

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1978 г.

ТОМ XLVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124

## ПРОБЛЕМЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

*Н. М. Эмануэль*

В обзоре обсуждаются проблемы селективности химических процессов разных классов. Даны математические выражения для селективности реакций простых типов и для радикально-цепных процессов, показана связь селективности с кинетическими параметрами реакции. Рассмотрены факторы управления селективностью путем влияния на механизм и кинетику процесса химических и физических факторов (катализирующих, инициирующих и комплексообразующих добавок, путем проведения реакций при низких температурах, воздействия лазерного излучения, магнитных и электрических полей и т. д.).

На конкретных примерах реакций окисления, полимеризации, крекинга и галогенирования органических веществ рассматриваются данные об их селективности и способах ее повышения.

Библиография — 102 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1329
II. Селективность, конверсия, выход реакции . . . . .	1330
III. Селективность реакций простых типов . . . . .	1331
IV. Кинетический анализ общей схемы радикально-цепной реакции и селективность . . . . .	1336
V. Факторы управления селективностью . . . . .	1342
VI. Реакции жидкофазного окисления . . . . .	1344
VII. Процессы радикальной полимеризации . . . . .	1367
VIII. Радикальные процессы крекинга углеводородов . . . . .	1382
IX. Галогенирование углеводородов . . . . .	1385

## I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема эффективного использования природного сырья имеет главное значение в химии нашего времени. Высокие селективность и скорость химической реакции при малых затратах энергии, в аппаратуре минимальных размеров, стали основными критериями перспективности химического процесса с точки зрения практики. Решение задач оптимизации процесса предусматривает знание кинетических параметров и механизма химической реакции, т. е. химической кинетики. Таким образом, химическая кинетика становится научной основой химической технологии.

Настоящая статья посвящена проблеме селективности простых и сложных, включающих большое число элементарных стадий, химических реакций и рассмотрению физико-химических и кинетических факторов, определяющих селективность.

## II. СЕЛЕКТИВНОСТЬ, КОНВЕРСИЯ, ВЫХОД РЕАКЦИИ

Часто применяемое понятие «количественный выход» продукта реакции соответствует представлению о высокой селективности процесса. Однако количественное определение термина «селективность» должно быть более строгим, особенно в связи с тем, что в литературе встречаются различные его определения.

Для реакции



интегральная селективность  $S_P$  (по продукту P) определяется отношением

$$S_P(t) = \frac{f \Delta P}{\Delta A} = \varphi_P / C_A = \frac{f \int_0^t w_P dt}{\int_0^t |w_A| dt}, \quad (1)$$

где  $\Delta P$  — количество (при постоянном объеме — концентрация) образовавшегося продукта P;  $w_p$  — скорость его накопления;  $\Delta A$  — количество израсходованного исходного вещества A, для которого определяется селективность;  $|w_A|$  — абсолютное значение скорости расходования A;  $f$  — нормирующий множитель, связанный со стехиометрическими коэффициентами химического уравнения,  $\varphi_P = f \Delta P / A_0 = \int_0^t dP / A_0$  — выход продукта P ( $A_0$  — начальное количество вещества A);  $C_A = \Delta A / A_0$  — степень конверсии вещества A; вид функций  $w(t)$  определяется конкретным механизмом реакции.

Таким образом, селективность характеризует собой долю исходного вещества, превращенного в некоторый продукт P. Селективность является функцией времени, а следовательно, и глубины реакции, констант скоростей элементарных процессов и концентраций веществ, участвующих в химическом превращении.

Связь между  $S$  и  $C$ , т. е. между селективностью и степенью конверсии, может быть записана в форме:

$$S(C) = \frac{f}{C_A} \int_0^{A_0} \frac{dP}{A_0} = - \frac{1}{C_A} \int_0^{C_A} \frac{f dP}{dA} dC_A = \frac{1}{C_A} \int_0^{C_A} \sigma dC_A, \quad (2)$$

так как  $dC_A = -dA/A_0$  и при  $A = A_0$  величина  $C_A = 0$ , а при  $A = A_0 - \Delta A$  конверсия равна  $C_A$ .

Величина

$$\sigma = - \frac{f dP}{dA} = - \frac{f dP/dt}{dA/dt} = - \frac{f w_P}{w_A} \quad (2a)$$

называется дифференциальной селективностью. Применительно к реакциям в проточных системах величиной  $\sigma$  можно пользоваться в качестве самостоятельного критерия селективности. Для реактора идеального смешения соотношение (2а) сводится к формуле, аналогичной (1). В проточной системе в стационарном режиме при постоянном объеме реагирующей смеси выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} w_P &= v_P [P]_{ct}, \\ w_A &= v_0 [A]_0 - v_A [A]_{ct}, \end{aligned}$$

где  $v_0$ ,  $v_A$ ,  $v_P$  — удельные скорости подачи и отбора А и отбора продукта Р соответственно. При этом

$$\sigma = \frac{fw_P}{|w_A|} = \frac{fv_P [P]_{ct}}{|v_0 [A]_0 - v_A [A]_{ct}|} \quad (3)$$

при  $v_0 = v_A = v_P$  действительно находим

$$\sigma = f [P]_{ct}/([A]_0 - [A]_{ct}) = f [P]_{ct}/(\Delta [A])_{ct},$$

т. е. в стационарном режиме дифференциальная селективность совпадает с интегральной.

В замкнутых системах  $\sigma$  неадекватно характеризует селективность и может, в частности, принимать отрицательные значения.

В некоторых случаях (гетерогенно-катализитические процессы) используется интегральный критерий селективности в форме:

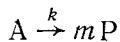
$$S' = \Delta P_i / \sum_{j \neq i} \Delta P_j = \int_0^t w_{P_i} dt / \int_0^t \sum_{j \neq i} w_{P_j} dt, \quad (1a)$$

где  $\Delta P_i$  — количество (концентрация) продукта  $P_i$ ;  $\sum_{j \neq i} \Delta P_j$  — суммарное количество всех продуктов реакции за исключением  $P_i$ .

### III. СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИЙ ПРОСТЫХ ТИПОВ

В химической кинетике все многообразие химических превращений сводится к ограниченному числу кинетических типов: реакции простых порядков, простые последовательные, параллельные, обратимые, автокаталитические и цепные процессы. Зачастую сложные цепные реакции описываются простыми кинетическими законами, поэтому проблема селективности рассматривается прежде всего применительно к совокупности одновременно протекающих реакций первого порядка.

#### 1. Реакция типа



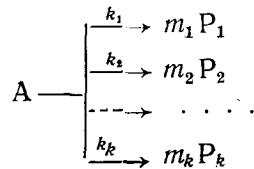
В этом случае

$$-d[A]/dt = fd[P]/dt,$$

т. е.  $|w_A| = fw_P$ , где  $f = 1/m$ , и, согласно формулам (1) и (2), имеем  $S(t) = 1$  и  $S(C) = 1$ .

Таким образом, селективность простых химических реакций, протекающих в одну стадию и ведущих к образованию только одного целевого продукта, всегда равна единице на протяжении всего процесса химического превращения (рис. 1).

## 2. Параллельные реакции:



Для скорости расходования исходного вещества А имеем:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \sum_i k_i [A],$$

для скорости накопления  $P_j$ ,  $\frac{d[P_j]}{dt} = m_j k_j [A]$ .

Следовательно,

$$S_{P_j}(t) = S_{P_j}(C) = f_j k_j / \sum_i k_i = \text{const},$$

где  $f_j = 1/m_j$ . Видно, что в случае параллельных реакций первого порядка селективности  $S(C)$  и  $S(t)$  также не зависят ни от времени, ни от глубины процесса (являются постоянными на протяжении всей реакции), и определяются стехиометрией реакции и константами скорости отдельных стадий.

В случае, если хотя бы одна из параллельных стадий ( $l$ ) имеет порядок по исходному веществу  $n$ , отличный от единицы ( $n \neq 1$ ), то

$$-\frac{d[A]}{dt} = \sum_{i \neq l} k_i [A] + n k_l [A]^n,$$

$$\frac{d[P_j]}{dt} = m_j k_j [A], \quad \frac{d[P_l]}{dt} = m_l k_l [A]^n;$$

$$S_j(t) = \frac{f_j \int_0^t k_j [A] dt}{\int_0^t \left( \sum_{i \neq l} k_i [A] + n k_l [A]^n \right) dt} \quad (\text{при } j \neq l),$$

$$S_l(t) = \frac{f_l \int_0^t k_l [A]^n dt}{\int_0^t \left( \sum_{i \neq l} k_i [A] + n k_l [A]^n \right) dt},$$

где  $f_j = 1/m_j$ ;  $f_l = n/m_l$ .

Эти уравнения хотя и могут быть проинтегрированы, но приводят к сложным формулам, поэтому значительно удобнее вычислять функцию  $S_j(C)$ . Необходимые для этих расчетов выражения для дифференциальной селективности записываются следующим образом:

$$\sigma_{j(l \neq l)} = \frac{f_j k_j}{\sum_{i \neq l} k_i + n k_l [A]^{n-1}} = \frac{f_j k_j}{\sum_{i \neq l} k_i + n k_l [A]_0^{n-1} (1-C)^{n-1}} \quad (4)$$

для всех продуктов, образующихся в реакциях первого порядка;

$$\sigma_l = \frac{f_l k_l}{\sum_{i \neq l} k_i [A]^{1-n} + n k_l} = \frac{f_l k_l}{\sum_{i \neq l} k_i [A]_0^{1-n} (1-C)^{1-n} + n k_l} \quad (5)$$

для продукта, образующегося в реакции  $n$ -го порядка.

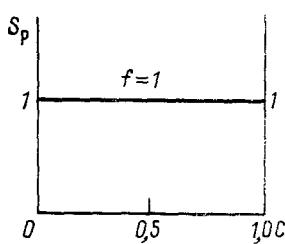


Рис. 1

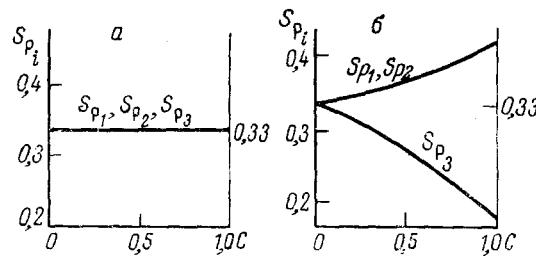


Рис. 2

Рис. 1. Селективность простой необратимой реакции

Рис. 2. Селективность параллельных реакций:  $a$  — три реакции первого порядка ( $k_1 = k_2 = k_3$ );  $\delta$  — две параллельные реакции первого порядка и одна — второго ( $k_1 = k_2 = k_3 [A]_0$ )

Из (4) и (5) видно, что по мере расходования исходного вещества А дифференциальная селективность процесса по любому продукту изменяется монотонно. При  $n > 1$  величина  $\sigma_j (j \neq l)$  монотонно растет с глубиной процесса, а  $\sigma_l$  — монотонно уменьшается; при  $n < 1$ , наоборот,  $\sigma_j$  уменьшается, а  $\sigma_l$  растет. Из (2) следует, что при монотонном изменении дифференциальной селективности  $\sigma$  симбатно с ней изменяется и интегральная селективность  $S$ . Соответственно при  $n > 1$  с ростом степени конверсии растет  $S_j$ , а  $S_l$  уменьшается, а при  $n < 1$ , наоборот,  $S_j$  уменьшается, а растет  $S_l$  (рис. 2). Для целочисленных значений  $n$  выражения для интегральных селективностей могут быть получены в квадратурах. Например, для  $n = 2, m_j = 1$

$$S_j = \frac{k_j}{2k_l [A]_0 C} \ln \left( 1 - \frac{k_l [A]_0 C}{\sum_{i \neq l} k_i + 2k_l [A]_0} \right);$$

$$S_l = 2 \left\{ 1 + \frac{\sum_{i \neq l} k_i}{2k_l [A]_0 C} \ln \left( 1 - \frac{2k_l [A]_0 C}{\sum_{i \neq l} k_i + 2k_l [A]_0} \right) \right\}.$$

3. Последовательность реакций первого порядка:



Система дифференциальных уравнений для этой реакции имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} -d[A]/dt &= k_1 [A], \\ d[\pi_1]/dt &= m_1 k_1 [A] - k_2 [\pi_1], \\ &\dots \\ d[\pi_{k-1}]/dt &= m_{k-1} k_{k-1} [\pi_{k-2}] - k_k [\pi_{k-1}], \\ d[P]/dt &= m_k k_k [\pi_{k-1}]. \end{aligned} \right\} \quad (6a)$$

Соответственно дифференциальные селективности равны:

где  $f_k = 1 / \prod_{i=1}^k m_i$ .

Интегрируя систему (6), можно получить выражение для интегральной селективности  $S(C)$  для любого продукта. Селективность по  $\pi_1$

$$S_{\pi_1}(C) = m_1 \frac{(1-C)^{k_2/k_1} - (1-C)}{(1-k_2/k_1)C} \quad (7)$$

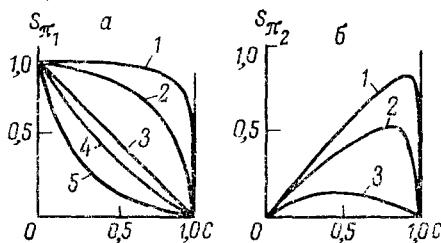


Рис. 3. Селективность образования продуктов в последовательной реакции первого порядка  $A \rightarrow \pi_1 \rightarrow \pi_2 \rightarrow P$ : *a* — для первого промежуточного продукта при различных отношениях констант  $k_2/k_1$ : 1 — 0,1; 2 — 0,5; 3 — 2; 4 — 3; 5 — 10; *b* — для второго промежуточного продукта при  $k_2/k_1 = 2$  и различных отношениях  $k_3/k_1$ : 1 — 0,1; 2 — 0,5; 3 — 10

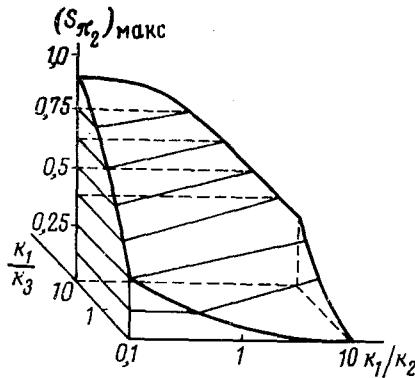


Рис. 4. Селективность по второму промежуточному продукту в последовательных реакциях первого порядка в зависимости от соотношения констант скорости отдельных стадий

падает от 1 до 0 с ростом степени конверсии (рис. 3). При  $k_2/k_1 < 2$  вплоть до больших глубин превращения  $S_{n_1}(C)$  меняется относительно слабо (график функции  $S_{n_1}(C)$  имеет выпуклость). При  $k_2/k_1 > 2$   $S_{n_1}(C)$  резко уменьшается при малых  $C$  (функция  $S_{n_1}(C)$  — вогнута).

Для селективности по  $\pi_2$  имеем:

$$S_{\pi_2}(C) = \frac{m_1 m_2 k_1 k_2}{(k_2 - k_3)} \cdot \frac{1}{C} \left\{ \frac{(1-C)^{k_2/k_1}}{k_2 - k_1} - \frac{(1-C)^{k_3/k_1}}{k_3 - k_1} + \frac{(1-C)(k_2 - k_3)}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} \right\}.$$

При  $t \rightarrow 0$  и  $t \rightarrow \infty$  функция  $S_{\pi_2}(C) \rightarrow 0$ , и, следовательно, максимальная селективность по  $\pi_2$  достигается при некоторой оптимальной глубине превращения исходного вещества (рис. 3).

Для всех последующих промежуточных продуктов значение  $S$  также будет проходить через максимум, однако формулы для селективно-

сти становятся более громоздкими. Естественно, что селективность процесса по любому продукту тем выше, чем меньше скорость его расходования. Это наглядно видно из формул (6): чем меньше константа  $k_k$ , тем большее величина  $\sigma_{\pi_{k-1}}$ , а следовательно, и  $S_{\pi_{k-1}}(C)$ .

Высокая селективность для промежуточного продукта может быть получена, если константа скорости его расходования существенно меньше константы скорости его образования. На рис. 4 показано, как изменяется максимальная селективность процесса по второму промежуточному продукту ( $S_{\pi_2}$ )<sub>max</sub> при разных соотношениях констант скорости  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ . Видно, что наибольшая селективность достигается при  $k_1 \gg k_3 \ll k_2$ . Для конечного продукта

$$S_p(C) = 1 - \sum_{i=1}^{k-1} S_{\pi_i}$$

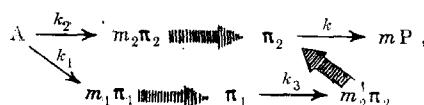
монотонно растет с ростом  $C$ .

Для того, чтобы перейти к функции  $S(t)$ , достаточно воспользоваться временной зависимостью степени конверсии, т. е. уравнением кинетической кривой. Для случая, когда расходование исходного вещества идет по закону первого порядка, связь  $C$  с  $t$  имеет вид:

$$C = (1 - e^{-k_1 t}).$$

#### 4. Последовательно-параллельные реакции.

Селективность образования любого продукта сложной последовательно-параллельной реакции определяется стабильностью продуктов реакции и вероятностью протекания реакции по разным параллельным путям. Например, в сложной последовательно-параллельной реакции



дифференциальная селективность процесса  $\sigma_1$  по первому продукту  $\pi_1$  определяется фактором параллельности превращения А в этот продукт  $\alpha_{(A \rightarrow \pi_1)} = k_1 / (k_2 + k_1)$  и фактором нестабильности продукта  $\pi_1$ , равным  $\beta_1 = k_3 [\pi_1] / k_1 [A]$ , и записывается в виде:

$$\sigma_1 = \alpha (1 - \beta_1) = \alpha \gamma_1. \quad (8a)$$

Величина  $\gamma_1 = 1 - \beta_1$  характеризует накопление  $\pi_1$  и может быть названа фактором накопления.

Второй продукт образуется двумя путями — непосредственно из А и из первого промежуточного продукта  $\pi_1$ . Поэтому селективность образования  $\pi_2$  определяется суммой селективностей его образования по обоим путям. Селективность образования  $\pi_2$  непосредственно из А определяется по формуле, аналогичной (8a):

$$\sigma_2 (A \rightarrow \pi_2) = (1 - \alpha) \gamma_2 = (1 - \alpha) (1 - \beta_2),$$

где

$$\beta_2 = k [\pi_2] / (k_2 [A] + k_3 [\pi_1])$$

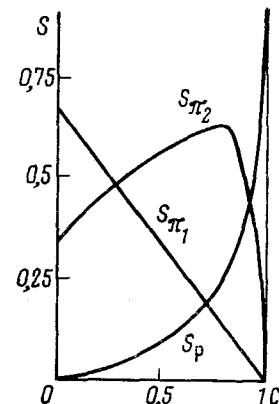


Рис. 5. Селективность в последовательно-параллельных реакциях. Расчет проведен при  $k_1 = 2k_2$ ,  $k = 1,5k_2$ ,  $k_3 = 6k_2$

Селективность образования  $\pi_2$  по второму пути, т. е. из  $\pi_1$ , определяется произведением фактора параллельности образования  $\pi_1$  из А (a), фактора нестабильности  $\pi_1(\beta_1)$  и фактора накопления  $\pi_2(\gamma_2)$ :

$$\sigma_2(\pi_1 \rightarrow \pi_2) = a\beta_1(1 - \beta_2) = a\beta_1\gamma_2;$$

т. е.

(8б)

$$\sigma_2 = \gamma_2(1 - a + a\beta_1).$$

Если селективность по  $\pi_2$  пропорциональна фактору накопления  $\pi_2$ , то селективность по продукту Р пропорциональна фактору нестабильности  $\pi_2$  и равна

$$\sigma = \beta_2(1 - a + a\beta_1). \quad (8в)$$

Уравнения (8а), (8б) и (8в) образуют систему дифференциальных уравнений, подставляя решение которой в (2), получаем выражения для интегральной селективности по всем продуктам.

Интегральная селективность по  $\pi_1$  описывается формулой, аналогичной (7):

$$S_{\pi_1}(C) = a \frac{(1 - C)^{k_3/(k_1 - k_2)} - (1 - C)}{(1 - k_3/(k_1 + k_2)) C} \quad (9)$$

и уменьшается от 1 до 0 по мере увеличения степени конверсии, так же как и для продукта  $\pi_1$  последовательной реакции (рис. 5). Селективность по продукту  $\pi_2$  меняется в соответствии с уравнением

$$S_{\pi_2}(C) = m_2 \frac{k_1}{C} \left\{ \frac{[k_2/k_1 + k_3/(k_3 - k_2 - k_1)](1 - C)}{k_1 + k_2 - k} + \right. \\ \left. + \frac{k_3}{(k_3 - k_2 - k_1)(k_3 - k)} (1 - C)^{k_3/(k_1 + k_2)} + \frac{[k_2/k_1 + k_3/(k_3 - k)]}{k - k_2 - k_1} (1 - C)^{k/(k_1 + k_2)} \right\}.$$

Значение  $S_{\pi_2}(C)$  может проходить через максимум при  $k_2/k_1 < k_3/k$  (рис. 5). В этих условиях продукт  $\pi_2$  образуется преимущественно за счет превращения  $\pi_1$ , т. е. по существу является вторым промежуточным продуктом в последовательности превращений.

Селективность для конечного продукта Р в такой схеме, так же как и в любой другой последовательной реакции, монотонно возрастает с увеличением степени конверсии. В этом случае связь степени конверсии со временем

$$C = (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

позволяет перейти от зависимости  $S(C)$  ко временной зависимости селективности образования продуктов  $S(t)$ .

Аналогичным способом могут быть получены выражения для селективности образования продуктов в химическом процессе любой сложности.

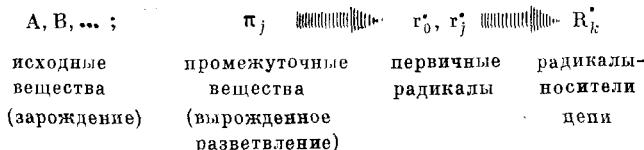
#### IV. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБЩЕЙ СХЕМЫ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ

Кинетическая схема цепного процесса включает элементарные акты трех типов: 1) образование активных центров, ведущих цепь, 2) продолжение цепи (акты цепного превращения вещества, цепного взаимопревращения активных центров, ведущих цепь), и 3) обрывы цепи (гибель активных центров)<sup>1-3</sup>. Если цепи достаточно длинны, то обрывы цепи практически не оказывают влияния на состав продуктов реакции. Про-

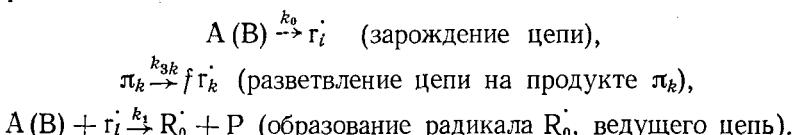
дукты, образующиеся в ходе процесса, могут взаимодействовать с любыми активными центрами системы, давая вторичные активные частицы, как правило, отличающиеся по реакционной способности от первичных. Таким образом, существенное значение приобретает взаимодействие цепей.

