход карбоновых кислот<sup>116, 64</sup>. Вода увеличивает выход кислоты при окислении изомасляного альдегида только в количествах более 10%, а при содержании воды около 4% она повышает выход надкислоты<sup>64</sup>. В отличие от вышеприведенных данных уксусная кислота снижает выход надкислоты при окислении ацетальдегида<sup>26</sup>. Увеличение выхода надкислот в присутствии соединений, способных к образованию водородной связи, наблюдалось при окислении масляного альдегида в присутствии хлороформа и дихлорэтана<sup>115</sup>, при окислении ацетальдегида в среде воды и уксусной кислоты<sup>117</sup>.

Применение в качестве растворителя бензола, способного к образованию  $\pi$ -комплексов<sup>118</sup>, приводит к получению карбоновых кислот в качестве основного продукта реакции при некатализитическом окислении масляного альдегида<sup>115</sup> и бензальдегида<sup>65</sup>. Однако<sup>119</sup>, бензольная среда способствует увеличению выхода надбензойной кислоты при катализитическом окислении бензальдегида, и надуксусной кислоты при катализитическом окислении ацетальдегида<sup>26</sup>.

Зависимость общей скорости окисления альдегидов от природы растворителя может, по-видимому, быть объяснена влиянием растворителя не только на реакционную способность образующихся ацилперекисных радикалов  $RCOO\cdot$  в реакции продолжения цепи, но и на реакции инициирования цепи, а также на молекулярные реакции (16) и (17).

При окислении ацетальдегида<sup>114</sup> меньшая, чем в ацетоне, скорость реакции в среде карбоновых кислот может быть объяснена образованием водородной связи между ацилперекисным радикалом и растворителем. Скорость окисления бензальдегида в бензole ниже, чем в ацетоне<sup>119</sup>. Это может быть обусловлено как снижением диэлектрической постоянной раствора, так и уменьшением реакционной способности перекисных радикалов в результате «прилипания» к бензолу. Аналогичная картина наблюдалась в<sup>26</sup>, где было найдено, что скорость окисления ацетальдегида в различных растворителях падает в ряду ацетон > бензол > уксусная кислота.

Резкое снижение скорости окисления ацетальдегида по сравнению с другими растворителями наблюдалось в циклогексаноне. Влияние растворителя в этом случае также может быть связано с дезактивацией перекисных радикалов за счет водородной связи, поскольку равновесие кето-енольной таутомерии для циклогексанона значительно сильнее сдвинуто в сторону енола, чем для ацетона<sup>120</sup>. Однако остается неясным, почему в случае циклогексанона уменьшение скорости реакции проявляется значительно сильнее, чем в случае других растворителей, способных к образованию водородных связей. При окислении акролеина было найдено<sup>57</sup>, что максимальная скорость реакции уменьшается в ряду растворителей карбоновые кислоты  $\geq$  ароматические углеводороды > алифатические углеводороды > вода. При окислении альдегидов в

присутствии гомогенных катализаторов замедляющее действие воды может быть связано<sup>37</sup> с тем, что вода способна образовывать акво-комплекс с катализатором, препятствуя тем самым участию катализатора в реакции зарождения цепи.

Совершенно очевидно, что действие растворителей в процессе окисления альдегидов является эффективным и складывается из суммы воздействий на отдельные стадии сложного процесса. Поэтому для выяснения элементарного механизма влияния растворителя необходимы специальные исследования для каждой элементарной стадии процесса.

При окислении ароматических и ненасыщенных альдегидов растворитель может оказывать также специфическое влияние, связанное с особенностями строения окисляемых субстратов. Так, при окислении бензальдегида<sup>68</sup> влияние растворителя на достаточно глубоких стадиях процесса в значительной мере связано с его способностью ускорять образование автоГингиторов цепного окисления, которые могут образовываться при окислении бензальдегида, или, напротив, предотвращать образование этих ингибиторов. При окислении акролеина<sup>57</sup> влияние растворителя во многом обусловлено его воздействием на процесс полимеризации исходного альдегида и образующейся кислоты. В среде неполярных растворителей скорость радикальной полимеризации значительно выше, чем в полярных средах. Образующийся полимер способен дезактивировать катализатор, что приводит к уменьшению скорости процесса.