Общая схема радикально-цепного процесса с учетом взаимодействия цепей (схема (A)) может быть представлена в следующем виде (см. также рис. 6).

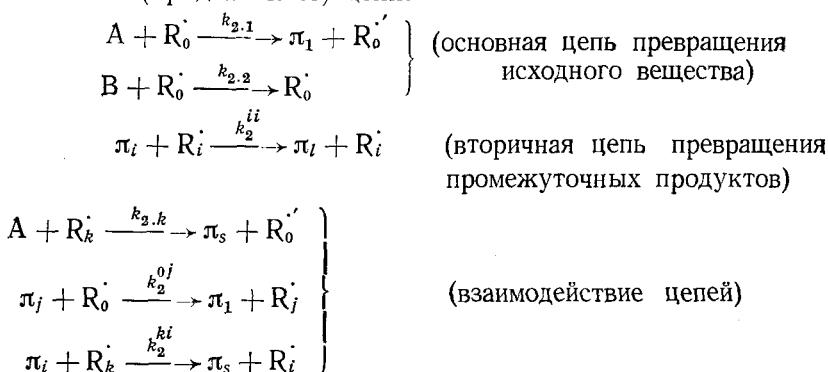
Источники свободных радикалов:



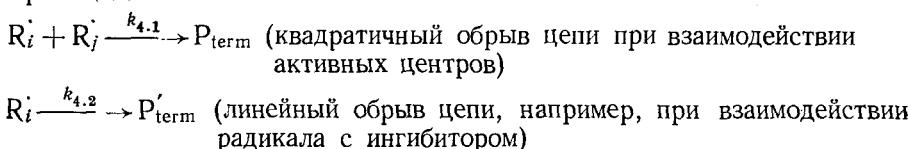
Образование цепи:



Развитие (продолжение) цепи:



Обрыв цепи:



В такой форме записи общая схема цепной реакции имеет четкую структуру. Эта структура подчеркивает наличие в системе многих источников свободных радикалов, выделяет звенья основной и вторичной цепей, акты взаимодействия между цепями, содержит традиционные типы элементарных стадий, таких как развивление и обрыв цепи\*.

При рассмотрении закономерностей протекания цепного процесса используются такие основные понятия, как длина цепи  $v$  и скорость обра-

\* В дальнейшем тексте статьи принята следующая нумерация констант скорости отдельных элементарных актов:  $k_0$  — константа скорости зарождения цепи;  $k_{2,i}$  — константа скорости  $i$ -той реакции продолжения цепи расходования исходного вещества;  $k_{3,i}$  — константа скорости  $i$ -той реакции развивления цепи;  $k_{4,i}$  — константа скорости  $i$ -той реакции обрыва цепи. Константы  $k_2^{ij}$  относятся ко вторичным цепям превращения; первый индекс относится к реагирующему радикалу, второй — к веществу.

зования радикалов на стадии зарождения и разветвления цепи  $w_i$ . Длина цепи расходования исходного вещества A ( $v_{-}^{(A)}$ ) или расходования любого продукта  $\pi_j$  ( $v_{-}^{(\pi_j)}$ ) равна отношению скоростей взаимодействия A или  $\pi_j$  со свободными радикалами к скорости гибели свободных радикалов  $w_{term}$ . Поскольку в цепных процессах  $w_{term}$  обычно равна  $w_i$ , то для длии цепей расходования имеем:

$$v_{-}^{(A)} = \left( \sum_i k_{2,i} [R_i] \right) [A]/w_i,$$

$$v_{-}^{(\pi_j)} = \left( \sum_i k_2^{ij} [R_i] \right) [\pi_j]/w_i, \quad (10)$$

где  $k_{2,i}$  и  $k_2^{ij}$  — константы скорости взаимодействия радикалов с A и  $\pi_j$ . Если промежуточный продукт реакции  $\pi_k$  образуется при взаимодействии активного центра  $R_i^{\cdot}$  с любым веществом, участвующим в процессе, то длина цепи образования  $\pi_k$  пропорциональна концентрации  $R_i^{\cdot}$  и определяется соотношением

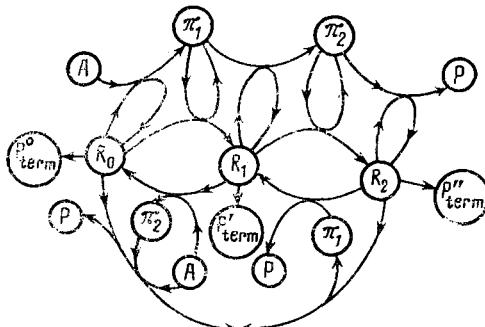


Рис. 6. Маршрут последовательной радикально-цепной реакции

$v_+ < v_-$  — падает). Соотношение скоростей образования и расходования участвующих в процессе веществ определяется относительными концентрациями активных центров в системе. При достаточно длинных цепях стационарная концентрация радикалов устанавливается в результате их превращения друг в друга при взаимодействии между цепями. Скорость образования данного радикала в цепи равна скорости его цепного превращения.

$$\left( \sum_i k_2^{ij} [R_i] \right) [\pi_j] = \left( \sum_i k_2^{ki} [\pi_i] + k_{2,k} [A] \right) [R_k] \quad (12)$$

где  $\pi_j$  — вещество, из которого при взаимодействии с активным центром  $R_i^{\cdot}$  образуется активный центр  $R_k^{\cdot}$ .

Уравнения (12) составляют систему алгебраических линейных однородных уравнений; их число равно числу сортов радикалов, принимающих участие в процессе. Ранг матрицы из коэффициентов этой системы уравнений на единицу меньше числа уравнений. Поэтому из системы уравнений (12) может быть определена относительная концентрация любого активного центра:

$$[R_i] = \frac{D_{ij}}{D_i} [R_i], \quad (13)$$

где  $D_i$  — определитель, соответствующий матрице коэффициентов уравнений (13), из которой вычеркнута  $i$ -тая строка и  $i$ -тый столбец;  $D_{ij}$  —

аналогичный  $D_i$  определитель, полученный из исходной матрицы путем перестановки столбцов  $i$  и  $j$ .

Подставляя (13) в (10) и (11), а затем в (2), находим выражение для зависимости селективности процесса от степени конверсии исходного вещества для случая чисто цепного процесса при несущественной доле молекулярных процессов:

$$S_{\pi_j} = \frac{1}{C} \int_0^C \frac{\sum_i (k_2^{ki} [\pi_i] D_{0k} - k_2^{kj} D_{0l} [\pi_l]) dC}{D_0 \sum_i k_2^{0i} [\pi_i]} . \quad (14)$$

Из выражения (14) для селективности образования любого вещества в произвольном цепном процессе можно сделать следующие выводы.

1. Селективность не зависит от абсолютной концентрации активных центров в системе, т. е. от скорости их образования (в подынтегральное выражение не входит абсолютная концентрация активных центров).

2. Поскольку селективность не зависит от абсолютной концентрации активных центров, то факторы, изменяющие скорость цепного процесса путем изменения абсолютной концентрации активных частиц (действие инициаторов, слабых ингибиторов), на селективность процесса влияния не оказывают.

3. Для распространенного случая, когда реакционная способность радикала в реакции с молекулами не зависит от природы радикала и константа скорости этой реакции определяется только свойствами молекул, отношение

$$k_2^{ij}/k_2^{ik} = \varphi_{jk} = \text{const} \text{ для данных } j \text{ и } k.$$

Селективность такого цепного процесса определяется так же, как и селективность нецепного процесса, идущего по тому же маршруту без участия активных центров. При этом в нецепном процессе отношения констант скорости превращения веществ друг в друга  $\varphi_{jk}$  равны отношениям констант скорости взаимодействия этих веществ с активными центрами в цепном процессе.

Селективность цепного процесса  $S_{P_{\text{term}}}$  по продукту  $P_{\text{term}}$ , образующемуся в актах инициирования или обрыва цепи, является функцией длины цепи расходования исходного вещества.

$$S_{P_{\text{term}}} = \frac{n}{C} \int_0^C \frac{dC}{v^{(A)} + m} , \quad (15)$$

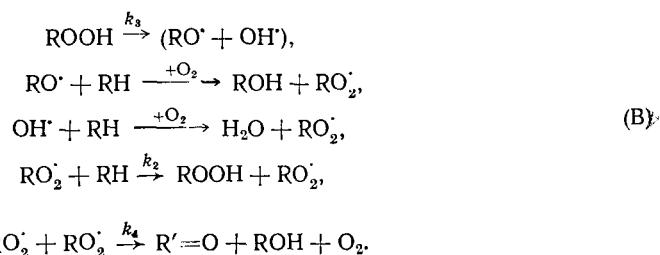
где  $n$  — число молекул  $P_{\text{term}}$ , образующихся в одном акте обрыва цепи, а  $m$  — число молекул исходного вещества, расходующихся при инициировании и обрыве одной цепи. Наибольшая селективность по продуктам обрыва достигается при минимальных длинах цепей ( $v^{(A)} = 1$ ). При нелинейном обрыве цепи величина  $v^{(A)}$  является функцией скорости инициирования, и селективность процесса в данном случае зависит от скорости инициирования.

Абсолютная величина селективности образования  $P_{\text{term}}$  в процессе с длинными цепями невелика, так как дифференциальная селективность, стоящая под знаком интеграла в (15), обратно пропорциональна длине цепи. На глубоких стадиях превращения длина цепи расходования исходного вещества уменьшается за счет уменьшения его концентрации. При этом подынтегральное выражение в (15) растет, и соответственно

растет селективность процесса по продукту  $P_{term}$ . При малых длинах цепи скорость инициирования начинает сказываться и на селективности процесса по продуктам, образующимся в реакции продолжения цепи.

Рассмотренный выше случай относится к процессам, когда образование и расходование всех исходных веществ и продуктов реакции происходит только при участии свободных радикалов (т. е. цепным путем). При наличии молекулярных путей превращения или при коротких цепях закономерности изменения  $S(C)$  и  $S(t)$  несколько изменяются, в частности появляется зависимость селективности процесса от  $v$  и  $w_i$ . Количественный расчет селективности цепного процесса, в ходе которого длина цепи становится малой, даже в простейших случаях связан с решением нелинейных дифференциально-интегральных уравнений.

В качестве примера такого процесса рассмотрим цепной вырожденно-разветвленный процесс окисления, в котором углеводород расходуется по одному направлению:



Применяя принцип квазистационарности процесса по концентрациям радикалов  $RO_2^\cdot$ ,  $OH^\cdot$ ,  $RO^\cdot$ , получаем систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процесса:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[ROOH]}{dt} &= k_2 [RO_2^\cdot] [RH] - k_3 [ROOH], \\
 \frac{d[RH]}{dt} &= k_2 [RO_2^\cdot] [RH] - fk_3 [ROOH], \\
 [RO_2^\cdot] &= (fk_3 [ROOH]/k_4)^{1/2},
 \end{aligned}$$

( $f$  — вероятность выхода радикалов в объем в акте распада гидроперекиси), и соответственно уравнение, связывающее концентрацию гидроперекиси и углеводорода:

$$\frac{d[ROOH]}{d[RH]} = \frac{v - 1/f}{v + 1}, \tag{16}$$

где

$$v = \frac{k_2 [RH]}{(fk_3 k_4 [ROOH])^{1/2}}.$$

С помощью уравнения (16) может быть рассчитана концентрация гидроперекиси при любых концентрациях  $RH$  и определена селективность процесса при разных степенях конверсии. Наивысшая селективность в таком процессе достигается при  $1 \ll v \gg 1/f$ . На рис. 7 приведены результаты численного расчета  $S_{ROOH}$  при разных значениях параметра  $k_2[RH]_0/(k_3 k_4)^{1/2}$  ( $f = 1$ ).

Гидроперекись в этом процессе является первым промежуточным продуктом и так же, как в обычной последовательной реакции, селективность ее образования монотонно падает с ростом степени конверсии исходного вещества. Однако в отличие от нецепного процесса, падение селективности связано не с расходованием гидроперекиси, а с уменьшением длины цепи ее образования, вызванным ростом концентрации гидроперекиси.

и соответственно увеличением скорости инициирования. В связи с этим и форма функции  $S_{\text{ROOH}}(C)$  зависит не от константы скорости распада гидроперекиси, а от параметра, определяющего длину цепи окисления ( $k_2[\text{RH}]_0/(k_3 k_4)^{1/2}$ ), и от вероятности выхода радикалов в объем в акте распада гидроперекиси ( $f$ ). По этой же причине наиболее значительное изменение селективности при любых значениях параметров происходит в начале процесса, при малых степенях конверсии RH, когда концентрация гидроперекиси и скорость инициирования изменяются наиболее сильно.

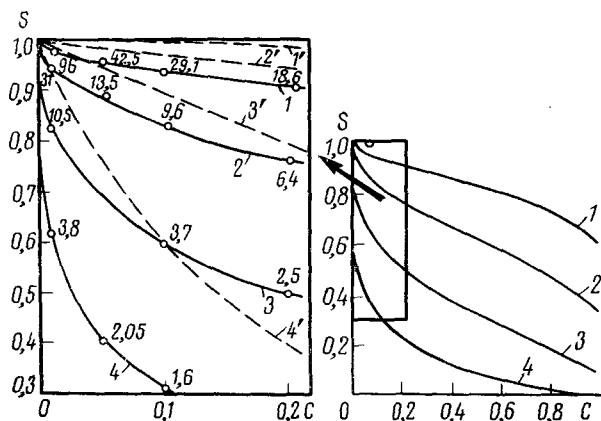


Рис. 7. Селективность образования гидроперекиси в цепном вырожденно-разветвленном процессе в зависимости от степени конверсии окисляемого углеводорода при  $f=1$  и при разных значениях параметра  $k_2[\text{RH}]_0/(k_3 k_4)^{1/2}$ : 1 — 10; 2 — 3,16; 3 — 1; 4 — 0,316; цифры около расчетных точек означают длины цепи в этих условиях; 1', 2', 3', 4' — селективности образования первого промежуточного продукта в простой последовательной реакции при соотношениях констант  $k_2/k_1 = 0,1; 0,5; 2;$   
10 соответственно

На рис. 7 приведено изменение селективности рассмотренного выше цепного процесса и нецепной последовательной реакции (с той же последовательностью образования продуктов) при малых степенях конверсии. В последовательной реакции при малых константах скорости расходования первого промежуточного продукта ( $k_2/k_1 < 2$ ) селективность процесса при малых степенях конверсии изменяется мало и функция  $S_{\text{P}_i}(C)$  выпуклая (см. рис. 3). В цепном процессе при небольших степенях конверсии функция  $S_{\text{ROOH}}(C)$  всегда вогнута, т. е. значение  $S_{\text{ROOH}}(C)$  резко меняется при малых  $C$ . Такая форма зависимости обусловлена уменьшением длины цепи образования гидроперекиси за счет увеличения скорости образования активных центров.

Таким образом, кинетический анализ схемы радикально-цепного процесса показывает, что селективность образования продуктов реакции продолжения цепи при длинных цепях не зависит от скорости инициирования цепей и абсолютной концентрации радикалов. При этом закономерности изменения  $S(C)$  в основном аналогичны наблюдаемым для селективности нецепного процесса, протекающего по тому же маршруту. При малых длинах цепи появляется зависимость  $S$  от  $\omega_i$  и соответственно от  $v$ . Селективность образования продуктов обрыва цепи  $P_{\text{term}}$  всегда зависит от скорости инициирования (длины цепи) и принимает существенные значения лишь при достаточно малых длинах цепей.

## V. ФАКТОРЫ УПРАВЛЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ

Наилучшим показателем значения химической кинетики в экспериментальных исследованиях и практике может служить эффективное использование кинетических параметров для целей управления скоростью и селективностью химических реакций.

На протяжении длительного времени арсенал факторов влияния на химическое превращение оставался почти неизменным — действие тепла (нагревание, повышение температуры), влияние солнечного света, химических добавок, катализ. К концу XX века научно-технический прогресс ввел в химию в качестве воздействующих на протекание реакции факторов действие ионизирующей радиации, лазерного излучения, ударных волн, использование низких температур (в противоположность к обычному стремлению повышать температуру реакции), непрерывные процессы, модифицирование и иммобилизацию ферментов и клеток. Принципиальные основы химии получили глубокое и строгое научное обоснование. Вследствие этого появились большие возможности управления химической реакцией, если установлены ее кинетика и механизм, а также возможности изменения механизма и кинетики, если это необходимо и целесообразно с научной или технической точек зрения.

Согласно формулам для расчетов селективности, температура оказывает, как правило, влияние на величины фактора параллельности ( $\alpha$ ) и фактора неустойчивости промежуточного вещества ( $\beta$ ). Использование селективного ингибирования нежелательных процессов и сопряженных процессов приводит к изменению  $\alpha$ . В сопряженных процессах эти величины зависят от относительных активностей радикалов, ведущих цепь окисления.

Введение комплексообразователей (в том числе и растворителей) также изменяет величины  $\alpha$  и  $\beta$  за счет уменьшения реакционной способности активных центров. В некоторых случаях (при коротких цепях) селективность радикально-цепного процесса зависит от длины цепи  $v$ . Величина  $v$  может изменяться путем введения инициирующих добавок или ингибиторов, увеличивающих скорость обрыва цепи. Последний прием используется в полимеризации, где изменение вязкости и структурных свойств среды позволяет увеличить молекулярную массу полимера и изменить характер ММР. Использование приема увеличения времени жизни радикала в твердом полимере позволило создать новый принцип полимеризации — радиационную привитую полимеризацию.

Новым фактором повышения селективности является метод проведения реакции при низких и весьма низких температурах (вплоть до  $\sim 100$  К), когда для ряда процессов в области перехода системы от стеклообразного состояния к переохлажденной жидкости наблюдаются большие скорости и высокие селективности химического превращения.

В области гетерогенного катализа новые возможности появились в связи с использованием модифицированных катализаторов, ведущих процесс по чисто гетерогенному механизму. Особенностью таких модифицированных катализаторов является возможность активации лишь одной из частиц, участвующих в химическом превращении (например,  $O_2$  в процессе окисления), и наоборот уменьшение способности катализатора к комплексообразованию с другими частицами (например, уменьшение скорости распада гидроперекиси при автоокислении углеводородов). Как правило, селективность процесса в присутствии таких катализаторов очень велика.

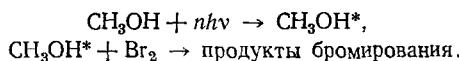
Гомогенный катализ стал высокоэффективным фактором влияния на селективность большого числа химических процессов. Увеличение се-

лективности радикально-цепных процессов в присутствии гомогенных катализаторов связано с избирательным ускорением отдельных элементарных стадий.

Принципиально новые возможности для увеличения селективности дает использование катализаторов, позволяющих вести процесс с участием радикалов, связанных в комплекс с катализатором (кислот Льюиса в полимеризации, двуядерных комплексов железа в хлорировании и др.). В присутствии таких катализаторов реакции, как правило, идут в координационной сфере металла с большой избирательностью.

Получили развитие работы с использованием принципов моделирования ферментативных систем. Применение многокомпонентных гомогенных каталитических систем в настоящее время привело к осуществлению ряда реакций, идущих даже с более высокой селективностью, нежели ферментативные процессы.

Применение лазерохимии в ИК-области уже сейчас дает примеры увеличения реакционной способности и скоростей превращения отдельных веществ. Эти эффекты используются, в частности, для обогащения изотопов. Так, при действии HF-лазера, дающего когерентное излучение в области 2,7 мк, в смеси  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CD}_3\text{OH}$  происходит избирательное возбуждение молекул  $\text{CH}_3\text{OH}$ , которые при этом приобретают способность реагировать с  $\text{Br}_2$  с большими скоростями<sup>4</sup>:



Применение HF-лазера мощностью 90 вт дает возможность обогатить за 1 мин эквимолярную смесь  $\text{CD}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$  до 95%-ного содержания дейтерометанола. К сожалению, при решении проблем увеличения селективности радикально-цепных процессов лазерохимия еще не нашла должного применения.

Более широкое распространение, вероятно, получит проведение реакций в сильных магнитных и электромагнитных полях. Первые примеры использования магнитных и электрических полей показали перспективность этого метода для увеличения селективности ряда цепных процессов.

Начинают привлекать большое внимание возможности увеличения селективности химических процессов, открывающиеся при использовании реакторов, в которых реакция осуществляется в непрерывном режиме (сосуды идеального смешения и вытеснения). Моделированию и оптимизации химических реакторов посвящено много обзоров и монографий<sup>5-7</sup>. Однако основным недостатком этих работ является использование при расчетах брутто-схем превращения. Между тем большое значение могло бы иметь знание и использование в расчетах конкретных химических схем констант скорости элементарных реакций. Важность такого подхода становится очевидной, если учесть, что способ проведения процесса может существенно влиять на закономерности осуществления отдельных стадий, а следовательно, и всего процесса. Существенно, например, что проведение реакции в открытой системе может способствовать установлению в системе стационарных концентраций, отличающихсяся от термодинамически равновесных. Так, для простой обратимой реакции первого порядка  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} P$  в открытой системе отношение стационарных концентраций  $P$  и  $A$  равно:

$$\frac{[P]_{\text{ст}}}{[A]_{\text{ст}}} = \frac{k_1 ([A]_0 + [P]_0) + v [P]_0}{k_{-1} ([A]_0 + [P]_0) + v [A]_0} \neq \frac{k_1}{k_{-1}},$$

где  $[A]_0$ ,  $[P]_0$  — концентрации А и Р в подаваемом в сосуд растворе,  $v$  — скорость потока.

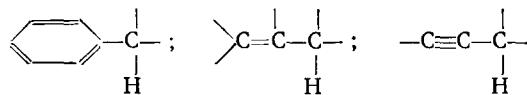
Таким образом, анализ конкретных химических схем во всех случаях играет важную роль при решении задач оптимизации химических процессов. Ниже рассматриваются некоторые конкретные примеры селективных реакций и способы повышения селективности применительно к процессам окисления, полимеризации, крекинга и галогенирования органических веществ.

## VI. РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Процессы окисления органических веществ в жидкой фазе являются исключительно распространенными объектами теоретических и экспериментальных исследований в области радикально-цепных реакций, а результаты этого изучения имеют большое значение для химической практики.

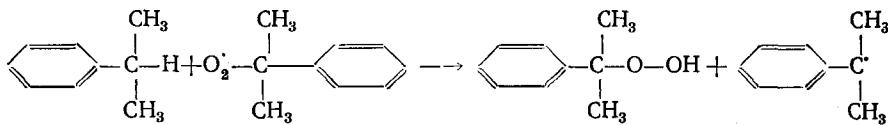
### 1. Зависимость селективности реакции от длины цепи

Высокая селективность образования гидроперекисей в области низких температур характерна для цепного окисления алкилароматических,  $\alpha$ -олефиновых и других углеводородов, которые имеют реакционноспособные связи С—Н, активированные сопряжением с ароматическим кольцом или с ненасыщенными углерод-углеродными связями:



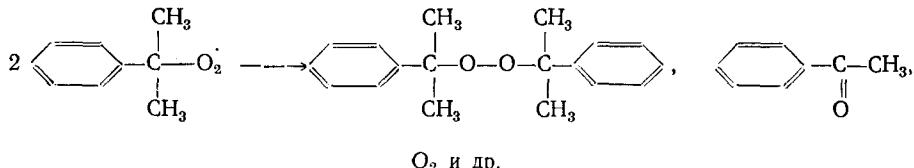
Процесс в этом случае представляет собой цепную, вырожденно-разветвленную реакцию, идущую по схеме (В) (см. стр. 1340).

При окислении кумола в реакции продолжения цепи



образуется единственный первичный продукт — гидроперекись изопропилбензола.

При рекомбинации радикалов образуются другие кислородсодержащие продукты (дикумилперекись, ацетофенон, метилфенилкарбинол и др.).



При низкотемпературном инициированном окислении углеводородов источником свободных радикалов в системе является инициатор, а гидроперекись не подвергается дальнейшим превращениям. При небольших глубинах превращения углеводорода и инициатора длина цепи практически постоянна и ее можно изменять путем изменения скорости иниции-

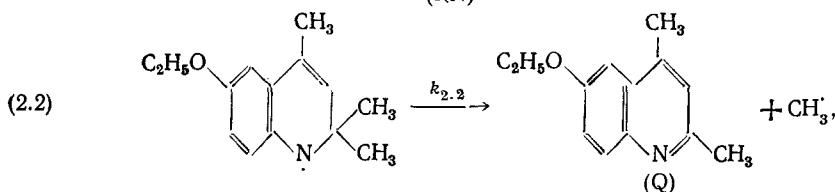
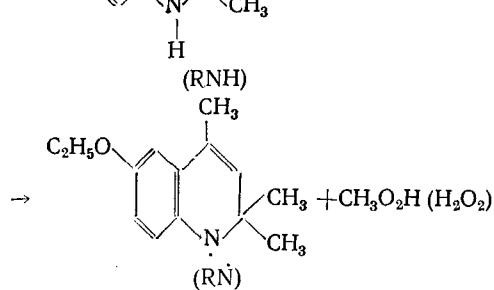
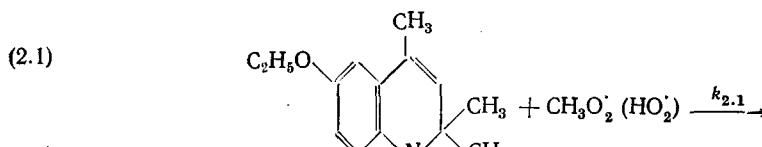
рования. В рассматриваемых условиях формулы (14) и (15) преобразуются к виду:

$$\left. \begin{array}{l} S_{\text{ROOH}} = \frac{v}{v+m} = \frac{v^{(\text{O}_2)}}{v^{(\text{O}_2)} + 1,5} \rightarrow 1 \\ S_{\text{P}_{\text{term}}} = \frac{1}{v+m} = \frac{1}{v^{(\text{O}_2)} + 1,5} \rightarrow 0 \end{array} \right\} (\text{при } v^{(\text{O}_2)} \gg 1,5).$$

Если следить за скоростью реакции по поглощению кислорода ( $v=v^{(\text{O}_2)}$ ), то коэффициент  $m$  оказывается равным 1,5, так как в стадии инициирования цепей поглощается две молекулы  $\text{O}_2$  на каждый образовавшийся свободный радикал и  $1/2 \text{ O}_2$  выделяется в акте рекомбинации  $\text{RO}_2^{\cdot}$ .

На рис. 8 представлена зависимость селективности низкотемпературного инициированного окисления изопропилбензола от длины цепи. Видно, что в соответствии с проведенным выше анализом при больших длинах цепей ( $v^{(\text{O}_2)} > 10$ ) селективность образования гидроперекиси практически не зависит от  $v$ . При малых длинах цепи ( $v^{(\text{O}_2)} < 10$ ) такая зависимость появляется. Селективность реакции по продуктам обрыва цепи меняется при любых длинах цепи  $v$  и в значительно большей степени, чем селективность по гидроперекиси.

Цепное окисление 6-этокси-2,4- trimетил-1,2-дигидрохинолина (этоксихина,  $\text{RNH}$ ) в хлорбензole при температуре  $> 100^\circ\text{C}$  отличается высокой селективностью образования 6-этокси-2,4-диметилхинолина ( $\text{Q}$ ) <sup>8</sup>. Продолжение и обрыв цепей могут быть представлены следующими реакциями:



Звено цепи окисления этоксихина представляет собою чередование реакций (2.1), (2.2) и (2.3).

Высокая селективность окисления этоксихина в хинолин при повышенных температурах обусловлена тем, что в этом процессе этоксихин

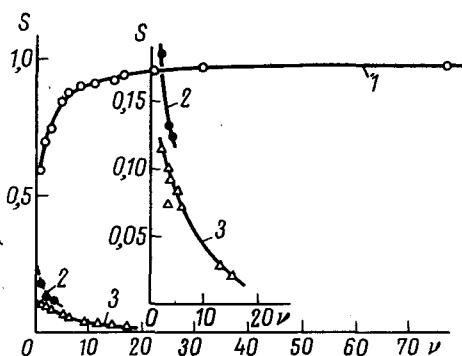


Рис. 8. Выход гидроперекисей (1), перекиси дикумила (2), ацетофенона (3) по отношению к количеству поглощенного кислорода (в мол. %) при различных длинах цепей в процессе инициированного окисления изопропилбензола. Инициатор — азо-бис-изобутиронитрил, растворитель — хлорбензол, 60° С

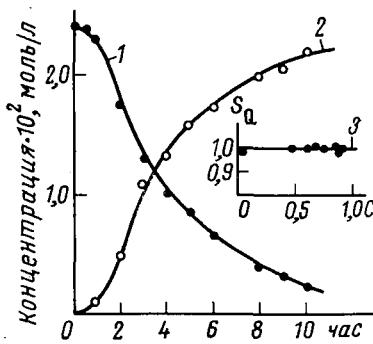


Рис. 9. Кинетические кривые расходования 2,2,4-trimethyl-6-этокси-1,2-дигидрохинолина (1) в процессе окисления и накопления 6-этокси-2,4-диметилхинолина (2); 3 — селективность образования хинолина при различной конверсии этоксихина. Растворитель — хлорбензол, 120° С

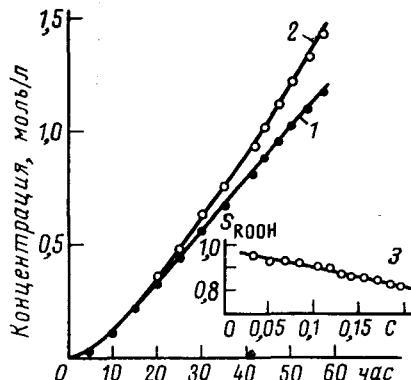
реагирует только по реакционно-способной связи N—H, а свободный радикал RN<sup>·</sup> имеет одно направление распада ( $\alpha=1$ ). Хинолин не подвергается дальнейшим превращениям и является конечным продуктом реакции:  $\beta=w_{-}^{(Q)}/w_{+}^{(Q)}=0$ . Длина цепи реакции велика ( $v \geq 50$  звеньев), и селективность окисления этоксихина в хинолин составляет более 95—97 мол. % (рис. 9). Распад радикала RN<sup>·</sup> (реакция (2.2)) происходит со значительной энергией активации (~ 20 000 кал/моль), поэтому при низких температурах (< 50° С) цепного окисления этоксихина практически не происходит. При низких температурах этоксихин используется как эффективный антиоксидант. Высокая ингибирующая активность этоксихина обусловлена большой скоростью реакции (2.1), происходящей с участием перекисных радикалов RO<sub>2</sub><sup>·</sup>+RNH→RO<sub>2</sub>H+RN<sup>·</sup>, и практическим отсутствием распада радикала RN<sup>·</sup>.

## 2. Влияние термического молекулярного распада и цепного расходования гидроперекисей на селективность гидроперекисного окисления углеводородов

Для алкилароматических углеводородов (этилбензол, изопропилбензол и др.) высокая селективность образования гидроперекисей может иметь место при повышенных температурах, в условиях, когда процесс идет в отсутствие инициирующих добавок. Образование активных центров в этом случае происходит при реакции углеводорода с кислородом (зарождение цепей) и при распаде промежуточных продуктов (вырожденное разветвление).

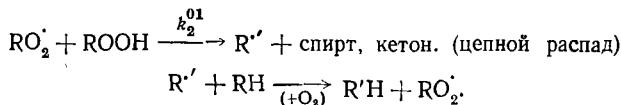
На рис. 10 представлены кинетические кривые накопления гидроперекисей α-фенилэтила и расходования этилбензола ( $\Delta[RH]$ ) в процессе его автоокисления<sup>8</sup>. По этим данным вычислена селективность окисления этилбензола в гидроперекись и ее изменение с увеличением степени конверсии углеводорода (кривая 3, рис. 10). Когда степень конверсии достигает 0,2, селективность образования гидроперекиси падает до 0,82. Такое падение нельзя объяснить только увеличением скорости инициирования в системе, как в рассмотренном выше примере (см. рис. 7, форму-

Рис. 10. Кинетика автоокисления этилбензола при 120° С: 1 — расходование этилбензола ( $\Delta[RH]$ ); 2 — накопление гидроперекисей; 3 — зависимость селективности реакции по гидроперекиси ( $S = [ROOH]/[\Delta[RH]]/[RH]_0$ ) от конверсии ( $\Delta[RH]/[RH]_0$ ) углеводорода. Количество израсходованного углеводорода вычислено по суммарному количеству продуктов



ла (16)), так как величина параметра  $k_2[RH]_0/(k_0 k_4)^{1/2} = 36 \text{ M}^{1/2}$  в этилбензоле в данных условиях. Согласно расчетным данным, представленным на рис. 7, при  $C=0,2$  селективность процесса должна значительно превосходить 0,9.

Причиной падения селективности в ходе реакции является рост скорости вторичных превращений гидроперекисей, представляющих собою, как правило, термический и цепной распады:



С учетом этой реакции, а также термического распада гидроперекиси окисление этилбензола можно представить как последовательную цепную реакцию:



При этом формула (2) для зависимости селективности процесса от степени конверсии исходного вещества с учетом взаимодействия цепей может быть представлена в следующем виде:

$$S = \frac{1}{C} \int \frac{v(1-\beta)}{(v+1+v')} dC,$$

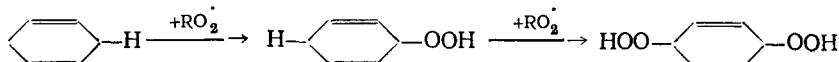
где  $(v+v')$  — длина цепи расходования углеводорода, а  $v$  — длина цепи образования гидроперекиси. Селективность по гидроперекиси должна в значительной степени определяться фактором ее нестабильности:

$$\beta_{\text{ROOH}} = \frac{w_{-}^{(\text{ROOH})}}{w_{+}^{(\text{ROOH})}} = \frac{k_2^{01} [\text{RO}_2^{\cdot}] [\text{ROOH}] + k_3 [\text{ROOH}]}{k_2 [\text{RO}_2^{\cdot}] [\text{RH}]} = \frac{v' + 1/f}{v},$$

где  $w_{-}^{(\text{ROOH})}$  — суммарная скорость расходования гидроперекиси, а  $w_{+}^{(\text{ROOH})}$  — скорость ее образования. Величина  $\beta$  изменяется в ходе процесса (рис. 10) от 0,06 до 0,4 (при  $C=3 \div 20\%$ ), что приводит к уменьшению селективности реакции по данному продукту.

Парафиновые и нафтеновые углеводороды окисляются с измеримыми скоростями при более высоких температурах, чем алкилароматические

углеводороды. Константы скорости термического и цепного распада гидроперекиси имеют также более высокие значения. В этих условиях значение  $\beta_{\text{ROOH}}$  может быть велико при меньших конверсиях углеводорода, поэтому селективность окисления парафиновых углеводородов в гидроперекиси меньше, чем алкилароматических. Для циклогексена основной причиной уменьшения селективности окисления в моногидроперекись является последующее цепное окисление ее в дигидроперекись, которое происходит так же, как и окисление исходного циклогексена, с участием реакционноспособной связи  $\alpha\text{-C-H}^{\cdot 10}$ :



В отличие от рассмотренного выше цепного расходования гидроперекисей алкилароматических углеводородов, в этой элементарной стадии функциональная группа  $\text{OOH}$  в моногидроперекись сохраняется. Наряду

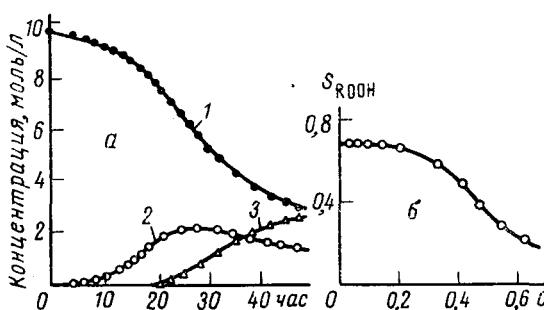


Рис. 11. а — Кинетические кривые расходования циклогексена (1), накопления моногидроперекиси (2) и дигидроперекиси циклогексенила (3) в процессе автоокисления циклогексена при  $70^{\circ}\text{C}$ ; б — изменение селективности по моногидроперекиси с ростом конверсии углеводорода

с мономолекулярным распадом гидроперекиси на свободные радикалы и с реакцией цепного расходования гидроперекиси во вторичной цепи (с константой скорости  $k_2^{01}$ ), при окислении циклогексена имеет место термический распад гидроперекиси циклогексенила по реакции:



Однако скорость цепного расходования гидроперекиси существенно выше скорости ее термического молекулярного распада, поэтому «фактор нестабильности» гидроперекиси циклогексенила может быть записан в виде:

$$\begin{aligned} \beta_{\text{ROOH}} &= (k_{\text{эфф}} + k_2^{01} [\text{RO}_2^{\cdot}]) [\text{ROOH}] / \alpha_{(\text{RH} \rightarrow \text{ROOH})} k_2 [\text{RO}_2^{\cdot}] \cdot [\text{RH}] \simeq \\ &\simeq k_2^{01} [\text{ROOH}] / \alpha_{(\text{RH} \rightarrow \text{ROOH})} k_2 [\text{RH}], \end{aligned}$$

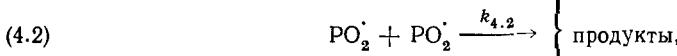
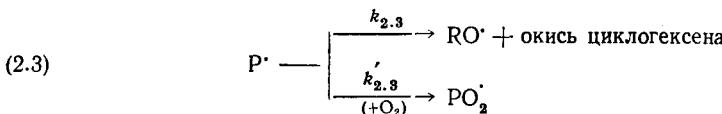
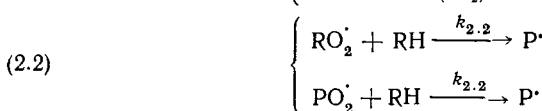
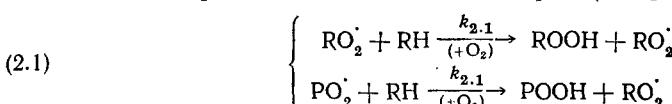
где  $k_{\text{эфф}} = k_{3,1} \cdot K$  — эффективная константа скорости распада  $\text{ROOH}$ ,  $\alpha_{(\text{RH} \rightarrow \text{ROOH})} = k_{2,1} / (k_{2,1} + k_{2,2})$  — фактор параллельности основной цепи окисления циклогексена в моногидроперекись ( $\alpha_{(\text{RH} \rightarrow \text{ROOH})} = 0,7$  при  $70^{\circ}\text{C}$ ).

На рис. 11а представлены кинетические кривые расходования циклогексена, накопления гидроперекиси и дигидроперекиси циклогексенила. Из характера кинетических кривых видно, что моногидроперекись явля-

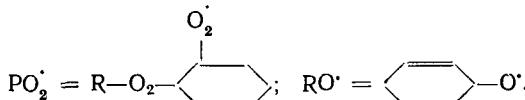
ется промежуточным продуктом, дигидроперекись — продуктом последующего превращения моногидроперекиси. Селективность окисления циклогексена в моногидроперекись уменьшается от 70 до 20 мол.% по мере развития реакции в связи с ростом параметра  $\beta_{\text{ROOH}}$  при изменении  $C$  от 0 до 60% (рис. 11б).

### 3. Селективность цепной реакции при параллельном расходовании углеводорода по различным направлениям

В общем случае молекула углеводорода может содержать несколько реакционных центров ( $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  и другие связи), отличающихся по активности или имеющих близкую активность по отношению к реакциям со свободными радикалами. Селективность расходования углеводорода в тот или иной продукт зависит от соотношения констант скоростей параллельных путей расходования углеводорода (величина  $\alpha_i$ ). В качестве примера может быть рассмотрено автоокисление циклогексена на неглубоких степенях превращения<sup>10</sup>. Расходование циклогексена происходит по двум параллельным направлениям с участием связей  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  и различных активных центров ( $\text{RO}_2^\cdot$  и  $\text{PO}_2^\cdot$ ,  $\text{RO}^\cdot$ ):



где  $\text{RH} = \text{C}_6\text{H}_{12}$ ;  $\text{RO}_2^\cdot = \text{C}_6\text{H}_{11}-\text{O}_2^\cdot$ ;  $\text{P}^\cdot = \text{R}-\text{O}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ;



Анализ этой схемы в предположении, что  $k_{2.1}/(k_{2.1} + k_{2.2}) = k_{2.4}/(k_{2.4} + k_{2.5})$  и  $k_{4.1} = k_{4.2} = k_{4.3} = k_4$ , приводит к следующим выражениям для концентрации свободных радикалов:

$$[\text{RO}_2^\cdot] = \frac{\alpha}{[\alpha + \alpha'(1 - \alpha)]} (w_i/k_4)^{1/2},$$

$$[\text{PO}_2^{\cdot}] = \frac{(1-\alpha)\alpha'}{[\alpha + \alpha'(1-\alpha)]} (w_i/k_4)^{1/2},$$

$$[\text{RO}^{\cdot}] = \frac{k_{\text{n}}}{k_a} \frac{(1-\alpha')(1-\alpha)}{[\alpha + \alpha'(1-\alpha)]} (w_i/k_4)^{1/2},$$

где  $k_n = k_{2.1} + k_{2.2}$  и  $k_a = k_{2.4} + k_{2.5}$  — суммарные константы скорости расходования циклогексена соответственно при взаимодействии с перекисными и аллоксирадикалами;  $\alpha = k_{2.1}/k_n$  и  $(1-\alpha) = k_{2.2}/k_n$  — факторы параллельности расходования циклогексена соответственно с участием связей C—H и C=C;  $\alpha' = k'_{2.3}/[O_2]/(k_{2.3} + k'_{2.3}/[O_2])$  — фактор параллельности расходования радикала P<sup>·</sup> по направлению, приводящему к образованию PO<sub>2</sub><sup>·</sup>. В одном из направлений (реакция (2.1)), как это было рассмотрено выше, образуются гидроперекись циклогексенила и продукты, содержащие концевую гидроперекисную группу (ROOH), в другом — продукты «насыщения» двойной углерод-углеродной связи (полимерные перекисные продукты, окись циклогексена и др.).

Для скоростей образования суммы продуктов [ROOH] + [POOH] + [ROH]<sup>\*</sup> = Δ[C—H] и суммы продуктов, не содержащих двойных связей (Δ[C=C]), имеют место выражения

$$\frac{d \Delta [\text{C}—\text{H}]}{dt} = \alpha v w_t,$$

$$\frac{d (\Delta [\text{C}=\text{C}])}{dt} = (1-\alpha) v w_t,$$

где

$$v = \{k_n ([\text{RO}_2^{\cdot}] + [\text{PO}_2^{\cdot}]) + k_a [\text{RO}^{\cdot}]\} [\text{RH}] / w_t = k_n [\text{RH}] / (w_i k_4)^{1/2} [\alpha + \alpha'(1-\alpha)] —$$

длина цепи расходования циклогексена. При небольшой глубине конверсии, когда вторичные превращения продуктов ROOH и POOH пре-небрежимо малы, и при условии, что длина цепи велика ( $v+1 \approx v$ ), согласно формуле (2), имеют место зависимости:

$$S_{[\text{ROOH}]+[\text{POOH}]+[\text{ROH}^{\cdot}]} = S_{\Delta[\text{C}-\text{H}]} = \frac{1}{C} \int_0^C \frac{d([\text{ROOH}]+[\text{POOH}]+[\text{ROH}^{\cdot}])}{d[\text{RH}]} dC = \alpha,$$

$$S_{\Delta[\text{C}=\text{C}]} = \frac{1}{C} \int_0^C \frac{d(\Delta[\text{C}=\text{C}])}{d[\text{RH}]} dC = (1-\alpha).$$

Если константы скорости параллельных реакций расходования углеводорода имеют различные энергии активации, то селективности будут изменяться с температурой. Действительно, при

$$k_{2.1} = k_{2.1}^0 \exp(-E_1/RT), \quad k_{2.2} = k_{2.2}^0 \exp(-E_2/RT) \quad \text{и} \quad E_1 \neq E_2$$

для селективностей имеют место следующие зависимости:

$$S_{\Delta[\text{C}-\text{H}]} = 1 / \left[ 1 + \frac{k_{2.2}^0}{k_{2.1}^0} \exp(-\Delta E/RT) \right],$$

$$S_{\Delta[\text{C}=\text{C}]} = 1 / \left[ 1 + \frac{k_{2.1}^0}{k_{2.2}^0} \exp(\Delta E/RT) \right],$$

\* Учитывается спирт, образующийся только в результате реакций (2.3) и (2.4).