## VI. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

На жидкофазном окислении альдегидов основано получение различных кислородсодержащих соединений, в том числе процессы, имеющие промышленное значение. Промышленное применение находит главным образом процесс окисления ацетальдегида. В последнее время значительный интерес проявляется к жидкофазному окислению непредельных альдегидов — главным образом акролеина и метилакролеина, а также к совместному (сопряженному) окислению альдегидов и непредельных соединений как методу одновременного получения кислот и окисей олефинов.

*Получение кислот.* Жидкофазное окисление ацетальдегида является одним из важнейших промышленных методов получения уксусной кислоты<sup>121</sup>. Обычно процесс проводят при температуре около 60° С в присутствии ацетата Мп, который является эффективным катализатором получения кислот и при окислении других альдегидов<sup>122, 123</sup>.

Одной из важных проблем химической технологии является разработка эффективного способа прямого окисления метакролеина в метакриловую кислоту в жидкой фазе. Метакриловая кислота в больших количествах необходима для производства полиэфиров, и существующий способ получения ее из ацетона<sup>124</sup> не может удовлетворить быстро растущие потребности промышленности.

В ряде работ были сделаны попытки получения метакриловой кислоты из метакролеина в присутствии гомогенных катализаторов. Однако полученные результаты не отличаются хорошей воспроизводимостью и, по-видимому, не могут рассматриваться как достаточно надежные. Об этом свидетельствует также и тот факт, что получение метакриловой кислоты из метакролеина в промышленности до сих пор не реализовано. Так, метакролеин окисляют кислородом в бензольной среде при температуре 40° С в присутствии катализаторов — ацетатов

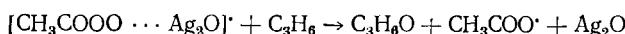
Си и Ni<sup>125</sup>. Селективность образования метакриловой кислоты составляет 99% при конверсии альдегида 60%. Выход метакриловой кислоты не превышал 40%, и образовывалось большое количество полимерных продуктов. Однако авторам<sup>126</sup> не удалось воспроизвести эти результаты. Они предлагают получать метакриловую кислоту окислением метакролеина в щелочной среде в присутствии окиси серебра. Все же, несмотря на высокую селективность образования кислоты, этот способ, требующий применения щелочных растворов, вряд ли сможет найти промышленное применение.

В<sup>127</sup> окисление метакролеина в метакриловую кислоту проводили в присутствии катализаторов — ацетатов и ацетилацетонатов Со и Mp, соединений ванадия. Наилучшие результаты были получены при использовании ацетата Со (т. е. такого же катализатора, как и в работе<sup>125</sup>); выход метакриловой кислоты достигал 80%. Из приведенных данных видно, что в настоящее время не имеется достаточно эффективных специфических катализаторов окисления метакролеина, за исключением классического катализатора жидкофазного окисления — ацетата Со. В связи с этим одним из перспективных путей решения проблемы получения метакриловой кислоты является разработка новых катализических систем на основе гетерогенных катализаторов, которые обладают высокой селективностью и, в отличие от гомогенных катализаторов, не приводят к загрязнению целевого продукта соединениями металлов.

## VII. СОПРЯЖЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ С ДРУГИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

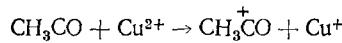
Этот процесс является высокоэффективным способом получения ценных кислородсодержащих продуктов, одним из которых является карбоновая кислота, соответствующая исходному альдегиду. В этом процессе активный кислород ацетилперекисных радикалов и промежуточных продуктов (надкислот) используется для окисления второго компонента сопряженной пары. Этот способ был предложен в 1962 г.<sup>2, 128, 129</sup>, когда было осуществлено одновременное получение окиси пропилена и уксусной кислоты путем сопряженного окисления пропилена и ацетальдегида. Значительное повышение эффективности процесса сопряженного окисления в последующих работах<sup>130, 101</sup> было достигнуто за счет применения гетерогенных катализаторов, в частности окиси серебра. Процесс проводят при температурах 60—100° и давлении воздуха 30—50 атм.

В катализированном процессе целевые продукты образуются с большой скоростью и с высокими выходами: уксусная кислота 1300 кг и окись пропилена 800 кг на 1 т прореагированного ацетальдегида (соответственно 97 и 60 мол. %). Каталитическое действие окиси серебра может быть объяснено участием гетерогенного катализатора в реакции продолжения цепи<sup>26</sup>.