где  $k_{2,1}^0$  и  $k_{2,2}^0$  — предэкспоненциальные множители,  $\Delta E = E_2 - E_1$  — разность энергий активации. Согласно этим формулам, при  $\Delta E > 0$  селективность реакции в направлении (2.1) уменьшается с ростом температуры, а в направлении (2.2) — возрастает. Этот случай реализуется при окислении циклогексена. Константы скорости элементарных реакций продолжения цепей равны:

$$k_{2,1} = 2,7 \cdot 10^6 \exp(-7000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$k_{2,2} = 1,44 \cdot 10^9 \exp(-14000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}.$$

На рис. 12а представлены данные по селективности окисления циклогексена при конверсиях, не превышающих 20 мол. %, когда скорости молекулярного и цепного расходования гидроперекисей невелики, т. е.

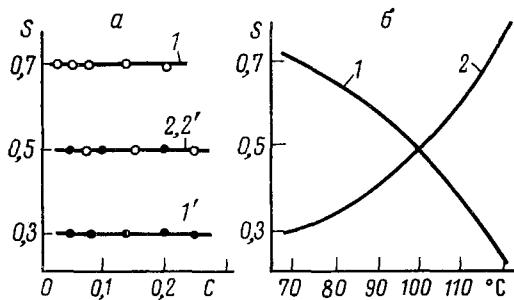
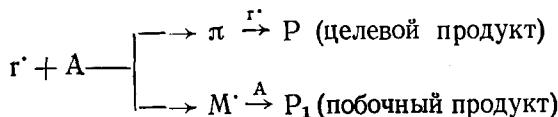


Рис. 12. а — Зависимость селективности автоокисления циклогексена в гидроперекись  $S_{\text{ROOH}}$  (1, 2) и в продукты, образующиеся в результате окисления  $C=C$ -связи  $S_{\Delta[C=C]}$  (1', 2') от степени конверсии углеводорода ( $C = \Delta[\text{RH}]/[\text{RH}]_0$ ) при 70°С (1, 1') и 100°С (2, 2'); б — изменение селективностей  $S_{\text{ROOH}}$  (1) и  $S_{\Delta[C=C]}$  (2) с температурой (расчетные данные)

$\beta_{\text{ROOH}} \approx 0^{10}$ . Видно, что при 70°С:  $S_{\text{ROOH}} = 0,7$  (70%) и  $S_{\Delta[C=C]} = 0,3$  (30%); при 100°С:  $S_{\text{ROOH}} = S_{\Delta[C=C]} = 0,5$  (50%). На рис. 12б представлено изменение селективностей в широком интервале температур. В согласии с формулами, приведенными выше, селективность окисления циклогексена в гидроперекиси уменьшается, а в продукты, образующиеся в результате присоединения перекисных радикалов к связи  $C=C$ , возрастает.

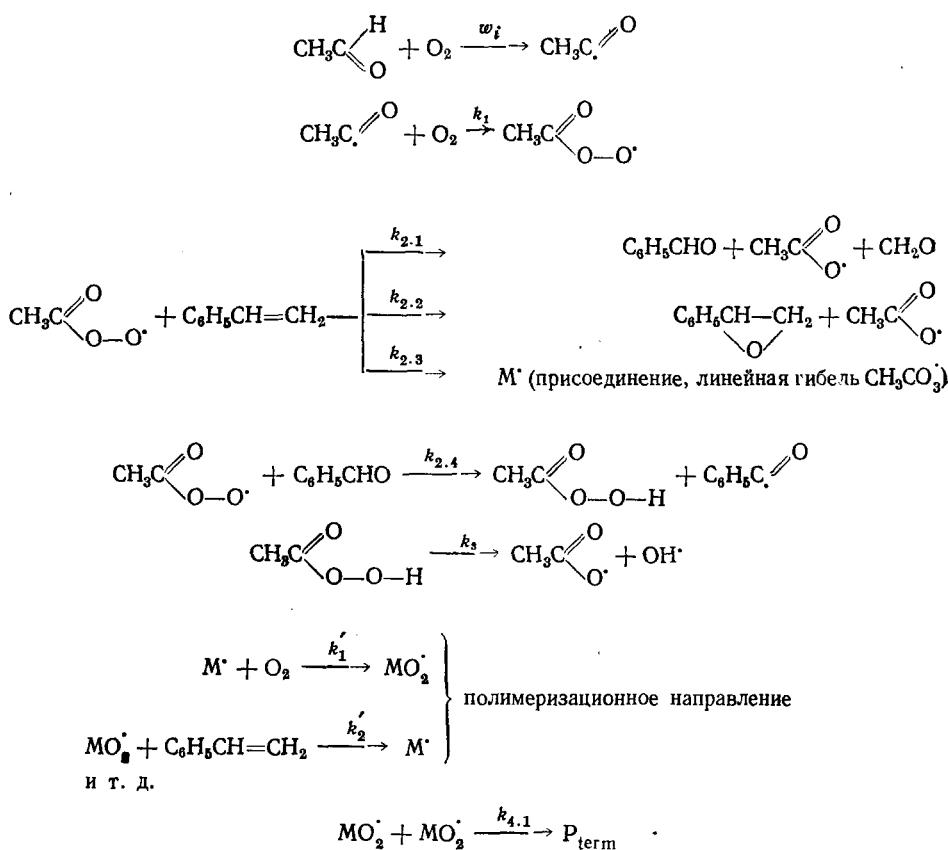
#### 4. Селективное ингибирование нежелательных цепных маршрутов

В цепных реакциях, идущих через несколько активных центров, различающихся по активности и реакционной способности, возможно осуществление нескольких параллельных маршрутов, один из которых приводит к образованию целевого продукта.

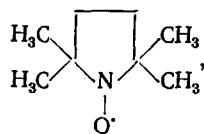


Это же имеет место, если реагирующее вещество обладает двойственной реакционной способностью и может в условиях реакции расходоваться по нескольким путям.

Условиями возможности использования приема селективного ингибирования нежелательного цепного направления являются различие активности радикалов  $r'$  и  $M'$  и отсутствие взаимного превращения этих радикалов (радикалы принадлежат разным цепям, не взаимодействующим между собой). Такой случай имеет место при совместном окислении стиrola и ацетальдегида <sup>11</sup>:

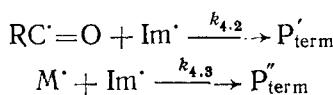


В качестве ингибитора нежелательного полимеризационного направления в этом процессе могут быть использованы стабильные иминоксильные радикалы  $\text{Im}'$ , в частности танол



которые реагируют с алкильными радикалами ( $M'$  и  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ) со значительно большими скоростями, чем с перекисными радикалами ( $\text{MO}_2^+$  и  $\text{RC}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}^-$ ). При этом в системе возникают дополнительные реакции

обрыва цепей:



Селективное ингибирование полимеризационного направления возможно при выполнении условия:

$$w_1 > w_{4.2} \text{ и } w'_1 < w_{4.3} \quad (17)$$

В итоге это означает, что скорость линейного обрыва на радикалах  $\text{RO}_2^{\cdot}$  должна превышать скорость взаимодействия  $\text{RC}\equiv\text{O}$  с  $\text{Im}^{\cdot}$ , в то время

ТАБЛИЦА 1

Реакция	Целевой продукт	Степень конверсии, мол. %	Селективность (мол. % на прореагировавшее непредельное соединение)	
			без ингибитора	в присутствии $\text{Im}^{\cdot}$
Сопряженное окисление стирила с ацетальдегидом	окись стирола	80,0	40,0	80,0
Сопряженное окисление хлористого аллила и ацетальдегида	эпихлоргидрин	6,0	7,0	65,0
Жидкофазное окисление метилакролеина	метакриловая кислота	50,0	30,0	80,0

как рекомбинация  $\text{MO}_2^{\cdot}$  будет идти со скоростью, много меньшей, чем скорость гибели радикалов  $\text{M}^{\cdot}$  на ингибиторе:

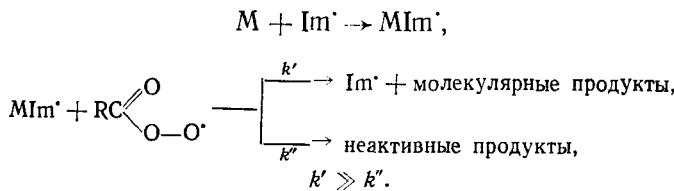
$$w_{2.3} > w_{4.2} \text{ и } w_{4.1} < w_{4.3} \quad (18)$$

Условия (17) и (18) выполняются при концентрации ингибитора

$$\frac{(k_{2.1} + k_{2.2}) [\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3]}{k_{4.2}} > [\text{Im}^{\cdot}] > \frac{(w_0 k_{4.1})^{1/2}}{k_{4.3}}. \quad (19)$$

Как правило, условие (19) выполняется при очень малых концентрациях  $[\text{Im}^{\cdot}]$  и требует искусственного поддержания в системе стационарной концентрации ингибитора в течение процесса.

Эффект ингибирования полимеризационного направления добавками танола может быть достигнут путем поддержания стационарной концентрации  $[\text{Im}^{\cdot}]$  за счет его регенерирования по схеме:



На рис. 13 приведены кинетические кривые расходования стирола и накопления продуктов его превращения при совместном окислении сти-

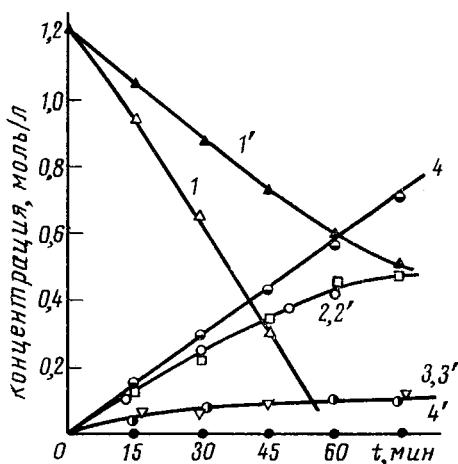


Рис. 13. Кинетические кривые расходования стирола (1); накопления бензальдегида (2); окиси стирола (3) и полимера (4) при совместном окислении стирола с ацетальдегидом в бензоле при  $70^{\circ}\text{C}$ ; цифры со штрихом — то же, но в присутствии  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л танола. За время  $t=0$  принят момент окончания периода индукции

рола и ацетальдегида без ингибитора и в присутствии иминосильного радикала. Видно торможение расходования стирола, связанное с подавлением его полимеризации (кривые 1 и 1'). Для удобства сопоставления в обоих случаях за время  $t=t_0$  принят момент начала расходования исходных веществ. Избирательное ингибирование позволяет значительно увеличить селективность ряда окислительных процессов (см. табл. 1).

### 5. Гомогенный катализ в реакциях окисления

Активация кислорода. Одним из важных путей увеличения скорости и селективности химических процессов является применение гомогенных катализаторов — соединений металлов переменной валентности. Это обусловлено активацией  $\text{O}_2$ ,  $\text{RO}_2$  или  $\text{ROOH}$  при включении их в координационную сферу металла. Образование комплексов со всеми этими частицами зарегистрировано различными физическими методами. Образование комплекса  $\text{O}_2$  с витамином  $\text{B}_{12}$  (комплексное соединение  $\text{Co(II)}$ ) с образованием частицы  $\text{Co(III)} \cdot \text{O}_2^{\cdot -}$  установлено методом УФ-спектроскопии (рис. 14a)<sup>12</sup>, комплексов  $\text{Co(II)}\text{L}_2$  с  $\text{ROOH}$  — методом ЯМР (рис. 14б)<sup>13, 14</sup>, комплекса  $\text{Ni}^{+}$  с  $\text{RO}_2$  — методом ЭПР-спектроскопии (рис. 14в)<sup>15</sup>.

динационную сферу металла. Образование комплексов со всеми этими частицами зарегистрировано различными физическими методами. Образование комплекса  $\text{O}_2$  с витамином  $\text{B}_{12}$  (комплексное соединение  $\text{Co(II)}$ ) с образованием частицы  $\text{Co(III)} \cdot \text{O}_2^{\cdot -}$  установлено методом УФ-спектроскопии (рис. 14a)<sup>12</sup>, комплексов  $\text{Co(II)}\text{L}_2$  с  $\text{ROOH}$  — методом ЯМР (рис. 14б)<sup>13, 14</sup>, комплекса  $\text{Ni}^{+}$  с  $\text{RO}_2$  — методом ЭПР-спектроскопии (рис. 14в)<sup>15</sup>.

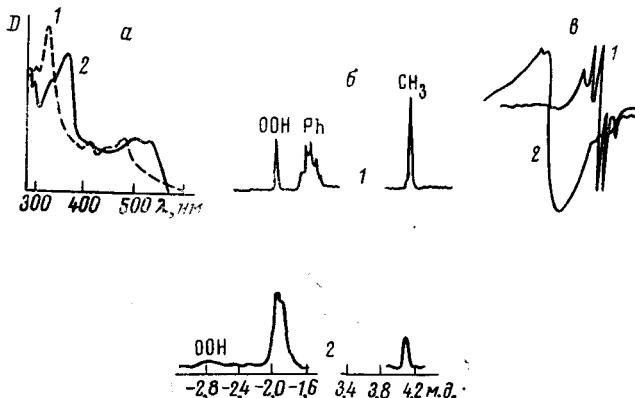
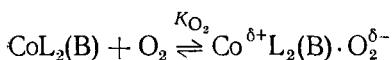


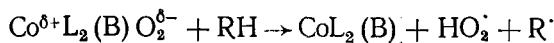
Рис. 14. а — Спектры витамина  $\text{B}_{12}$  [ $\text{Co(II)}$ ] в метаноле при  $-80^{\circ}\text{C}$  в анаэробной среде (1) и комплекса  $\text{B}_{12}$  с кислородом, образующегося при  $p_{\text{O}_2} = 1$  атм (2); б — спектры ЯМР гидроперекиси кумиля ( $c=0,45$  моль/л) в смешанном растворителе  $\text{CCl}_4 : \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) в отсутствие катализатора (1) и при введении  $2,45 \cdot 10^{-2}$  моль/л бис-( $\sigma$ -валнилазидина)  $\text{Co(II)}$  (2),  $-20^{\circ}\text{C}$ ; в — сигналы ЭПР частицы  $\text{Ni(I)}$ , образующейся в системе  $\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (1) и комплекса  $(\text{CH}_3)_3-\text{C}-\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{Ni(I)}$  (2). Растворитель — бензол,  $23^{\circ}\text{C}$

Применение солей металлов редко приводит к значительному росту селективности процесса, когда такие катализаторы образуют комплексы практически со всеми активными частицами и кислородсодержащими продуктами реакции (в частности, с гидроперекисями и спиртами), так как при этом неизбирательно ускоряются превращения всех промежуточных веществ. Поэтому наиболее перспективным для увеличения селективности является использование металлокомплексного катализа. В этом случае применение соответствующих лигандов или донорных добавок позволяет менять структуру и свойства катализаторов таким образом, чтобы сделать неблагоприятным вхождение в координационную сферу одной из реагирующих частиц, и наоборот, увеличить координацию других веществ на катализаторе.

Донорные лиганды сильно увеличивают способность соединений кобальта образовывать аддукты с кислородом. Образование таких аддуктов можно наблюдать методом ЭПР (рис. 15)<sup>16</sup>. Константа равновесия  $K_{O_2}$  образования комплекса  $\text{Co}^{\delta+}\text{L}_2(\text{B}) \cdot \text{O}_2^{\delta-}$



растет по мере увеличения константы основности основания B. На рис. 15 приведена зависимость  $K_{O_2}$  от константы основности B (рК<sub>B</sub>) для комплексов N,N'-этилен-бис(бензоилацетониминато)кобальта (II) с различными донорными добавками B. Включение электроно-донорных молекул B в координационную сферу кобальта одновременно приводит к снижению окислительного потенциала комплекса. Существует корреляция между  $K_{O_2}$  и потенциалом полярографической полуволны комплекса. Чем больше основность B, тем ниже  $E_{1/2}$ , т. е. тем выше окисляемость комплекса  $\text{CoL}_2(\text{B})$ , а, следовательно, и степень переноса электрона в  $\text{Co}^{\delta+}\text{L}_2(\text{B}) \cdot \text{O}_2^{\delta-}$ , что должно приводить к увеличению активности кислородного комплекса в реакции образования свободных радикалов:



Распад гидроперекисей на комплексах с включением донорных молекул может замедляться вследствие стерических затруднений образования комплексов с гидроперекисью. В соответствии с этим увеличивается селективность окисления углеводородов в гидроперекиси. Так, этилбензол в присутствии нафтената кобальта окисляется до гидроперекиси с селективностью  $S \sim 5$  мол. % при степени конверсии  $C \sim 6$  мол. %<sup>17</sup>. Введение в раствор хелатирующего лиганда с выраженным донорными свойствами (хинолинкарбоновой кислоты) увеличивает S до 18,9 мол. % при C = 8,2 мол. % (табл. 2)<sup>17</sup>.

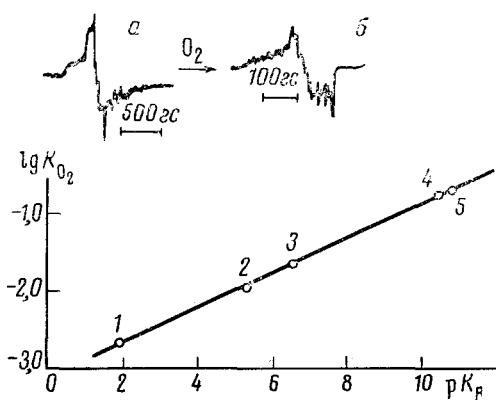


Рис. 15. Зависимость константы равновесия  $K_{O_2}$  образования комплексов между  $O_2$  и аддуктами N,N'-этилен-бис(бензоилацетониминато)кобальта (II) с различными основаниями B: 1 — цианопиридин, 2 — пиридин, 3 — 3,4-лутидин, 4 — изобутиламин, 5 — *n*-бутиламин) от констант основности B. Спектры ЭПР аддукта N,N'-этилен-бис(бензоилацетониминато)Co(II) с пиридином Co(II)L<sub>2</sub>P<sub>y</sub> (a) и комплекса Co(II)L<sub>2</sub>P<sub>y</sub>·O<sub>2</sub> (b)

Соединения никеля, обладающие малой активностью в распаде гидроперекисей, но способные в значительной степени активировать кислород, позволяют проводить окисление этилбензола со значительной селективностью при сравнительно высоких степенях превращений (табл. 2). Селективность окисления циклододекана по ROOH в присутствии *bis*(ацетилацетоната) никеля достигает 46,8 мол. % при степени конверсии 26,1 мол. %<sup>18</sup>. При окислении этилбензола в присутствии того же катализатора селективность  $S_{\text{ROOH}} = 70 \text{ мол. \%}$  при  $C_{\text{RPP}} = 10 \text{ мол. \%}$ . Введение в систему небольших добавок донорных лигандов (таких как диметилформамид, NaSt) приводит к замедлению распада гидроперекиси и соответственно к значительному увеличению селективности процесса (рис. 16)<sup>19</sup>.

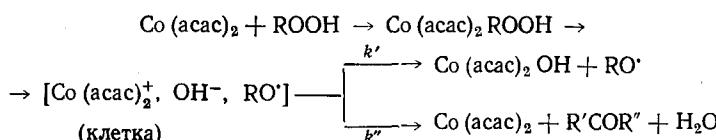
ТАБЛИЦА 2  
Селективность окисления углеводородов в гидроперекиси

Катализатор	Углеводород	$C, \text{ мол. \%}$	$S_{\text{ROOH}}, \text{ мол. \%}$
Нафтенат кобальта	этилбензол	5,9	5,0
Хелатный комплекс нафтената кобальта с хинолинкарбоновой кислотой (B)	этилбензол	8,2	18,9
<i>bis</i> (ацетилацетонат) Ni	этилбензол	10,0	70,0
<i>bis</i> (ацетилацетонат) Ni	циклододекан	26,1	46,8

ТАБЛИЦА 3

Катализатор	Гидроперекись	Растворитель	$\frac{W_p}{W \Sigma} \times 100\%$	Катализатор	Гидроперекись	Растворитель	$\frac{W_p}{W \Sigma} \times 100\%$
CoSt <sub>2</sub>	тетралина	хлорбензол	1,2	Ni(acac) <sub>2</sub>	тетралина	хлорбензол	2,0
CoSt <sub>2</sub>	кумила	хлорбензол	36,4	Ni(acac) <sub>2</sub>	$\alpha$ -фенилэтила	бензол	4,1
CoSt <sub>2</sub>	<i>трет</i> -бутила	бензол	100,0	NiSt <sub>2</sub>	$\alpha$ -фенилэтила	этанол	1,2
Co(acac) <sub>2</sub>	кумила	бензол	96,0				

Селективность образования продуктов распада гидроперекиси. Состав продуктов, образующихся при распаде гидроперекисей в присутствии катализатора, зависит от природы растворителя<sup>20, 21</sup>. В системе ROOH — катализатор распад гидроперекиси идет по двум путям: с образованием свободных радикалов и молекулярных продуктов. Оба пути осуществляются через образование одного промежуточного комплекса по схеме<sup>22</sup>:



Отношение констант скоростей  $k''/k'$  определяет долю молекулярного распада, зависит от скорости диффузии  $\text{RO}^\cdot$  из клетки растворителя и увеличивается с увеличением вязкости среды (рис. 17). Отношение скоростей молекулярного и радикального распадов гидроперекисей, приводящих в ряде случаев к образованию разных продуктов, зависит от природы катализатора, гидроперекиси и растворителя<sup>22</sup> (табл. 3).

Гидроперекись кумила в присутствии CoSt<sub>2</sub> распадается цепным путем с образованием диметилфенилкарбинола и ацетофенона:

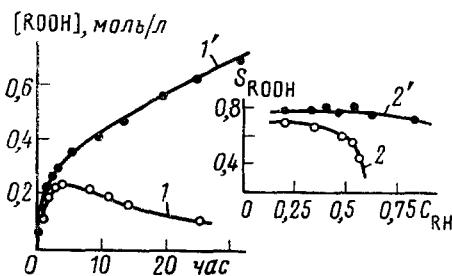
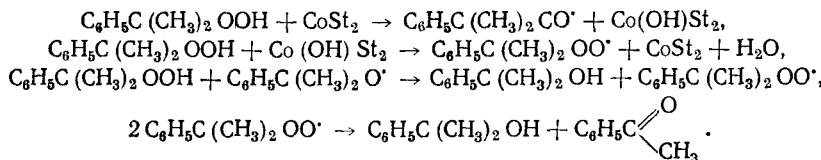


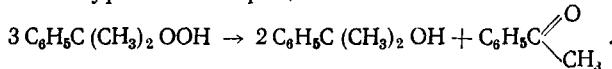
Рис. 16

Рис. 16. Кинетические кривые накопления гидроперекисей ( $1, 1'$ ) и зависимости селективности образования гидроперекиси ( $S_{\text{ROOH}}$ ) от степени превращения углеводорода ( $2, 2'$ ) при окислении этилбензола в присутствии  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  ( $1, 2$ ) и смеси  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и  $3 \cdot 10^{-3}$  диметилформамида ( $1', 2'$ );  $120^\circ\text{C}$

Рис. 17. А — Зависимость скорости распада гидроперекиси кумила в присутствии  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{Co}(\text{acac})_2$  от  $[\text{ROOH}]$  в бензоле ( $1$ ) и в растворителях с подвижными связями С—Н: этилбензоле ( $2$ ); смеси тетралина (60 об. %) с бензолом ( $3$ ), тетралине ( $4$ ) и Б — зависимости величины  $k''/k'$  от  $\eta$  для распада гидроперекиси кумила в инертных растворителях ( $a$ ) и в растворителях с подвижными связями С—Н ( $b$ ). Точки  $2, 3$  и  $4$  получены по данным кривых  $2, 3$  и  $4$  на рис. А

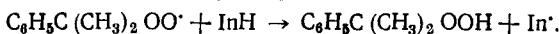


Стехиометрическое уравнение процесса:



Селективность процесса по диметилфенилкарбинолу  $S_{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}}$ , как это следует из схемы, равна  $\sim 70$  мол. %.

Селективность цепного распада гидроперекиси можно увеличить добавками доноров водорода, легко реагирующих с перекисными радикалами и приводящих к изменению механизма обрыва цепи. Например, введение ингибитора приводит к замене реакции рекомбинации  $\text{RO}_2$  (источник образования кетона) на реакцию



Селективность процесса, определяемая экспериментально, при этом возрастает до 95 мол. % <sup>4</sup>.

Активация гидроперекиси в сфере катализатора позволяет осуществить ряд бимолекулярных реакций  $\text{ROOH}$  с углеводородами. При распаде гидроперекиси кумила в присутствии углеводородов с подвижной связью С—Н заметно увеличивается доля молекулярного распада гидроперекиси, хотя суммарная скорость распада сохраняется постоянной. В системе при этом образуется эфир  $\text{ROR}'$  за счет реакции углеводорода с активированной гидроперекисью по схеме <sup>22</sup>:

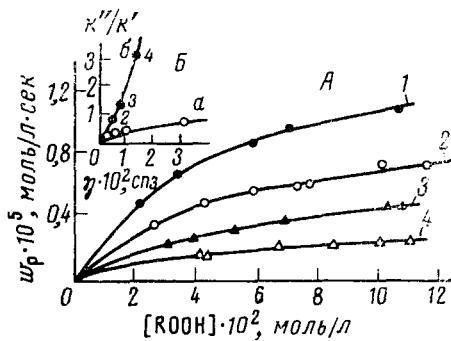
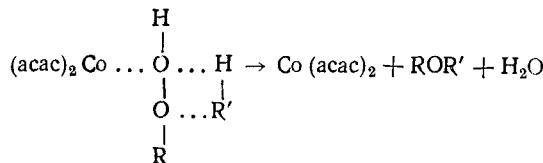
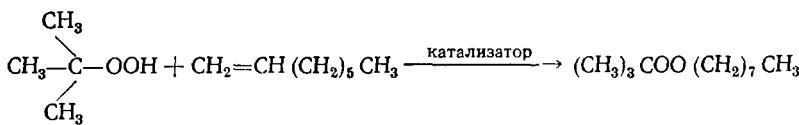


Рис. 17

где  $\text{ROOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$ ,  $\text{R}'\text{H} =$  

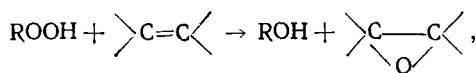
При взаимодействии

$\text{ROOH}$  с углеводородом  $\text{R}'\text{H}$  возможно образование несимметричных перекисей  $\text{ROOR}'$ :



При распаде трет-бутилгидроперекиси в циклогексене, октене-1 или кумоле в присутствии солей меди, марганца или кобальта селективность образования несимметричных перекисей достигает 90 мол. %<sup>25</sup>.

Как известно, соединения молибдена, ванадия и вольфрама катализируют бимолекулярную реакцию<sup>26, 27</sup>



лежащую в основе высокоселективного процесса получения окисей олефинов («Халкон-процесс»). Недавно показано, что эта реакция идет через промежуточное образование комплекса  $\text{ROOH}$  с катализатором. На образование таких комплексов указывает уширение полосы поглощения гидроперекисных протонов в ЯМР-спектре гидроперекиси трет-бутила под влиянием бис(циклогександиолата)  $\text{MoO}_2$ <sup>28, 29</sup> и бис(ацетилацетоната) молибденила<sup>30</sup>.

Изменение направления распада гидроперекиси и увеличение степени селективности этого процесса являются важнейшими факторами, позволяющими увеличить селективность окислительных превращений.

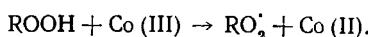
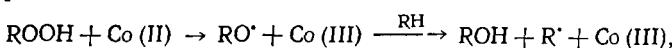
Изменение маршрута цепной реакции. Высокие селективности (свыше 95 мол. %) окисления алкилароматических углеводородов в органические кислоты можно получить, используя в качестве катализатора бромид кобальта в среде уксусной кислоты. В качестве промотирующих добавок, приводящих к дополнительному увеличению селективности реакции, применяются соединения двухвалентного марганца. Механизм катализа соединениями кобальта в присутствии ионов брома является пока дискуссионным.

Хотя конкретный механизм образования кислот неясен, возможно, что окисление осуществляется по радикально-цепному механизму, в котором катализатор принимает участие в реакции продолжения цепи согласно следующей схеме:

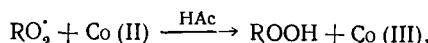
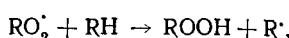
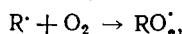
Образование кобальт-бромида:

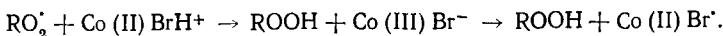


Инициирование цепи:

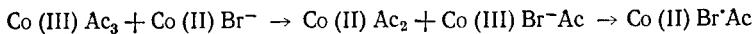


Продолжение цепи:

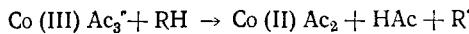




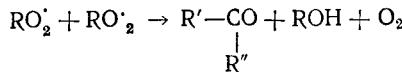
Цепь бромидного продолжения:



Суммарная реакция



Обрыв цепи:

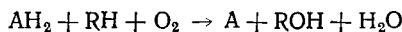


В присутствии кобальт-бромидного катализатора происходит замена цепного маршрута окисления, заключающегося в чередовании реакций радикалов  $\text{R}'$  с  $\text{O}_2$  и  $\text{RO}_2^{\cdot}$  с углеводородом, на новый, более сложный цепной маршрут, приводящий к более высокой селективности процесса. Это происходит, по-видимому, в результате подавления нежелательных маршрутов расходования перекисных радикалов и гидроперекиси.

## 6. Моделирование ферментативных процессов

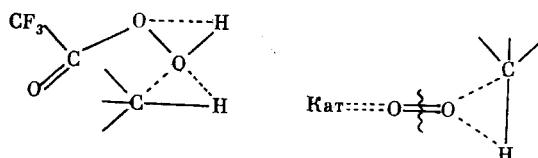
При разработке селективных процессов окисления часто предлагаются использовать принципы моделирования ферментативного окисления, которые во многих случаях обладают высокой селективностью по окисляемому субстрату. Характерным для механизма ферментативного процесса является активация реагирующих веществ, сопряжение реакций и матричный высокоорганизованный характер процесса.

**Гидроксилирование.** Этот процесс в биологических системах происходит под влиянием монооксигеназ как сопряженная реакция окисления субстрата и присущего в системе органического восстановителя  $\text{AH}_2$ <sup>31</sup>:



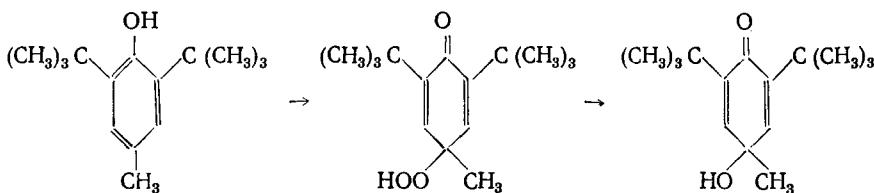
Отношение количеств образовавшегося спирта, израсходованного органического восстановителя и поглощенного кислорода равно 1:1:1. Селективность окисления по субстрату на небольших глубинах превращения достигает 100 мол. %.

Предполагается, что ферментативное окисление углеводородов происходит по оксеноидному механизму<sup>32</sup> в согласованном процессе, при котором атом кислорода молекулы  $\text{O}_2$ , активированной ферментом, внедряется по связи C—H субстрата без образования свободных радикалов. В химических системах оксеноидный механизм может осуществляться при взаимодействии ацильных гидроперекисей с RH и в катализитическом процессе эпоксидирования олефинов гидроперекисями



В зависимости от природы фермента и субстрата окисление протекает по различным механизмам. При гидроксилировании 3,5-ди-*трет*-бу-

тилгидрокситолуола, катализируемом ферментной системой, содержащей цитохром Р-450, обнаружено накопление на ранних стадиях окисления гидроперекиси. По-видимому, внедрение кислорода в этом случае проходит без разрыва связи О—О по схеме <sup>33</sup>:



В последние годы предприняты многочисленные попытки моделирования ферментативных процессов окисления. Условием такого моделирования считается одновременная передача на молекулу  $O_2$  двух электронов <sup>34</sup>. Такой перенос электронов возможен при окислении металла, способного к переносу двух или более электронов (например,  $SnHPO_4$ ,  $SnCl_2$ ,  $MoCl_3$ ,  $Mo(CO)_6$  в табл. 4) или лиганда в системе типа  $Fe^{2+}$  —

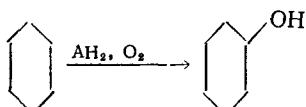
ТАБЛИЦА 4

Сопряженное окисление циклогексана ( $S_1$ ,  $S_2$  — соответственно селективность образования спирта и кетона в пересчете на израсходованный циклогексан;  $S_3$  — селективность образования спирта в пересчете на израсходованный восстановитель)

Система	$S_1$ , мол. %	$S_2$ , мол. %	$S_3$ , мол. %	Система	$S_1$ , мол. %	$S_2$ , мол. %	$S_3$ , мол. %
Монооксидаза $Fe^{2+}$ + аскорбиновая кислота	100	—	100	$SnCl_2$	100	—	5
	75	25	4	$TiCl_2$	95	5	8
Гемин + тиосалициловая кислота	60	40	8	$FeCl_2$	80	20	9

аскорбиновая кислота. Однако для известных модельных систем в настоящее время нет прямых доказательств реализации оксеноидного механизма гидроксилирования, характерного для ферментативных систем, т. е. реакции внедрения О по связи С—Н в одном акте. В то же время модельные системы позволяют с высокой селективностью гидроксилировать алканы (табл. 4) в мягких условиях. Процесс в таких системах осуществляется, по-видимому, по радикально-цепному сопряженному механизму.

Принцип сопряженного окисления углеводородов и соединений олова был использован для высокоселективного окисления углеводородов до спирта (гидроксилирование):



Селективность образования спиртов по углеводороду близка к 100 мол. % <sup>34, 35</sup>. Этот результат получен при сопряженном окислении циклогексана со  $SnCl_2$  в ацетонитриле при 20°С с образованием циклогексанола в качестве единственного продукта превращения циклогексана. Ниже сопоставлены кинетические схемы окисления циклогексана в отсутствие  $SnCl_2$  и при введении в реакцию двухвалентного олова:

«классическая» схема окисления		сопряженное окисление RH и олова	
(0) $\text{RH} \rightarrow \text{R}^{\cdot}$		(0) $\begin{cases} \text{Sn (II)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Sn (III)} + \text{HO}_2^{\cdot} \\ \text{HO}_2^{\cdot} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{R}^{\cdot} \end{cases}$	
(1) $\text{R}^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2^{\cdot}$		(1') $\text{R}^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2^{\cdot}$	
(2) $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^{\cdot}$		(2') $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{Sn (III)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{Sn(IV)}\text{OH}^-$	
(3) $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^{\cdot}$		(3') $\text{ROOH} + \text{Sn (II)} \rightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{Sn (III)}\text{OH}^-$	
(4) $\text{RO}^{\cdot} + \text{RH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}^{\cdot}$		(4') $\text{RO}^{\cdot} + \text{Sn (III)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{Sn(IV)}\text{OH}^-$	
(5) $\text{ROOH} \rightarrow$ кетон		(5') $\text{ROOH} + \text{Sn(II)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn(IV)}(\text{HO})_2 + \text{ROH}$	
(6) $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RO}_2^{\cdot} \rightarrow$ молекулярные продукты		(6') $\text{Sn (III)} + \text{Sn (III)} \rightarrow \text{Sn (II)} + \text{Sn (IV)}$	

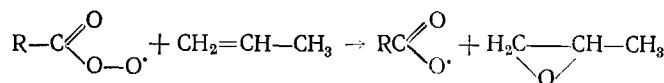
Высокая селективность процесса обусловлена заменой реакции продолжения цепи (2) с участием углеводорода на (2') с участием Sn(III) в цепи превращения, а также изменением направления распада гидроперекиси. В присутствии Sn(II) гидроперекись разлагается по молекулярному пути с образованием спирта (реакция (5')). Селективность данного процесса по восстановителю ( $\text{SnCl}_2$ ) мала (до 5 мол. %). Это означает большие затраты восстановителя в процессах, бесполезных с точки зрения получения целевого продукта — спирта. Селективность использования восстановителя может быть несколько увеличена за счет изменения состава среды. Так, при проведении реакции в смешанном растворителе (ацетонитрил — вода) селективность реакции по восстановителю возрастает до 20 мол. % (см. рис. 18).

Эпоксидирование олефинов. Реакции сопряженного окисления могут стать перспективным способом повышения селективности такого типа процессов. При этом для получения нужного продукта используются активные центры, ведущие параллельный цепной процесс превращения второго компонента сопряженной пары.

В настоящее время повсюду ведется активный поиск каталитических систем прямого окисления пропилена в окись пропилена. Экономически целесообразным считается выход окиси пропилена не ниже 75 мол. % в пересчете на израсходованный пропилен. В отсутствие катализатора в реакторах из стекла, тефлона или титана селективность прямого окисления пропилена в окись пропилена не превышает 50 мол. % на израсходованный пропилен (даже при малой степени конверсии — до  $10 \div 20$  мол. %)<sup>36</sup>.

На рис. 19 приведены кинетические кривые окисления пропилена в хлорбензоле при  $150^{\circ}\text{C}$  и 50 атм. При окислении пропилена в этих условиях образуется свыше 20 продуктов, 14 из которых приведены на рис. 19; остальные образуются в примесных количествах. При таком сложном составе реакционной смеси выделение индивидуальных продуктов представляет существенные технические трудности.

В случае сопряженного окисления пропилена и ацетальдегида эпоксидирование двойной связи происходит при участии ацильных перекисных радикалов, образующихся за счет окисления альдегида<sup>37</sup>:



Эта реакция имеет близкую аналогию с процессами ферментативного окисления, так как в одном элементарном акте происходит внедрение

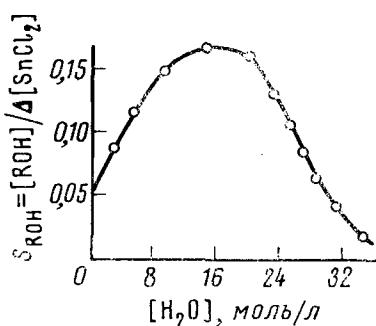


Рис. 18

Рис. 18. Зависимость селективности образования циклогексанола по израсходованному  $SnCl_2$  от концентрации воды в процессе сопряженного окисления циклогексана и  $SnCl_2$ ;  $20^\circ C$

Рис. 19. Кинетические кривые накопления продуктов окисления пропилена: 1 — окись пропилена, 2 — пропиленгликоль, 3 — пропиленгликольформиат, 4 —  $CO_2$ , 5 — муравьиная кислота, 6 — уксусная кислота, 7 — метилформиат, 8 — ацетальдегид, 9 — перекись, 10 — изопропиловый спирт, 11 — аллиловый спирт, 12 — ацетон, 13 — метанол, 14 — акролеин

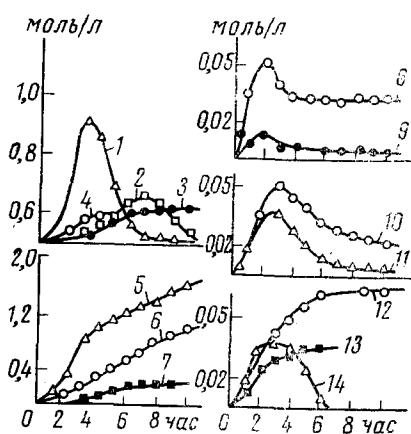


Рис. 19

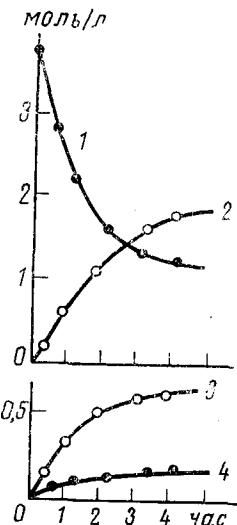


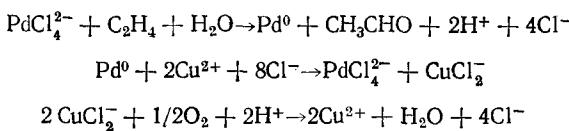
Рис. 20. Кинетические кривые расходования ацетальдегида (1) и накопления уксусной кислоты (2), окиси пропилена (3) и пропиленгликоля (4) в процессе сопряженного окисления пропилена и ацетальдегида; 50 atm,  $70^\circ C$

атома кислорода в молекулу окисляющегося вещества с разрывом связи O—O. Сопряженный процесс идет при сравнительно низких температурах ( $50$ — $70^\circ C$ ) и отличается высокими селективностями образования уксусной кислоты из ацетальдегида ( $\sim 100\%$ ) и окиси пропилена из пропилена ( $\sim 100\%$ ) (рис. 20).

Основным недостатком систем, моделирующих ферментативное окисление, является расходование восстановителя наряду с протеканием основной реакции. В большом числе случаев селективность в расчете на израсходованный восстановитель оказывается очень низкой. Следовательно, главной задачей в области повышения селективности окисления

является не столько моделирование ферментативных процессов, сколько создание новых эффективных катализитических систем, вообще отличающихся высокой эффективностью и не требующих расходования второго компонента (восстановителя).

Все рассмотренные выше ферментативные и модельные реакции сопровождаются разрывом связи O—O. Более эффективны, по-видимому, катализитические процессы, в которых присоединение кислорода идет через стадию активации углеводорода (олефина). При этом кислород переносится на субстрат из воды или идет прямое присоединение кислорода. Примером реакций такого типа может служить окисление олефинов в карбонильные соединения, катализируемое солями Pd(II) с использованием  $\text{CuCl}_2$  в качестве сокатализатора. Селективность образования низкомолекулярных альдегидов в таком процессе  $>95$  мол. %. Процесс развивается по схеме:

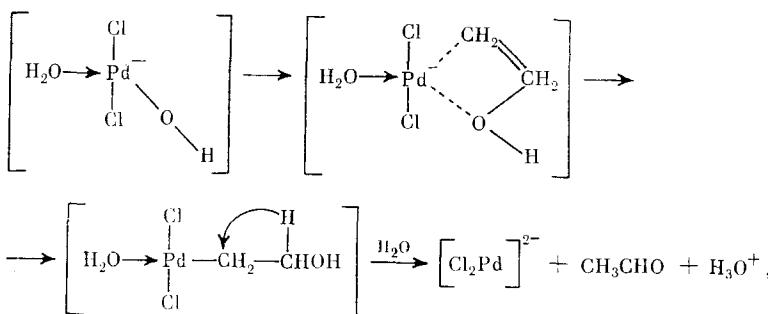


Суммарная реакция:

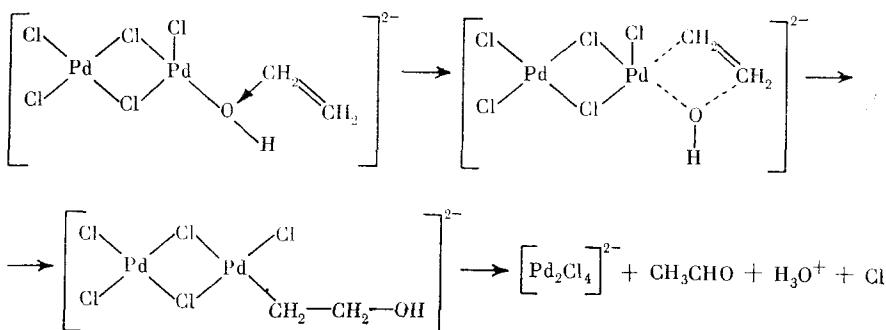


Существенным является образование в системе  $\pi$ -комплексов  $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PdCl}_2(\text{OH}^-)$ , которые подвергаются дальнейшим превращениям по двум возможным маршрутам:

I маршрут:



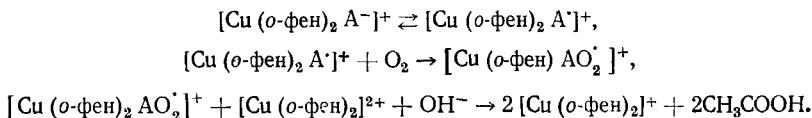
II маршрут:



Получили развитие работы, в которых вместо  $\text{CuCl}_2$  в качестве сокатализатора применяются гетерополикислоты сложного состава, со-

держащие ионы молибдена и ванадия<sup>39</sup>, что позволяет исключить из процесса ионы  $\text{Cl}^-$ . При этом окисление идет с большей селективностью вследствие отсутствия параллельных реакций хлорирования, в которых при окислении высших олефинов расходуется значительная часть про-реагировавшего углеводорода.

Спирты и кетоны селективно окисляются в кислоты в щелочных средах в присутствии комплексов меди с *o*-фенантролином. Окисление метанола в присутствии  $\text{Cu}(\text{o-фен})_2^{2+}$  в щелочных средах приводит к образованию формальдегида и уксусной кислоты с очень высокими скоростями уже при 25—30° С<sup>40, 41</sup>. В тех же условиях некоторые алифатические кетоны (метилэтилкетон) селективно окисляются в кислоты<sup>42</sup>. Процесс развивается через промежуточное образование комплекса карбаниона  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{A}^-)$  с  $\text{Cu}(\text{o-фен})_2^{2+}$ :



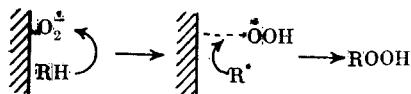
Два последних случая можно рассматривать как примеры окислительных процессов, более выгодных с точки зрения их селективности, чем даже ферментативные.