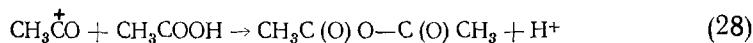


Процесс сопряженного окисления с альдегидами может быть использован для эпоксидирования не только пропилена, но и других непредельных соединений, например, хлористого аллила<sup>131, 132</sup>, а также для введения кислорода в молекулы других классов органических соединений, в том числе и насыщенных. Так, посредством сопряженного окисления с бензальдегидом амины пиперидинового ряда могут быть превращены в соответствующие стабильные иминоксильные радикалы<sup>26</sup>.

Уксусный ангидрид является одним из важных промышленных продуктов окисления ацетальдегида<sup>43, 96</sup>. Наилучшим катализатором для получения уксусного ангидрида при окислении ацетальдегида служит смесь ацетатов меди и кобальта. Это связано с тем, что ионы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  легко реагируют с ацильным радикалом по реакции



Эта реакция конкурирует с реакцией (5) (присоединение кислорода к ацильному радикалу) и приводит в конечном счете к образованию ангидридов:



Основным затруднением при промышленном получении уксусного ангидрида является то, что ангидрид легко гидролизуется. Для предотвращения гидролиза применяют высокие концентрации катализатора, что позволяет работать при малом времени контакта и невысоких температурах (порядка 40° С).

*Получение надкислот.* Надкислоты образуются при окислении альдегидов в акте продолжения цепи. Для снижения их реакционной способности в последующих превращениях и повышения концентрации в смеси получения надкислот проводят при сравнительно низких температурах (0—30° С). Кроме того, во многих работах, главным образом патентных, проводится подбор растворителей и катализаторов. Относительно влияния растворителей данные довольно противоречивы, и можно лишь с большой долей вероятности указать, что одними из лучших растворителей для получения надкислот являются этилацетат и бензол. Число катализаторов, предложенных для этого процесса, очень велико. Так, для получения надуксусной кислоты предлагается применять нитрат<sup>133</sup> и ацетат  $\text{Co}(\text{II})$ <sup>114</sup>, смесь монофенолята  $\text{Fe}$  и 2,4,6-тринитрорезорцина, смесь 2,4,6-тринитрорезорцина и нафтената  $\text{Co}$ , смесь нитратов  $\text{Co}(\text{II})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$  с концентрированной соляной кислотой, смесь кобальтовых и железных солей дикарбоновых кислот с  $\text{pK}_a$  4,6, а также добавки 60%-ной азотной кислоты<sup>134</sup>. В качестве катализатора используются соединения марганца — например, соли  $\text{Mn}$  в присутствии воды<sup>117</sup> или нафтенат  $\text{Mn}$  в смеси с двуокисью селена. При окислении ацетальдегида, катализированном цитратом и нафтенатом железа, надуксусная кислота образуется с селективностью, близкой к 100%. При использовании в качестве катализатора малоновой кислоты окисление ацетальдегида (при 25—30° С) приводит к получению смеси надуксусной кислоты и аддукта надуксусной кислоты с ацетальдегидом (температура 25—30° С). Относительное количество этих продуктов зависит от концентрации катализатора. Применение гетерогенного катализатора  $\text{Ag}_2\text{O}$  позволяет значительно увеличить выход надуксусной кислоты по сравнению с некатализированным процессом<sup>101</sup>.

Для повышения концентраций надкислоты применяют также фотокаталитическое инициирование.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидком фазе. «Наука», М., 1965.
2. Э. А. Блюмберг; П. И. Валов, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 167, 579 (1966).
3. M. Bodenstein, Z. phys. Chem., B—12, 151 (1931).
4. R. Pease, J. Am. Chem. Soc., 55, 2753 (1933).
5. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., ОНТИ, 1934.