## 7. Гетерогенный катализ в реакциях окисления

Жидкофазное окисление углеводородов в присутствии гетерогенных катализаторов протекает по двум различным механизмам.

I. Гетерогенно-гомогенный процесс с образованием радикалов на поверхности катализатора и последующим их переходом в жидкую fazу<sup>43—45</sup>. Катализатор лишь инициирует цепную реакцию; селективность процесса остается такой же, как и в отсутствие катализатора, меняется лишь скорость превращения. В качестве примера может служить жидкокофазное окисление этилбензола в присутствии  $\text{Ag}_2\text{O}$ <sup>46</sup>. Реакция идет по цепному механизму с короткими цепями с образованием метилфенилкарбинола и ацетофенона в актах обрыва цепей. Эти катализаторы активны в распаде гидроперекиси, и селективность образования  $\text{ROOH}$ , как правило, невелика.

II. Гетерогенный процесс без выхода радикалов в объем<sup>47</sup> может осуществляться по схеме



Образование частицы  $\text{O}_2^{\cdot}$  установлено при газофазном окислении на нанесенных катализаторах, а также при жидкофазном окислении кумола (рис. 21)<sup>48, 49</sup>. При этом появляется принципиальная возможность получения высоких выходов гидроперекисей, так как такие катализаторы, как правило, не разрушают  $\text{ROOH}$ , и в объеме не образуется свободных радикалов (гидроперекись не распадается цепным путем).

Условия, при которых радикалы  $\text{RO}_2^{\cdot}$  не выходят в объем и окисление углеводородов происходит на поверхности катализатора за счет активации кислорода, достигаются в результате применения метода донорно-акцепторного модифицирования катализатора<sup>49</sup>. Модифицирование осуществляется путем введения добавок в газовую, жидкую и твердую fazы. При этом изменяется как скорость процесса, так и степень его селективности. Акцепторными свойствами при использовании

ТАБЛИЦА 5

## Селективные катализитические системы окисления алкилароматических углеводородов в гидроперекиси

Катализа- тор	Добавка	$S_{ROOH}$ , мол.%	$S_{ROH}$ , мол.%	$S_{RC(O)R}$ , мол.%	$C$ , мол.%
Окисление этилбензола					
Ag <sub>2</sub> O	—	20,0	50,0	30,0	1,3
Ag <sub>2</sub> O	гидроперекись кумила (Na-соль)	81,0	11,0	8,0	0,5
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	20,0	50,0	30,0	2,5
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ацетофенон + метилфенилкарбинол	77,0	19,2	3,8	1,8
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 ат.-% Ca	54,5	19,5	26,0	0,6
Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 ат.-% Ca + ацетофенон + метилфе- нилкарбинол	96,0	3,0	1,0	0,6
Окисление тетралина					
Ag <sub>2</sub> O	—	10,0	26,0	64,0	6,0
Ag/SiO <sub>2</sub>	—	18,0	36,0	46,0	7,5
Ag/SiO <sub>2</sub>	тетралол + тетралон	93,0	2,2	1,8	6,3

ТАБЛИЦА 6

## Сопряженное окисление пропилена и ацетальдегида при 70° С и 50 атм., растворитель — бензол

Система	Селективность, мол.%		
	по C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	по CH <sub>3</sub> CHO	по CH <sub>3</sub> CO
окись пропилена			уксусная кислота
Без катализатора	95,0	23,0	92,0
Ag <sub>2</sub> O (1,0 г/л)	98,0	63,0	96,0

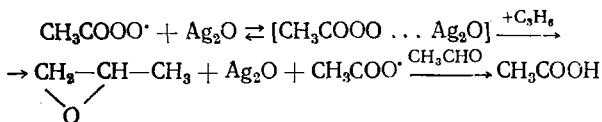
в качестве катализатора Ag<sub>2</sub>O обладают кислород, гидроперекись, спирт, 2,4,6-дицианометилентринитрофлуоренон и др. Активность модифицированных катализаторов по отношению к распаду гидроперекиси оказывается сильно подавленной, и селективность процесса по гидроперекиси существенно возрастает.

Модификация происходит также и под влиянием продуктов реакции (табл. 5). В этом случае селективность процесса увеличивается с повышением степени конверсии. Так, при окислении тетралина на начальных стадиях реакция неселективна — в равных количествах накапливаются гидроперекись, кетон и спирт<sup>50</sup>. С увеличением степени конверсии тетралина распад гидроперекиси прекращается, и на катализаторе, модифицированном продуктами окисления, происходит только активация кислорода, в результате чего гидроперекись тетралина становится единственным продуктом реакции (табл. 5).

Для увеличения селективности окисления применяется модификация нанесенных катализаторов. Модификация нанесенного катализатора Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавками кальция позволяет увеличить селективность окисления этилбензола до гидроперекиси с 20 до 54,5 мол.%, а модификация системой 0,2 ат.-% Ca — ацетофенон — метилфенилкарбинол увеличивает селективность  $S_{ROOH}$  до 96 мол.%.<sup>50</sup>

Гетерогенный катализ в сопряженном окислении<sup>51</sup>. Важным показателем процесса получения окиси пропилена и уксусной кислоты является «коэффициент использования активного кислорода», т. е. селективность образования окиси пропилена в расчете на прореаги-

ровавший альдегид ( $\gamma$ ). В отсутствие катализатора (при  $70^\circ\text{C}$  в бензоле под давлением 50 атм)  $\gamma=0,3$ . Использование окиси серебра в качестве гетерогенного катализатора позволяет значительно увеличить  $\gamma$  (см. табл. 6). Процесс в этом случае осуществляется с участием комплексов перекисных радикалов с катализатором:



**Каталитическое окисление на цеолитах.** Цеолит никеля является высокоеффективным катализатором окисления метанола кислородом в газовой фазе ( $350^\circ\text{C}$ )<sup>52</sup>. Селективность процесса зависит от условий приготовления катализатора, в частности от рН среды. В кислых

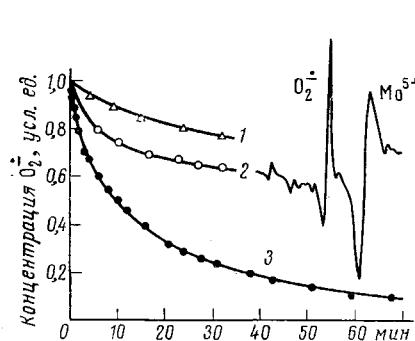


Рис. 21

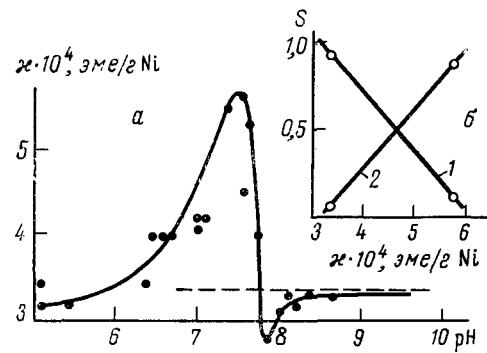


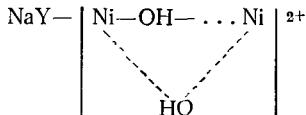
Рис. 22

Рис. 21. Спектр ЭПР анион-радикала  $\text{O}_2^-$ , регистрируемого в жидкой фазе на поверхности гетерогенного катализатора ( $\text{Mo(V)}/\text{MgO}$ ), и кинетические кривые его расходования в различных углеводородах: 1 — этилбензол, 2 — кумол, 3 — циклогексен;  $20^\circ\text{C}$

Рис. 22. а — Зависимость магнитной восприимчивости никеля ( $\chi$ ) в цеолитах от pH ионного обмена; пунктиром изображена магнитная восприимчивость ионов никеля; б — селективность превращения метанола: 1 — в диметиловый эфир  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  и 2 — в продукты окисления ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , формальдегид) в зависимости от магнитной восприимчивости цеолита никеля

средах никель на цеолите находится в форме изолированного иона —  $\text{NaY} \dots \text{Ni}^{2+}$ . При этом процесс на катализаторе идет с образованием диметилового эфира в качестве основного продукта реакции (кислотно-основной механизм).

При использовании сред, близких к нейтральным (при pH от 7 до 7,6) никель на цеолите находится в форме комплекса:



Этот комплекс обладает высокой магнитной восприимчивостью, и на катализаторе идет окислительно-восстановительный процесс. Наличие группы OH в каталитическом комплексе облегчает перенос электрона и образование формальдегида и других продуктов окисления (рис. 22). Таким образом, изменяя магнитную восприимчивость катализатора, можно влиять на селективность окислительных процессов.

## VII. ПРОЦЕССЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

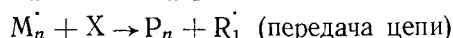
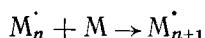
Понятие селективности применительно к процессам полимеризации может рассматриваться в двух смыслах: 1) получение определенной молекулярной структуры для гомополимеров или тактичности, регулярности, разветвленности и композиционной неоднородности для сополимеров; 2) получение продукта с заданным молекулярно-массовым распределением (ММР) и заданным значением средних молекулярных масс (моментов распределения  $M_N$ ).

Классическая схема радикальной полимеризации включает в себя следующие стадии.

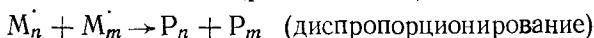
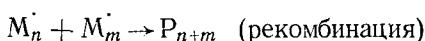
1. Инициирование:



2. Рост цепи:



3. Обрыв цепи:



Наиболее узкое ММР полимера получается при изотермическом режиме синтеза, причем ширина распределения определяется механизмом обрыва растущих цепей. Обрыв за счет рекомбинации радикалов приводит к так называемому распределению Шульца ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5$ ), обрыв путем диспропорционирования радикалов — к закономерному распределению ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,0$ ). Реакция передачи цепи на мономер, растворитель, инициатор и т. п. приводит к экспоненциальному распределению.

Ширину ММР при радикальной полимеризации можно увеличить с помощью различных приемов, что может иметь практическое значение при промышленном синтезе продуктов с желательным комплексом физико-механических и реологических свойств, если «оптимум» свойств материала лежит в области широких ММР. По-видимому, это имеет место для основных крупнотоннажных термопластов: полиэтилена высокой и низкой плотности, поливинилхлорида и полистирола. Для улучшения реологических свойств расплавов этих материалов ММР должно быть достаточно широко ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n \geq 2,0$ ).

### 1. Регулирование скоростей обрыва цепи в радикальной полимеризации

Классические представления о механизме радикальной полимеризации как типичной цепной реакции, в которой длина цепи регулируется скоростью обрыва цепи, позволяет управлять процессом полимеризации, изменяя скорость зарождения цепи<sup>53</sup>. Существуют также возможности управления элементарными стадиями процесса, основанные на использовании взаимодействия мономера и радикала роста с реакционной средой.

Реакционная способность мономеров и радикалов меняется в результате их связывания с молекулами среды. Некоторые модификаторы могут вызывать изменение энергии сопряжения и распределения электронной плотности в мономере и радикале. Если модификаторы принимают участие в образовании переходного комплекса, они, естественно, влияют на его энергию, конфигурацию и на его химическую природу. При

этом происходит замена свободно-радикального механизма роста цепи на комплексно-радикальный. Влияние среды, однако, не всегда может быть сведено только к рассмотрению химических аспектов взаимодействия.

**Регулирование скоростей обрыва цепи.** Использование гель-эффекта. Влияние инициирующих добавок. Элементарная реакция бимолекулярной гибели макrorадикалов на ранних стадиях гомогенной жидкофазной полимеризации контролируется физическими факторами и зависит от физических характеристик реакционной среды и образующихся макромолекул.

Эффект Нориша — Троммсдорфа (гель-эффект — ускорение радикальной полимеризации после накопления в системе достаточно большого количества растворенного полимера) является примером доминирующего влияния физических факторов на кинетику гомогенных полимеризационных процессов. Проявление гель-эффекта связывается с агрегацией макромолекул и образованием в полимеризующейся системе сплошной трехмерной флюктуационной сетки, в которой «застревают» макrorадикалы<sup>54, 55</sup>. В результате замедляется гибель активных центров вследствие рекомбинации или диспропорционирования. В то же время активные центры доступны для молекул мономера, и рост полимерной цепи в течение некоторого времени продолжается. При больших глубинах превращения реакция роста цепи переходит в диффузионную область.

Характер диффузионных ограничений, налагаемых на элементарные реакции при радикальной полимеризации, определяется физическими характеристиками макромолекул и макrorадикалов, а также межмолекулярными взаимодействиями в системе. Используя эффекты взаимодействия мономеров и радикалов с реакционной средой, можно управлять элементарными стадиями радикальной полимеризации с помощью как химических, так и физических факторов.

Создавая высоковязкую систему, используя низкие концентрации мономера или вводя добавки, обеспечивающие высокие скорости инициирования цепи, можно изменить скорость реакции бирадикального обрыва цепи. Увеличение концентрации инициатора в полимеризующейся смеси позволяет поддерживать заданное значение ММР до больших глубин превращения исходного мономера. Подобная система может приближаться к «живой» (безобрывной) полимеризации.

## 2. Полимеризация при расстекловывании реакционных смесей (переохлажденная жидкость)

Радикально-цепные процессы полимеризации практически не идут, когда система находится в стеклообразном состоянии вследствие малой подвижности частиц и низкой температуры, несмотря на высокую концентрацию активных центров. Однако эти реакции весьма эффективно протекают при переходе системы из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость. Достаточно высокая вязкость переохлажденной жидкости препятствует бимолекулярной гибели активных центров, и реакция развивается по механизму «живых» цепей (табл. 7). Для селективности таких реакций важную роль играет взаимодействие реагирующего центра с матрицей мономера (например, метилакрилата)<sup>56, 57</sup>. При расстекловывании спиртовой матрицы макrorадикал находится в специфической конформации, обеспечивающей большое время жизни такого радикала. В результате в системе идет интенсивная полимеризация.

ТАБЛИЦА 7  
Константы роста,  $\text{см}^3/\text{сек}$

Полимеризация	$10^{12} \cdot k_p^0$	$E$ , кал/моль	$10^3 \cdot k_p^0$	$E$ , кал/моль	$10^{18} \cdot k_p^0$	$E$ , кал/моль
		Кристалл		Расстекловывание		Жидкость
Акриловой кислоты	6	11 000	5	10 700	20	3000
Метилакрилата	—	—	1	10 000	2	4700
Метилметакрилата	—	—	не полимеризуется		0,8	4700

На рис. 23 представлены спектры ЭПР свободных полимерных радикалов, полученных при  $\gamma$ -облучении замороженных растворов акриловой кислоты в этиловом спирте (17%), снятые при различных температурах (при постепенном размораживании раствора). Спектр I получен при 77 К и представляет собой наложение спектров ЭПР радикалов

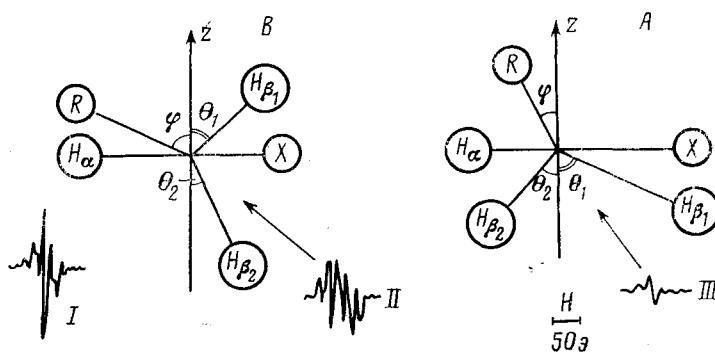
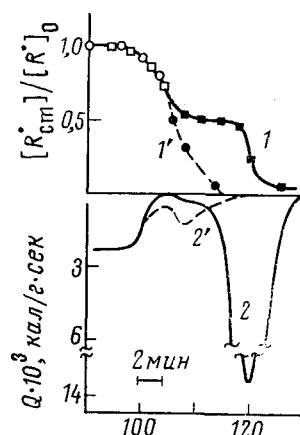


Рис. 23. Температурные зависимости стационарной концентрации радикалов ( $I, I'$ ) и скорости полимеризации (калориметрические кривые) ( $2, 2'$ ) в  $\gamma$ -облученных замороженных растворах акриловой ( $I, 2$ ) и метакриловой ( $I', 2'$ ) кислоты в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; I, II и III — спектры ЭПР, возникающие при размораживании  $\gamma$ -облученного раствора акриловой кислоты в этиловом спирте при 77, 110 (конформация B) и 125 К (конформация A) соответственно



$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$  и  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOOCCH}_3$ . Некоторый вклад в структуру спектра вносит также стабилизированный электрон. При нагреве образца до 110 К (переохлажденная жидкость) наблюдается уменьшение концентрации радикалов (падение интенсивности спектра). Спектр ЭПР радикала, фиксируемый при этом в системе (спектр II), состоит из пяти хорошо разрешенных компонент с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2 : 2 : 1, что соответствует конформации радикала B с углом  $\varphi = 75^\circ$ . В такой системе взаимодействие между алкильной группой и группой COOH(x) ослабляется, что обусловливает большое время жизни радикалов (образова-

ние «живых» радикалов). При повышении температуры выше 120 К полимерная цепь приобретает возможность трансляционных перемещений. Макрорадикал сворачивается и имеет обычную конформацию (*A* на рис. 23) с углом  $\phi = 15^\circ$ , что соответствует тройльному спектру ЭПР (спектр III).

Полимеризация акриловой кислоты при 100—110 К при расстекловывании матрицы (т. е. в условиях, когда в системе образуются «живые» радикалы) протекает с очень высокими скоростями. На рис. 23 кривая 2 соответствует изменению скорости полимеризации, измеренной калориметрически в процессе размораживания образца. После характерной «ступеньки», связанной с переходом в жидкое переохлажденное состояние, наблюдается тепловыделение, обусловленное полимеризацией. Концентрация радикалов в этом температурном интервале изменяется мало (рис. 23, кривая 1).

При полимеризации метакриловой кислоты конформация, соответствующая «живым» радикалам, не образуется, так как наличие метильной группы препятствует взаимодействию радикала со спиртовой матрицей. Время жизни радикала мало, концентрация радикалов монотонно падает с ростом температуры (рис. 23, кривая 1'), и эффекта постполимеризации не наблюдается (рис. 23, кривая 2', пунктир).

В вязкой переохлажденной жидкости, образующейся при расстекловывании, время взаимного контакта реагентов много больше, чем в газовой и жидкой фазах. Поэтому состав сополимера, получающегося в вязкой переохлажденной жидкости, не зависит от взаимной реакционной способности сомономеров, а определяется только их исходной концентрацией<sup>58</sup>. Состав сополимера акриловой кислоты и акриламида при расстекловывании спиртовой матрицы, действительно, полностью соответствует исходному раствору, в то время как в растворе константы сополимеризации этих мономеров различны, и состав сополимера отличается от состава исходного раствора. Таким образом, метод позволяет создавать полимеры определенной композиционной однородности.

**Структура образования макромолекул.** Управляя процессами структурообразования макромолекул в ходе полимеризации, можно полностью исключить реакцию гибели макрорадикалов и перейти во внешнегомогенной жидкой системе с радикальной полимеризацией по механизму «живых» цепей<sup>59–63</sup>.

Показано, что при фотоинициированной полимеризации метилметакрилата (ММА) в смеси с о-фосфорной кислотой после выключения источника инициирования реакция продолжается с постоянной, хотя и несколько меньшей скоростью вплоть до глубоких степеней конверсии (рис. 24). Число цепей в ходе постполимеризации не меняется. Реакция идет вследствие накопления на «световой стадии» макрорадикалов полиметилметакрилата (ПММА), не участвующих в реакции бимолекулярного обрыва<sup>59, 64, 65</sup>. Введение другого мономера после исчерпания исходного метилметакрилата приводит к возобновлению полимеризации и образованию блок-сополимеров<sup>66</sup>. Причина сохранения числа растущих цепей (макрорадикалов) в этих внешне гомогенных растворах состоит в формировании устойчивой флуктуационной сетки с участием макрорадикалов ПММА, скрепленной сеткой водородных связей между —COOCH<sub>3</sub>-группами в звеньях ПММА и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Безобрывную радикальную постполимеризацию можно осуществлять также путем медленного нагрева предварительно облученных при  $-196^\circ\text{C}$  стеклообразных мономеров или их смесей с комплексообразователями ( $\gamma$ -или УФ-облучение). Примером такого процесса может служить постполимеризация бутилметакрилата в присутствии ZnCl<sub>2</sub>.

Эти процессы можно контролировать методами ЭПР и калориметрии<sup>67</sup>. При переходе через интервалы расстекловывания часть накопленных облучением радикалов гибнет; оставшиеся радикалы продолжают расти, и дальнейшая постполимеризация протекает по практический безобрывному механизму.

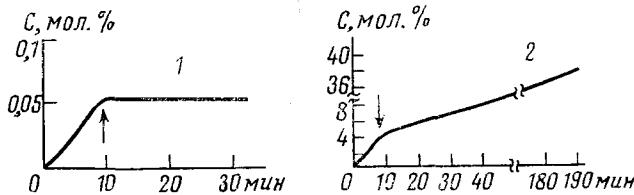
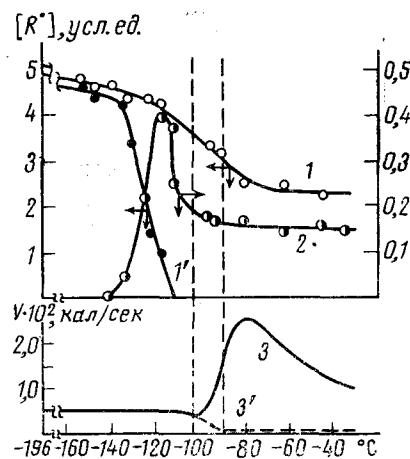


Рис. 24. Кинетика полимеризации ( $C$  — степень конверсии) метилметакрилата в массе (1) и в смеси с *o*-фосфорной кислотой (2). Стрелкой помечен момент выключения света

Рис. 25. Постполимеризация в  $\gamma$ -облученной системе бутилметакрилат (БМА) —  $ZnCl_2$  (1 : 0,45). Изменение концентрации суммы радикалов ( $1, 1'$ ), олигомерных радикалов  $(BMA)_n$  (2) и тепловыделения ( $3, 3'$ ) в системе при полимеризации в присутствии  $ZnCl_2$  ( $1-3$ ) и без комплексообразователя ( $1'-3'$ ). Пунктирными линиями выделена область расстекловывания



Постполимеризация идет при участии олигомерных радикалов. Облучение замороженных растворов ( $-196^\circ C$ ) бутилметакрилата (БМА) приводит к образованию мономерных радикалов, спектр ЭПР которых состоит из семи линий ( $\Delta H = 22,5 \text{ Гц}$ ). При повышении температуры до  $-150 \div -130^\circ C$  происходит присоединение молекулы мономера к радикалу и образование олигомерных радикалов. Концентрация мономерных радикалов падает, в системе накапливаются олигомерные радикалы. При  $-130 \div -110^\circ C$  в системе присутствуют только олигомерные радикалы (рис. 25).

При  $-100 \div -80^\circ C$  основная часть радикалов рекомбинирует. Однако в отличие от полимеризации БМА в отсутствие  $ZnCl_2$  в системе устанавливается стационарная концентрация  $[(BMA)_n]$ , обеспечивающая быструю постполимеризацию при этой температуре. В результате получаются полимеры с достаточно узким ММР, молекулярные массы которых задаются дозой облучения и определяются формулой:

$$\bar{M}_n = \frac{q[BMA]}{[R^{\cdot}]},$$

где  $q$  — глубина превращения,  $[BMA]$  — концентрация мономера,  $[R^{\cdot}]$  — концентрация радикалов.

Таким образом, влияние на скорость рекомбинации макрорадикалов путем изменения температуры реакции, облучения растворов или введения комплексообразователей позволяет решать одну из задач повышения селективности применительно к процессам полимеризации — задачу получения продукта с определенным молекулярно-массовым распределением.

**Радиационная привитая полимеризация.** Использование эффекта влияния вязкости среды на скорость бимолекулярного обрыва цепи позволило разработать новый метод радиационной привитой полимеризации<sup>68</sup>. Обычная радиационная полимеризация мономера идет относительно медленно или приводит к образованию полимера с небольшой молекулярной массой. Если предварительно облучить небольшую «затравку» полимера, а затем внести ее в среду мономера, степень конверсии возрастает в сотни раз и образуется полимер с высокой молекулярной массой. Сущность эффекта заключается в том, что радикалы, образовавшиеся в твердофазной «затравке» и ведущие цепь полимеризации, практически не рекомбинируют. В результате выход полимера и его молекулярная масса возрастают на несколько порядков.

Метод был реализован на примере получения тефлона полимеризацией тетрафторэтилена<sup>68</sup>. Облучение тетрафторэтилена дозой 0,05 *Мрад* приводит к образованию тефлона с малым выходом и низким значением молекулярной массы. Применение «затравки» увеличивает выход тефлона в 200 раз и молекулярную массу на два порядка.

### 3. Полимеризация в реакторах непрерывного действия

Важным фактором, влияющим на величину ММР, является проведение реакции в реакторах идеального смешения или вытеснения<sup>69, 70</sup>. При этом уширение или сужение ММР при переводе процесса с периодического на непрерывный режим зависит от времени жизни активного центра. Критерием уширения ММР при переходе на непрерывный режим является неравенство  $\tau_n \ll \tau$ , где  $\tau_n$  — среднее время жизни активных центров,  $\tau$  — среднее время пребывания частиц в реакторе идеального смешения. Такой способ проведения реакции оказывает также регулирующее действие на состав полимера при сополимеризации.

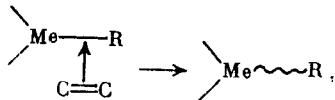
Если в реакторе периодического действия мономеры, реагирующие с разными скоростями, образуют сополимер переменного состава, то в реакторе смешения процесс протекает с постоянной скоростью, в результате чего образуется сополимер однородного состава<sup>71</sup>. В некоторых случаях целесообразно проводить полимеризацию в каскаде реакторов с различными режимами осуществления процесса. Оптимальные условия проведения процесса определяются в этом случае путем анализа кинетической модели процесса с использованием методов математического моделирования.

Такие исследования были проведены для радикальной полимеризации стирола в масце<sup>72</sup>. Установлено, что оптимальный состав полимера может быть достигнут при проведении полимеризации в каскаде реакторов, состоящем из двух последовательно соединенных реакторов идеального смешения, в которых процесс ведется в разных температурных режимах, и реактора идеального вытеснения с адиабатическим режимом.

ММР конечного продукта несколько сужается по сравнению с расчетанным вследствие механохимических эффектов при экструзии расплава. Этим путем удается получать продукт с  $M_w/M_n = 2,7 - 3,0$ , что достаточно близко к эмпирически найденному «оптимуму» механических и реологических свойств для термопласта этого типа.

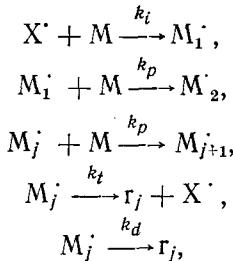
#### 4. Гомогенный катализ

Сужение молекулярно-массового распределения макромолекул может быть достигнуто путем полимеризации олефинов в присутствии растворимых катализаторов. В этих случаях акты роста полимерной цепи происходят в координационной сфере переходного металла:



т. е. макрорадикал связан с металлом в ходе всего полимеризационного процесса. Обрыв цепи в отличие от чисто радикальных процессов осуществляется в основном по мономолекулярным реакциям. Реакции передачи цепи в этих процессах заторможены, разветвления макромолекул практически не происходит.

Наиболее узкие молекулярно-массовые распределения полиэтилена удается получить с использованием растворимых катализитических систем  $(C_2H_5)_2TiCl_2 + AlR_2Cl$ , в которых каталитические центры однородны<sup>73, 74</sup>. Общая схема полимеризации может быть представлена следующим образом:



где  $X^\cdot$  и  $M$  — активный центр и мономер,  $k_i$ ,  $k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_d$  — константы инициирования, роста, передачи и обрыва цепи. Теоретическая форма молекулярно-массового распределения определяется выражением

$$L_j = \{M_j + r_j\}_1^\infty,$$

где  $M_j$  и  $r_j$  — концентрация «живых», т. е. растущих, и неразвивающихся («мертвых») цепей. Для сравнения теоретического ММР с экспериментальными данными можно пользоваться интегральным выражением, которое имеет вид<sup>74</sup>:

$$\frac{jL_j}{\sum_{j=1}^{\infty} jL_j} \cdot 100 = W'_j = \frac{w_i}{2} + \sum_{\alpha=1}^{i-1} w_\alpha.$$

Как показали расчеты, отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,8—2,2$ . Полученное значение хорошо совпадает с экспериментально определенными величинами  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ .

На рис. 26 приведены ММР полиэтилена, полученного при радикальной каталитической полимеризации. Видно, что использование гомогенного катализатора приводит к резкому сужению ММР, т. е. к возрастанию селективности полимеризации.

Узкое молекулярно-массовое распределение ( $M_w/M_n \leq 2$ ) полипропилена получено в работе<sup>75</sup> при проведении полимеризации пропилена в гептане при низких температурах ( $-20 \div -60^\circ C$ ) в присутствии

катализитической системы  $\text{VCl}_4 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ , которая в этих условиях находится в гомогенном состоянии. При увеличении температуры (выше

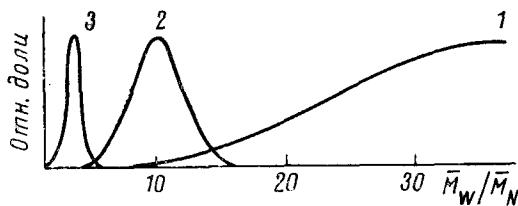
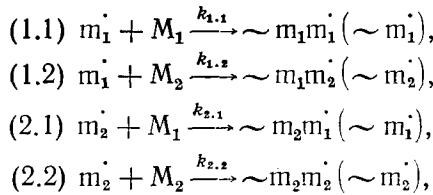


Рис. 26. Молекулярно-массовые распределения для полиэтилена высокого (1) и среднего (2) давлений и при катализитической полимеризации в присутствии гомогенного катализатора (3)

$-10^\circ\text{C}$ ) наблюдало появление твердой фазы катализатора и резкое уширение ММР ( $M_w/M_n$  увеличилось до 30).

**Катализ радикального присоединения. Регулирование состава сополимеров.** Обычно радикальная сополимеризация рассматривается как статистический процесс, в котором вероятности присоединения мономеров к растущей цепи определяются их концентрациями и природой заместителя при двойной связи. Сополимеризация в этом случае протекает по схеме:



где  $\dot{m_1}$  и  $\dot{m_2}$  — концевые звенья растущей полимерной цепи, образованные путем присоединения молекул  $M_1$  и  $M_2$  соответственно; первый индекс констант относится к концевому мономерному звену макрорадикала.

Состав сополимера зависит от отношения констант  $k_{1.1}/k_{1.2}=r_1$  и  $k_{2.2}/k_{2.1}=r_2$  и определяется формулой:

$$\frac{d[\dot{m}_1]}{d[\dot{m}_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (20)$$

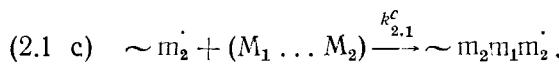
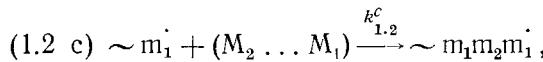
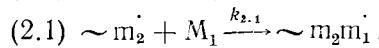
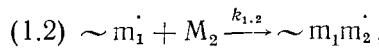
Существует ряд бинарных систем, сополимеризация в которых приводит к образованию сополимеров со строгим чередованием мономерных звеньев  $m_1 m_2 m_1 m_2$ , т. е. достигается предельная избирательность в реакции роста цепи. В некоторых случаях это происходит и без применения каких-либо специальных добавок в силу особенностей химической природы конкретных мономерных пар. В частности,  $\alpha$ -олефины, некоторые диены и виниловые эфиры ( $M_1$ ) при радикальном инициировании образуют строго чередующиеся сополимеры с малеиновым ангидридом, некоторыми другими производными малеиновой кислоты и с  $\text{SO}_2$  ( $M_2$ ).

Однако такого рода комбинации скорее являются исключениями. В большинстве случаев реакционные способности мономеров не способствуют строгому чередованию элементарных актов типа (1.2) и (2.1) в приведенной выше схеме. В частности,  $\alpha$ -олефины, виниловые эфиры и диены не способны образовывать чередующиеся сополимеры с большинством известных мономеров. Более того, двойные связи в олефинах и виниловых эфирах относительно малоактивны и с большим трудом вступают в реакции типа (1.2) и (2.1). Поэтому их вовлечение в радикальную сополимеризацию вообще затруднительно. Наконец, в случае  $\alpha$ -олефи-

нов возникает еще дополнительное препятствие — деградационная передача цепи на мономер, приводящая к образованию малоактивных радикалов аллильного типа и соответственно резко уменьшающая вероятность всех четырех реакций продолжения цепи.

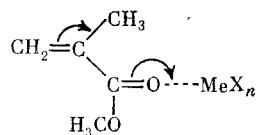
Перечисленные осложнения удается преодолеть и получить строго чередующиеся сополимеры названных выше мономеров группы  $M_1$  с виниловыми мономерами типа  $\text{CH}_2=\text{CHX}$ , где  $X=-\text{COOR}$ ,  $=-\text{CN}$ ,  $=-\text{C}(\text{O})\text{R}$  (акрилаты, метакрилаты, акрилонитрил и др.), путем проведения радикальной сополимеризации в присутствии комплексообразователей — кислот Льюиса ( $\text{AlRCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и др.).

Рядом методов, в частности путем непосредственного наблюдения методом ЭПР последовательности элементарных актов (инициирование и рост цепи), приводящих к образованию молекул чередующихся сополимеров, показано, что полимеризация во всех случаях представляет собой радикально-цепную реакцию, инициированную монорадикалами<sup>64</sup>. Рост цепи в зависимости от природы мономеров и условий реакции осуществляется путем последовательного присоединения либо отдельных молекул мономеров, либо донорно-акцепторных комплексов ( $M_1 \dots M_2$ ) к растущим радикалам цепи по схеме



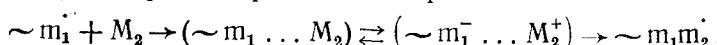
Примерами систем, где преобладающими являются реакции (1.2) и (2.1), являются сополимеризация малеинового ангидрида с 2,3-диметилбутадиеном<sup>67, 76</sup>, и винилфениловым эфиrom<sup>64</sup>, метилметакрилата с 2,3-диметилбутадиеном в присутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ <sup>67, 76, 77</sup> и т. д. Рост цепи осуществляется путем присоединения донорно-акцепторных комплексов сомономеров (реакции (1.2c) и (2.1c)) при сополимеризации  $\text{SO}_2$  с 2,3-диметилбутадиеном или винилацетатом<sup>76</sup>, малеинового ангидрида с винилбутиловым эфиrom<sup>64</sup>. Во многих случаях существуют одновременно все типы реакций роста цепи (сополимеризация малеинового ангидрида с винилацетатом)<sup>64, 79</sup>.

Механизм сополимеризации в присутствии кислот Льюиса включает образование комплекса кислоты Льюиса со свободными полимерными радикалами ( $\sim m_1^\cdot$  или  $\sim m_2^\cdot$ ) или мономерами<sup>80–82</sup>:

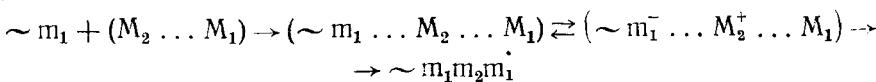


Образование комплексов свободных радикалов с  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  и др. показано методом ЭПР по систематическим изменениям, возникающим в ЭПР-спектрах радикалов в присутствии этих соединений<sup>80</sup> (рис. 27 А, Б).

Донорно-акцепторные взаимодействия между радикалом и присоединяющейся частицей снижают, как показали квантовохимические расчеты, свободную энергию образования переходного комплекса в реакциях



или



В результате роста констант скорости  $k_{1,2}$  и  $k_{2,1}$  величины  $r_2$  и  $r_1$  (см. стр. 1374) падают по мере увеличения концентрации комплексообразователя, который в данном случае фактически выступает в роли селективного катализатора радикального присоединения (табл. 8). При очень

ТАБЛИЦА 8

**Сополимеризация бутилметакрилата с 2,3-диметилбутадиеном в присутствии кислот Льюиса**

Инициатор	Температура, °C	$\frac{[MeX_n]}{[M_1]}$	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
$MeX_n = ZnCl_2$					
$[AIBN] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	50	0	$0,45 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,03$	0,212
		0,15	$0,23 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,10$	0,094
		0,25	$0,10 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,03$	0,040
$MeX_n = Al(C_2H_5)_2Cl$					
$Y\Phi(\lambda > 313 \text{ нм})$	15	0,10	$0,11 \pm 0,042$	$0,048 \pm 0,036$	0,0053
		0,25	$0,058 \pm 0,018$	$0,013 \pm 0,015$	0,0007
		0,15	$0,044 \pm 0,027$	$0,010 \pm 0,024$	0,004

малых  $r_1$  и  $r_2$  ( $r_1 \rightarrow 0$  и  $r_2 \rightarrow 0$ ) соотношение мономерных звеньев  $m_1$  и  $m_2$  в сополимере, согласно (20), равно

$$d[m_1]/d[m_2] = 1 \text{ и } [\bar{m}_1] = [\bar{m}_2],$$

и образуется полностью чередующийся сополимер, независимо от начальной концентрации сомономеров в растворе. На рис. 27 представлена зависимость состава сополимера (доли  $m_1$  в составе сополимера) от состава смеси сомономеров при сополимеризации бутилметакрилата ( $M_1$ ) с 2,3-диметилбутадиеном ( $M_2$ ) в присутствии  $Al(C_2H_5)_2Cl^{80}$ . По мере увеличения концентрации катализатора возрастает селективность сополимеризации. При достаточно больших значениях  $[Al(C_2H_5)_2Cl]$  могут быть достигнуты условия, в которых образуется полностью чередующийся полимер ( $[m_1] = [m_2] = 0,5$ ) в широком интервале изменения содержания мономера  $M_1$  в смеси (от 5 до 95%). Чередующаяся сополимеризация, протекающая по реакциям (1.2c) и (2.1c), является предельным случаем нестатистических радикальных процессов.

При сополимеризации  $SO_2$  с 2,3-бутадиеном обнаружено<sup>64</sup>, что природа концевого звена растущего радикала задается природой (донорно-акцепторными свойствами) инициирующего радикала и не изменяется в ходе роста цепи. Тем самым в зависимости от типа инициирующих радикалов могут существовать в различных соотношениях радикалы  $\sim SO_2^\cdot$  и  $\sim CH_2 - C \overset{\cdot}{\cdots} C \overset{\cdot}{\cdots} CH_2$ , ведущие две независимые цепи полимеризации.

При сополимеризации мономеров с однотипными функциональными группами (например,  $COOR$ ) в присутствии кислот Льюиса возможен

другой крайний случай — «исчезновение» различий в реакционной способности мономеров в реакции роста цепи ( $r_1 \rightarrow 1$  и  $r_2 \rightarrow 1$ ). Этот эффект был обнаружен при сополимеризации метилметакрилата с метилакрилатом в присутствии  $ZnCl_2$  и  $AlBr_3$ <sup>83</sup> и подтвержден позднее на некоторых других системах<sup>64</sup>.

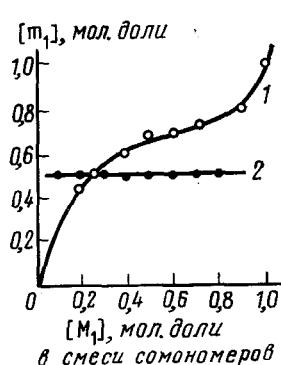
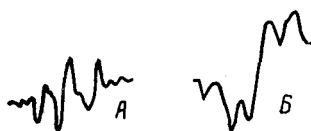


Рис. 27

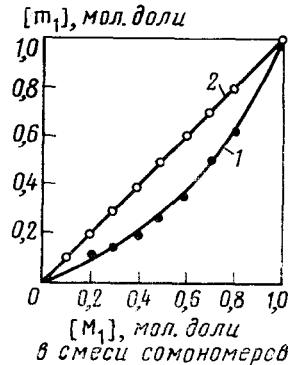


Рис. 28

Рис. 27. Сополимеризация бутилметакрилата ( $M_1$ ) с 2,3-диметилбутадиеном ( $M_2$ ) при  $23^\circ C$  в присутствии  $Al(C_2H_5)_2Cl$  при разных соотношениях  $[Al(C_2H_5)_2Cl]/[M_1]$ : 1 — 0,10; 2 — 0,55; А и Б — спектры ЭПР полимерного радикала  $\sim \pi_i$  и комплекса  $\sim [\pi_i \dots AlBr_3]$  при  $[AlBr_3]/[M_1] = 1$

Рис. 28. Сополимеризация метилметакрилата ( $M_1$ ) с метилакрилатом ( $M_2$ ): 1 — в отсутствие комплексообразователя; 2 — при введении хлористого цинка,  $[ZnCl_2]/([M_1] + [M_2]) = 0,25$ ;  $50^\circ C$

В табл. 9 приведены значения эффективных констант сополимеризации метилметакрилата ( $M_1$ ) с метилакрилатом ( $M_2$ ) в присутствии  $ZnCl_2$  и  $AlBr_3$ <sup>83</sup>. При добавлении катализатора  $MeX_n$  состав сополимера, первоначально относительно обогащенного звенями  $M_1$ , приближается к составу смеси мономеров и становится практически равным ему при

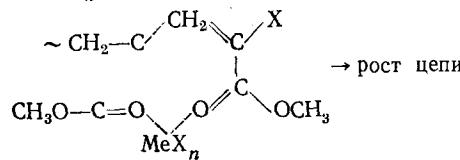
ТАБЛИЦА 9

Сополимеризация метилметакрилата ( $M_1$ ) с метакрилатом ( $M_2$ )  
в присутствии комплексообразующих агентов при  $50^\circ C$

Инициатор	$\frac{[MeX_n]}{[M_1]+[M_2]}$	$r_1$	$r_2$
$MeX_n = ZnCl_2$			
$[AlBN] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	0	$2,23 \pm 0,13$	$0,36 \pm 0,1$
	0,15	$1,33 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,03$
	0,45	$0,90 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,09$
$MeX_n = AlBr_3$			
УФ ( $\lambda > 313$ нм)	0,075	$1,75 \pm 0,04$	$0,78 \pm 0,05$
	0,15	$1,11 \pm 0,04$	$0,91 \pm 0,1$
	0,40	$0,96 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,11$

$[MeX_n]/([M_1]+[M_2])=0,2 \div 0,5$ , когда эффективные константы сополимеризации  $r_1=r_2=1$  (рис. 28).

Выравнивание относительных активностей сомономеров при введении комплексообразователей находит естественное объяснение в рамках гипотезы о протекании реакции роста цепи через стадию циклического переходного комплекса при одновременной координации радикала и мономера на молекуле  $MeX_n$ :



Сближение и ориентация реакционных центров мономера и радикала способствуют быстрому присоединению. Вероятность присоединения практически перестает зависеть от истинной реакционной способности радикала и мономера. Механизм реакции роста цепи при радикальной гомо- и сополимеризации в подобных системах в принципе аналогичен типичным механизмам координационно-ионной полимеризации. Устойчивость комплекса модификатора с концевым звеном растущего радикала увеличивается за счет делокализации неспаренного электрона радикала на ион металла в  $MeX_n^{80}$ . Возникающая вследствие этого возможность миграции  $MeX_n$  с сохранением комплекса на концевом звене растущей цепи еще больше усиливает аналогию с координационно-ионной полимеризацией.

### 5. Влияние магнитного и электрического полей

Актуальной задачей полимерной химии является синтез стереорегулярных и кристаллических полимеров. Селективному образованию высокоориентированных полимеров при радикальной полимеризации способствует предварительная структурная организация среды, в которой ведется процесс, что может быть достигнуто наложением магнитного поля или путем фиксации мономерной жидкокристаллической структуры.

На рис. 29 приведены дифрактограммы полимеров, полученных при радикальной полимеризации акрилоксибензойной кислоты в жидкокристаллической фазе (1) и в изотропном растворе в гептилоксибензойной кислоте (2)<sup>84</sup>. Кривая 1 характеризуется наличием ряда острых дифракционных максимумов. Степень кристалличности полимера, согласно рентгенографическим данным, равна 40%, в то время как полимеризация в растворе приводит к образованию полимера, имеющего аморфную структуру.