6. D. M. Newitt, L. M. Baxt, J. Chem. Soc., 1939, 1073, 1711.
7. Б. В. Айазов, Н. П. Кейер, М. Б. Нейман, ЖФХ, 15, 156, (1941).
8. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 57; 1948, 182.
9. Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Там же, 57, 301 (1947).
10. Т. Е. Павловская, Н. М. Эмануэль, Там же, 58, 1963 (1947).
11. Н. М. Эмануэль, Там же, 59, 1137 (1948).
12. З. К. Майзус, В. М. Чередниченко, Н. М. Эмануэль, Там же, 70, 855 (1950).
13. Б. С. Непорент, Т. Е. Павловская, Н. М. Эмануэль, Н. Г. Ярославский, Там же, 70, 1025 (1950).
14. Н. М. Эмануэль, Сб. Кинетика цепных реакций окисления, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 185.
15. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 26, 425 (1952).
16. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 203, 394 (1973); 212, 150, 406 (1973).
17. J. R. McNesby, C. A. Heller, Chem. Rev., 54, 325 (1954).
18. M. E. Ladhaboy, Chem. Process. Eng., 1, 7 (1968).
19. M. Niclause, Selecta Chim., 57, N 15, 23 (1956).
20. H. L. J. Backstrom, J. Amer. Chem. Soc., 49, 1460 (1927).
21. В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону (Справочник), Изд-во АН СССР, М., 1962.
22. B. Philips, P. S. Starker, J. Org. Chem., 69, 125 (1969).
23. Z. B. Alfassi, D. M. Golden, J. Amer. Chem. Soc., 95, 319 (1973).
24. J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 461 (1966).
25. T. Hara, Y. Ohkatsu, T. Osa, Bull. Soc. Chem. Japan, 47, 156 (1974).
26. С. А. Маслов, Кандид. диссерт., М., ИХФ АН СССР, 1974.
27. H. R. Cooper, H. W. Melville, J. Chem. Soc., 1951, 1984.
28. T. A. Ingles, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A128, 175 (1953).
29. Б. И. Черняк, Л. А. Андрианова, Нефтехимия, 14, 97 (1974).
30. J.-P. Franck, J. Série de Roch, L. Sajus, Bull. Soc. Chim. France, 1969, 1947.
31. А. И. Ключиковский, И. И. Ятчишин, Б. И. Будзан, М. И. Кулеба, Е. Н. Мокрый, Д. К. Толопко, Теория и практика окисления углеводородов, «Наука», М., 1974, стр. 57.
32. E. Boga, F. Marta, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 78, 105 (1973).
33. M. Louy, Compt. rend., 258, 238 (1964).
34. Г. И. Никишин, М. Г. Виноградов, С. П. Веренчиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 892.
35. J. C. Andre, F. Baronnett, M. Niclause, J. Lemaire, J. Chim. Phys. Et phys. Chim. biol., 68, 1177 (1971).
36. M. F. R. Mulcany, J. C. Watt, J. Chem. Soc., 1954, 2971.
37. E. Boga, I. Kiricsi, A. Deer, F. Marta, Acta. Chim. Sci. Hung., 78, 89 (1973).
38. C. H. E. Bawn, J. E. Jolley, Proc. Roy. Soc., A237, 297 (1956).
39. G. E. Zaikov, J. A. Howard, K. U. Ingold, Can. J. Chem., 47, 3017 (1969).
40. G. A. Russell, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2357 (1964).
41. И. И. Ятчишин, Кандид. диссерт., Львовский политехн. институт, 1972.
42. L. Kerk, M. Feld, M. Szwars, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2998 (1961).
43. J. Y. Nedelev, L. Gefort, Tetr. Lett., 1972, 5037.
44. П. И. Валов, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1971.
45. C. Schmidt, A. H. Seton, Can. J. Chem., 41, 1819 (1963).
46. F. W. Ewans, A. H. Seton, Там же, 41, 1826 (1963).
47. S. R. Cohen, J. O. Edwards, J. Phys. Chem., 64, 1586 (1960).
48. С. А. Маслов, Э. А. Блюмберг, Теория и практика окисления углеводорода, «Наука», М., 1974, стр. 113.
49. М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1056.
50. П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 791.
51. L. Bateman, G. Gee, A. L. Morris, W. E. Watson, Disc. Faraday. Soc., 10, 250 (1951).
52. Э. А. Блюмберг, П. И. Валов, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1334.
53. Л. А. Иванова, А. М. Иванов, К. А. Червинский, Нефтехимия, 12, 59 (1972).
54. G. Gut, M. Wirth, Chimia, 22, 425 (1968).
55. Y. Ohkatsu, T. Hara, T. Osa, A. Misono, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1893 (1967).
56. Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, Поверхностноактивные вещества и синтетич. жирозаменители, Тр. конф. по гетерогенному катализу, «Наука», М., 1967, стр. 15.
57. A. Misono, T. Osa, Y. Ohkatsu, M. Takeda, T. Hara, International Oxidation Symposium, v. 1, San Francisco, Stanford Research Institute, 1967, p. 159.
58. C. H. E. Bawn, J. B. Williamson, Trans. Faraday. Soc., 47, 721, 735 (1951).

59. Р. Ф. Васильев, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 387.
60. С. Н. Е. Bowen, Т. Р. Hobin, L. Raphael, Proc. Roy. Soc., 237A, 313 (1956).
61. S. Havel, Sb. Veg. Pr. Vys. S. Chem. Technol. Pardubice, 13, 31 (1966).
62. Г. Д. Любарский, М. Я. Каган, ЖФХ, 6, 551 (1935).
63. С. Н. Е. Bowen, Disc. Faraday Soc., 14, 181 (1953).
64. M. Shingo, I. Takashi, Y. Ryo, H. Tadakiro, M. Kazutoshi, H. Masato, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2051 (1974).
65. C. R. Dick, R. F. Hana, J. Org. Chem., 29, 1218 (1964).
66. А. М. Иванов, Л. А. Иванова, Т. И. Грималовская, Нефтехимия, 14, 628 (1974).
67. H. Junichi, A. Minoru, Y. Noboru, S. Tetsuro, Technol. Repts. Kyushu Univ, 47, 332 (1974).
68. А. В. Каракин, В. А. Никитин, ЖФХ, 27, 1867 (1953).
69. Y. Ohkatsu, M. Takeda, T. Hara, T. Osa, A. Misono, Bull. Chem. Japan., 40, 1413 (1967).
70. О. П. Яблонский, М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 318.
71. E. Späth, M. Pailer, M. Schmid, Ber. 74, 1552 (1941).
72. Р. Ф. Васильев, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1955.
73. B. Philips, F. C. Frostick, P. S. Starker, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5982 (1957).
74. W. E. Parker, L. P. Witnauer, D. Swern, Там же, 80, 323 (1958).
75. C. V. Gurumrthy, J. Appl. Chem. Biotechnol., 23, 775 (1973).
76. А. И. Ключковский, Кандид. диссерт., Львовский политехн. институт, 1969.
77. M. Stockberger, Z. Phys. Chem., 31, 350 (1962).
78. H. L. J. Backstrom, U. Rüner, Acta Chem. Scand., 20, 630 (1966).
79. S. Hirayama, Rev. Phys. Chem. Japan, 42, 49 (1972).
80. M. Berger, I. L. Coldblatt, C. Steel, J. Amer. Chem. Soc., 95, 1717 (1973).
81. J. C. Andre, M. Bouchy, J. Lemaire, M. Niclause, Compt. rend. C272, 1192 (1971).
82. G. Ciamician, P. S. Silber, Ber., 33B, 2911 (1900).
83. E. Boga, I. Kiricsi, A. Deer, F. Marta, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 78, 75 (1973).
84. E. Boga, M. Matok, F. Marta, Disc. Faraday Soc., 1968, 173.
85. Г. Арико, Н. И. Мицкевич, М. Д. Ковальков, Теория и практика окисления углеводородов, «Наука», М., 1974, стр. 147.
86. S. Havel, Sb. Ver. Pr. Vys. Sk. Chem — Technol. Pardubice, 15, 95 (1967).
87. N. M. Emanuel, Z. K. Maius, I. P. Skibida, Angew. Chem., 31, 91 (1969).
88. R. B. Geuntoli, H. S. Habib, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 363 (1974).
89. T. Hara, Y. Ohkatsu, T. Osa, Chem. Lett., 1973, 1953.
90. Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, А. П. Литовка, Изв. высш. учебных заведений, химии и хим. технологии, 16, № 6, 975 (1973).
91. З. К. Майзус, И. П. Скибид, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 40, 322 (1966).
92. Г. М. Булеакова, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1971.
93. Г. И. Никишин, М. Г. Виноградов, С. П. Веренчиков, И. Н. Костюков, Р. В. Кереселидзе, ЖФХ, 8, 539 (1972).
94. М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1195.
95. М. Г. Виноградов, Р. В. Кереселидзе, Г. Г. Гючечиладзе, Г. И. Никишин, Там же, 1969, 322.
96. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, Oxid. and Comb. Rev., 5, 135 (1973).
97. Н. Г. Арико, Н. И. Мицкевич, В. А. Лашкай, Нефтехимия, 12, 370 (1972).
98. Н. Г. Арико, Н. И. Мицкевич, В. А. Лашкай, Там же, 11, 253 (1971).
99. И. П. Скибид, З. К. Майзус, С. К. Иванов, Н. М. Эмануэль, ДАН 167, 1105 (1966).
100. Z. Csuros, I. Geezy, J. Horgos, Acta. Chim. Hung., 29, 99 (1961).
101. С. А. Маслов, Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, ДАН, 210, 895 (1973).
102. A. A. Clifford, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1965, 2796.
103. J. M. Anderson, J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 92, 2450 (1970).
104. S. S. Lande, J. K. Kochi, Там же, 90, 5196 (1968).
105. R. A. Sheldon, J. Kochi, Там же, 90, 6688 (1968).
106. J. B. Bush, H. Finkelbeiner, Там же, 90, 5903 (1968).
107. E. I. Heiba, R. M. Dessau, Там же, 90, 5905 (1968).
108. E. I. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Koehl, Там же, 93, 995 (1971).
109. Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучкина, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 33, 377 (1959).
110. Н. М. Эмануэль, А. Б. Гагарина, Усп. химии, 35, 619 (1966).
111. E. Boga, F. Marta, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 78, 193 (1973).
112. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, ЖФХ, 40, 211 (1966).
113. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», М., 1973.
114. S. Havel. Sb. Veg. Pr. Vys. Sk. Chem.-Technol. Pardubice, 12, 83 (1965).

115. В. Н. Ушакова, Ю. Ф. Колмакова, Нефтехимия, 10, 246 (1970).
116. Франц. пат. 1532460 (1966); С. А., 71, 60730Р.
117. Пат. Канады 734962 (1966); С. А., 65, 10498.
118. Э. А. Блюмберг, А. Д. Малиевский, Н. М. Эмануэль, ДАН 136, 1130 (1961).
119. H. Inoue, Y. Kida, E. Inoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 691 (1968).
120. P. S. Radhakrishnamurti, S. Devi, Indian J. Chem., 11, 768 (1973).
121. G. H. Twigg, Chem. Ing., 1966, 476.
122. G. Hock, M. Kropf, J. Prakt. Chem., 14, 72 (1961).
123. V. Balakrishnan, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and. Develop., 6, 139 (1967).
124. Основы технологии нефтехимического синтеза, Изд-во Гостоптехиздат, М., 1960, стр. 822.
125. J. M. Church, L. Lynn, Ind. Eng. Chem., 42, 768 (1950).
126. М. И. Фарберов, Г. Н. Кошелев, Кинетика и катализ, 6, 666 (1965).
127. W. E. Brill, F. Lister, J. Org. Chemistry, 26, 565 (1961).
128. Э. А. Блюмберг, П. И. Валов, Д. В. Иванюков, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, Авт. свид. СССР № 172296 (1962); Бюлл. изобр., 1965, № 13.
129. Э. А. Блюмберг, П. И. Валов, О. С. Кабанова, Сб. Каталитические реакции, Изд-во «Илим», Алма-Ата, 1966, стр. 518.
130. Э. А. Блюмберг, С. А. Маслов, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, Д. В. Иванюков, В. В. Бойко, Авт. свид. СССР № 334825 (1970); Бюлл. изобр., 1972, № 12, 81.
131. С. А. Маслов, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Э. Г. Розанцев, А. Б. Шапиро, Г. И. Канаев, Авт. свид. СССР № 429055 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 9, стр. 12.
132. С. А. Маслов, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2188.
133. K. Tanaka, T. Kobayashi, G. Inoue, Kog. Kag. Zassh, 73, 938 (1970).
134. Японск. пат. 7032247, С. А., 74, 53056 Г.

Ин-т химической физики  
АН СССР, Москва