При полимеризации 4-*n*-гексилоксифенилового эфира 4'-акрилоилоксибензойной кислоты, используя собственный ориентационный порядок жидкокристаллической фазы мономера, а также магнитное поле, равное 5,5 кгс, удалось получить полимеры, обладающие высокой степенью ориентации макромолекул<sup>85</sup>. Рентгенограммы полимера, полученного радикальной полимеризацией из изотропной фазы (а), жидкокристаллической фазы (б) и жидкокристаллической фазы с наложением постоянного магнитного поля (в), приведены на рис. 30<sup>85</sup>. Наличие уплотнений на дифракционных кольцах свидетельствует об увеличении анизотропии (степени осевой ориентации макромолекул) образцов по мере перехода от а к в. Образующийся полимер обладает только осевой ориентацией.

Магнитные и электрические поля позволяют влиять на микроструктуру полимерных образцов. На рис. 31 показано изменение изомерного состава полибутадиена при полимеризации бутадиена под влиянием

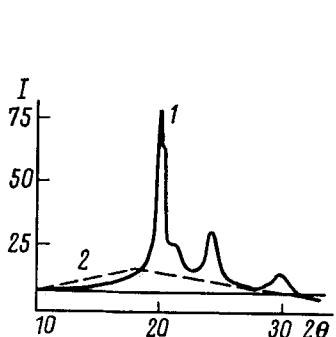


Рис. 29

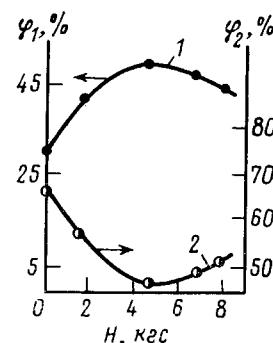


Рис. 31



Рис. 30

Рис. 29. Дифрактограммы образцов полиакрилоилоксibenзойной кислоты, полученных при радикальной полимеризации гептилоксибензойной кислоты в блоке (1) в растворе мономера (2)

Рис. 30. Рентгенограммы полимера 4'-н-гексилоксифенилового эфира 4'-акрилонилоксibenзойной кислоты, полученного при полимеризации из изотропной фазы (а), жидкокристаллической фазы (б) и жидкокристаллической фазы с наложением постоянного магнитного поля 5,5 кгс (в)

Рис. 31. Влияние магнитного поля на микроструктуру полибутадиена, образующегося при фотохимической полимеризации, 25° С, сенсибилизатор — дibenзотиазилсульфид ( $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — выходы 1,4-цис- и 1,4-транс-полибутадиена)

магнитного поля при облучении образца (20% бутадиена в бензоле) УФ-светом<sup>86</sup>. В качестве сенсибилизатора использован дibenзотиазилсульфид. Видно, что при полимеризации в отсутствие поля полибутадиен содержит  $\sim 30\%$  1,4-транс-формы. При наложении магнитного поля напряженностью 5 кгс содержание 1,4-транс-полибутадиена возрастает до 50%.

Механизм явления, по-видимому, включает образование промежуточного комплекса изомеризующихся молекул со свободным радикалом, который образуется при фотолизе сенсибилизатора. В комплексе происходят разрыв C=C-связей в транс-положении и синглет-триплетные переходы в радикальных парах. Роль магнитного поля состоит в дополнительном снятии синглет-триплетного вырождения энергии зеемановского взаимодействия и в увеличении вероятности цис-транс-изомеризации через триплетное состояние по адиабатическому пути.

Подобно магнитным полям, наложение постоянного электрического поля может сильно влиять на тактичность образующегося в процессе

полимеризации поливинилацетата<sup>87</sup>. На рис. 32 показано влияние электрического поля на стереорегулярность поливинилацетата, образующегося в ходе радикальной полимеризации в присутствии радикального инициатора азоизобутиронитрила ( $60^{\circ}\text{C}$ ). Видно резкое увеличение тактичности полимера при напряженности электрического поля  $\sim 30 \text{ кВ/см}$ .

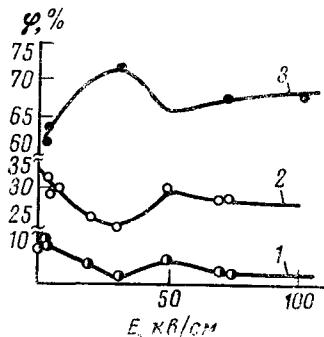


Рис. 32. Содержание изотактических (1), гетеротактических (2) и синдиотактических (3) триад при полимеризации метилметакрилата в постоянном электрическом поле;  $60^{\circ}\text{C}$ , инициатор — азоизобутиронитрил

Приведенные выше примеры позволяют считать использование магнитных и электрических полей перспективными факторами влияния на селективность полимеризационных процессов.

## 6. Термодинамические свойства мономера и формирование кристаллической структуры полимера

Изменение термодинамических свойств растворов мономеров (концентрация, растворитель, температура) может приводить к изменению кристаллической структуры образующегося полимера. При высоких концентрациях мономеров (например, триоксана) в растворе образуются макромолекулы большой молекулярной массы.

Из рис. 33 видно, что термодинамический потенциал триоксана (TO) в метиленхлориде при концентрации  $4 M$  превышает термодинамический потенциал макромолекулы полиформальдегида в этой среде. Образова-

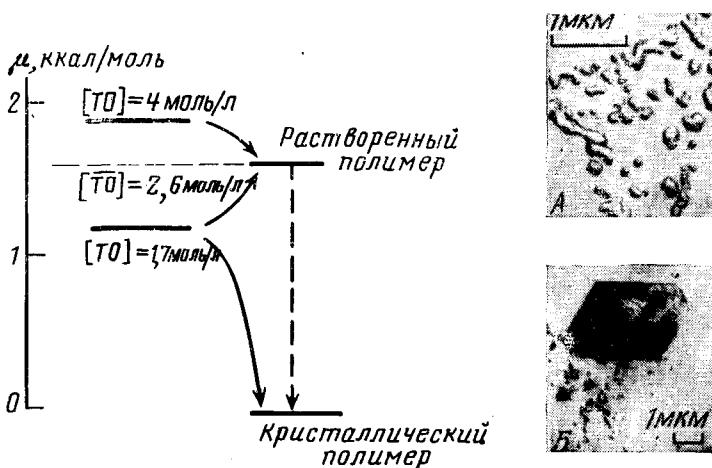


Рис. 33. Термодинамика полимеризации триоксана; А, Б — образцы кристаллов, образующихся при кристаллизации триоксана из растворов с  $[TO] > [\bar{TO}]$  и  $[TO] < [\bar{TO}]$  ( $[\bar{TO}] = 2,6 \text{ моль/л}$ )

ние конечного продукта идет в две стадии — сначала образуется макромолекула, а затем происходит кристаллизация макромолекулы из раствора. При малых концентрациях мономера его термодинамический потенциал ниже термодинамического потенциала растворенной молекулы полимера. Образующиеся молекулы полимера по мере роста цепи не переходят в раствор, а практически сразу образуют твердую кристаллическую фазу. Вследствие этого в первом случае образуется мелкокристаллический полимер, а во втором случае — крупные кристаллы (см. рис. 33) <sup>88, 89</sup>.

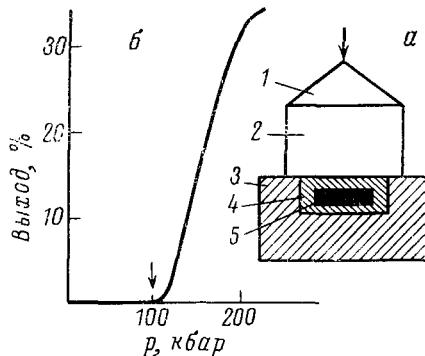
Термодинамические потенциалы полимера и мономера изменяются также под влиянием температуры и природы растворителя.

Таким образом, открываются новые возможности термодинамического подхода к регулированию надмолекулярной структуры полимера. Реакция проводится в условиях, близких к положению равновесия полимер $\rightleftharpoons$ мономер. При этом оказывается, что образование полимера с нежелательной структурой термодинамически невозможно.

### 7. Полимеризация под действием ударных волн

В последние годы показана плодотворность использования ударных волн для осуществления процессов полимеризации ряда органических соединений <sup>90</sup>. При прохождении ударной волны через твердые органические мономеры наблюдается полимеризация даже таких веществ, которые в обычных условиях не подвергаются полимеризации (например,

Рис. 34. а — Схема полимеризации под действием ударной волны: 1 — генератор плоской детонационной волны; 2 — взрывчатое вещество, 3 — обойма, 4 — ампула, 5 — мономер; б — зависимость выхода полиакриламида от давления ударной волны. Стрелкой отмечено пороговое давление



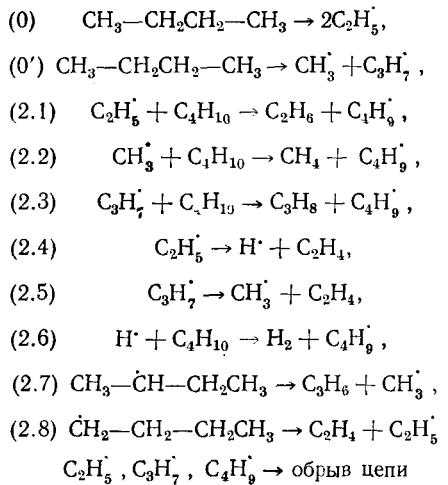
полимеризация бензола) <sup>91</sup>. Реакцию проводят в специальных «ампулах сохранения», конструкция которых позволяет предохранить ударно-сжатые вещества от разрушения (рис. 34). Полимеризация во всех случаях наблюдается лишь при давлениях ударной волны, превышающих некоторое пороговое значение. Глубина реакции за время прохождения ударной волны и пороговая амплитуда полимеризации зависят от природы мономера.

Использование ударных волн позволяет получать полимеры значительно большей молекулярной массы, чем при обычной полимеризации. Так, при полимеризации триоксана в ударной волне молекулярная масса полимера достигает  $1,3 \cdot 10^6$ , в то время как при каталитической полимеризации —  $10^5$ . Полимеризация в ударной волне в зависимости от условий позволяет получать полимеры разного строения.

Механизм полимеризации в ударной волне не может быть сведен к простому сочетанию сжатия и нагрева и представляет собой, видимо, новый специфический тип воздействия. Использование ударных волн может рассматриваться как один из возможных факторов повышения селективности процессов.

### VIII. РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ

Селективность образования продуктов при крекинге углеводородов определяется их строением. В парафиновых и изопарафиновых углеводородах различие в энергиях первичных, вторичных и третичных СН-связей, как правило, невелико (390—410 кдж/моль). Энергия связи С—С вдоль углеводородного скелета практически одна и та же (330—340 кдж/моль), и несколько больше — для отрыва концевых метильных групп (350—360 кдж/моль)<sup>92</sup>. В связи с этим процесс при низких температурах (до 500°С) неселективен и приводит к образованию широкой гаммы продуктов, например<sup>92a</sup>:



#### 1. Влияние температуры и концентрации реагентов на селективность крекинга

Из общей схемы крекинга видно, что свободные радикалы в стадиях продолжения цепи превращаются несколькими путями: мономолекулярный распад по реакциям (2.4) и (2.5) и бимолекулярное взаимодействие с исходным веществом по реакциям (2.1) и (2.3). Отдельные элементарные стадии характеризуются различными энергиями активации, поэтому имеется принципиальная возможность изменения соотношения скоростей параллельно протекающих элементарных стадий за счет изменения температуры (влияние на селективность через величину  $\alpha$ ).

При крекинге бутана селективность процесса определяется конкуренцией реакций (2.4) и (2.5), приводящих к образованию этилена, с реакциями (2.1) и (2.3), ведущими к накоплению в системе побочных продуктов, которыми являются низкомолекулярные алканы. В табл. 10 приведены константы скорости этих элементарных стадий<sup>92</sup>.

Отношения скоростей  $w_{2.4}/w_{2.1}$  и  $w_{2.5}/w_{2.3}$ , рассчитанные с использованием приведенных констант, увеличиваются с ростом температуры, и

ТАБЛИЦА 10

Константы скорости реакций продолжения цепи при крекинге бутана

Реакция	$\lg k_0$ [см <sup>3</sup> /моль·сек]	$E$ , кдж/моль	Реакция	$\lg k_0$ [см <sup>3</sup> /моль·сек]	$E$ , кдж/моль
(2.1)	2,0	42	(2.4)	14,2	126
(2.3)	9,8	40	(2.5)	15,4	142

при  $t > 800^\circ\text{C}$  и концентрации бутана в газовой фазе  $[\text{C}_4\text{H}_{10}] \sim 10^{-3} \text{ моль}/\text{см}^3$  скорости мономолекулярного распада алкильных радикалов существенно выше скоростей  $w_{2,1}$  и  $w_{2,3}$  бимолекулярного превращения  $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$  и  $\text{C}_3\text{H}_7^\cdot$  соответственно. Снижение концентрации бутана (например, разбавлением его инертным газом) приводит к уменьшению температуры, при которой выполняются условия  $w_{2,4} > w_{2,1}$  и  $w_{2,5} > w_{2,3}$ . Таким образом, можно повысить селективность крекинга бутана в этилен, повышая температуру и разбавляя бутан инертным газом. Этот прием используется в промышленности, где процессы пиролиза, направленные на получение этилена, проводятся при высоких температурах и при разбавлении паром.

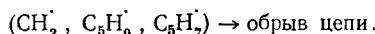
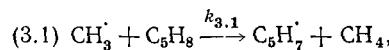
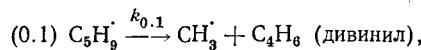
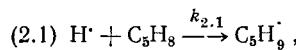
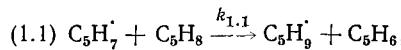
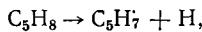
## 2. Сопряженный крекинг. Перевод реакции на новый маршрут

Перевод реакции на новый цепной маршрут путем сопряжения цепных процессов позволяет изменить природу и активность радикалов, ведущих основную цепь, а следовательно, и селективность крекинга. Данный принцип был использован для повышения селективности крекинга

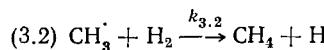
ТАБЛИЦА 11  
Селективность крекинга пиперилена

Система	$S_u$ , мол.%	$S_d$ , мол.%	Система	$S_u$ , мол.%	$S_d$ , мол.%
В отсутствие $\text{H}_2$	30	50	С добавками $\text{H}_2$	10	70

пиперилена. При  $650-700^\circ\text{C}$  крекинг пиперилена протекает с образованием цикlopентадиена (селективность  $S_u \sim 30 \text{ моль. \%}$  в расчете на израсходованный пиперилен) и дивинила ( $S_d = 50 \text{ моль. \%}$ ) (см. табл. 11) и идет по схеме <sup>93</sup>:



Введение в реакцию добавок водорода приводит к замене радикалов  $\text{CH}_3^\cdot$ , дальнейшее превращение которых приводит к образованию цикlopентадиена, на атомы Н. В результате звено цепи крекинга, состоящее из последовательности реакций (1.1), (0.1) и (3.1) заменяется на последовательность реакций — (2.1), (0.1) и (3.2):



Такая замена маршрута приводит к повышению селективности процесса по дивинилу (табл. 11). Схема крекинга пиперилена с учетом реакции передачи цепи радикалами  $\text{CH}_3$  (реакция (3.2)) позволяет получить выражения для интегральной селективности  $S_d$  образования дивинила.

В соответствии с уравнением (2а), дифференциальная селективность образования дивинила равна

$$\sigma_{C_4H_6} = \frac{k_{0.1}[C_5H_9^{\cdot}]}{k_{1.1}[C_5H_7^{\cdot}] + k_{2.1}[H] + k_{3.1}[CH_3^{\cdot}]} \quad (21)$$

Выражая концентрацию всех активных центров через концентрацию радикалов  $CH_3^{\cdot}$  и предполагая, что длина цепи велика, находим

$$[C_5H_7^{\cdot}] = k_{3.1}[CH_3^{\cdot}]/k_{1.1}; [H] = \frac{k_{3.2}[H_2]}{k_{2.1}[C_5H_8]} [CH_3^{\cdot}];$$

$$[C_5H_9^{\cdot}] = \frac{k_{3.1}[C_5H_8] + k_{3.2}[H_2]}{k_{0.1}} [CH_3^{\cdot}]$$

Подставляя найденные значения в (21), получаем выражение, связывающее дифференциальную селективность по дивинилу с концентрациями исходных веществ  $C_5H_8$  и  $H_2$ :

$$\sigma_{C_4H_6} = (k_{3.1}[C_5H_8] + k_{3.2}[H_2])/(2k_{3.1}[C_5H_8] + k_{3.2}[H_2])$$

В отсутствие водорода  $S_d$  не зависит от  $C$  и равно 0,5. С ростом концентрации водорода дифференциальная селективность процесса растет от 1/2 до 1. Соответственно меняется и интегральная селективность. В присутствии водорода

$$S_d(C) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{k_{3.2}[H_2]_0}{2k_{3.1}[C_5H_8]_0 C} \ln \left( 1 - \frac{2k_{3.1}[C_5H_8]_0 C}{k_{3.2}[H_2]_0 + 2k_{3.1}[C_5H_8]_0} \right) \right].$$

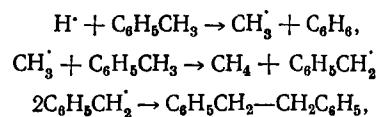
С ростом степени конверсии величина  $S_d$  меняется от

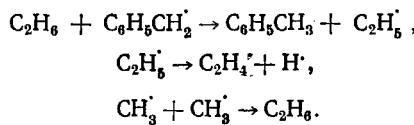
$$S_d = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{k_{3.2}[H_2]_0}{k_{3.2}[H_2]_0 + 2k_{3.1}[C_5H_8]_0} \right)$$

при очень малых глубинах крекинга ( $C \rightarrow 0$ ) до

$$S_d = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{k_{3.2}[H_2]_0}{2k_{3.1}[C_5H_8]_0} \ln \left[ 1 - \frac{2k_{3.1}}{k_{3.2}} \left( \frac{[H_2]_0}{[C_5H_8]_0} + \frac{2k_{3.1}}{k_{3.2}} \right)^{-1} \right] \right)$$

при степени конверсии  $C = 1$ . Расчет, например, показывает, что при отношении констант  $2k_{3.1}/k_{3.2} = 0,5$  для эквимолярной смеси пиперилена и водорода ( $[H_2]_0/[C_5H_8]_0 = 1$ ) селективность процесса  $S_d$  составляет 0,85; в то же время в отсутствие водорода  $S_d = 0,5$  независимо от степени конверсии углеводорода, так как при  $[H_2]_0 = 0$  оба продукта — дивинил и циклопентадиен — образуются параллельно в первой стадии звена цепи (реакция (1)). Таким образом, при добавках водорода растет также и интегральная селективность процесса по дивинилу. Этот результат согласуется с данными табл. 11. Следовательно, прием введения водорода позволяет увеличить селективность процесса  $S_d$  по дивинилу и уменьшить  $S_u$  — селективность по циклобутадиену. Увеличить селективность по циклобутадиену можно, вводя акцепторы атомов Н (например, HCl). В ряде случаев в качестве источника атомов Н можно использовать со-пряженную с основным процессом реакцию крекинга этана. Для крекинга смеси толуола и этана<sup>94</sup> механизм процесса можно записать в виде:





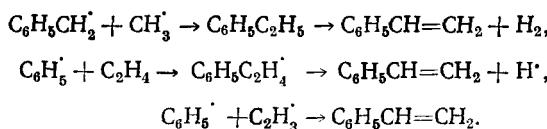
Конкуренция четвертой и пятой реакций обеспечивает выход дифенила; конкуренция первых двух реакций — выход бензола. Обогащение смеси этаном приводит к увеличению концентрации атомов Н, а следовательно, и выхода бензола, образующегося при взаимодействии атомов Н с толуолом. Селективность крекинга толуола в бензол возрастает

ТАБЛИЦА 12

**Селективности образования основных продуктов сопряженного крекинга толуола (моль. %); 840° С, время контакта в проточной системе 0,1 сек.**

Продукт крекинга	Толуол	Смесь толуол:этан (43:57 масс. %)	Смесь толуол:Н <sub>2</sub> (32:68 масс. %)
Бензол	45	70	98
Стирол и метилстирол	13	20	1
Дибензил	20	2	—

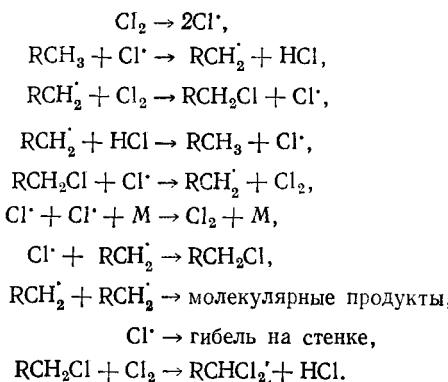
(табл. 12). Увеличение селективности крекинга по стиролу связано с протеканием реакций:



В отсутствие этана С<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и С<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> в реакции в заметных количествах не образуются.

#### IX. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Хлорирование углеводородов представляет собой последовательность цепных реакций хлорирования исходного углеводорода и его различных хлорпроизводных, образующихся в ходе процесса. Процессы хлорирования углеводородов отличаются, как правило, низкой селективностью и протекают по схеме<sup>95, 96</sup>:



В случае, когда в системе вследствие близкой реакционной способности первичных, вторичных и третичных связей С—Н (390—410 кдж/моль)

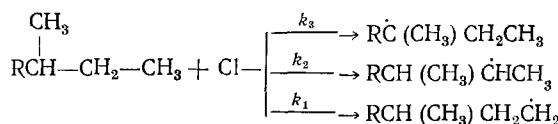
ТАБЛИЦА 13

Относительные константы скорости отрыва атомом хлора третичного и первичного атомов водорода от 2,3-диметилбутана ( $k_3/k_1$ ) и  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомов водорода от ароматических углеводородов ( $k_\alpha/k_\beta$ ) при хлорировании молекулярным хлором,  $55^\circ\text{C}$ <sup>96</sup>

Растворитель	$k_3/k_1$	$k_\alpha/k_\beta$		Растворитель	$k_3/k_1$	$k_\alpha/k_\beta$	
	2,3-диметилбутан	этилбензол	кумол		2,3-диметилбутан	этилбензол	кумол
Без растворителя	3,7	14,5	42,2	Анизол	18,4	—	—
Без растворителя	6,0*	—	—	Хлорбензол	27,5*	—	—
трет-Бутанол	4,8	—	—	Бензол	49,0*	—	—
1,4-Диоксан	5,6	—	—	Сероуглерод	225,0*	—	—
Нитробензол	4,9	2,7	5,2				

\* Температура хлорирования  $25^\circ\text{C}$ .

может параллельно образовываться несколько изомеров положения, изменить соотношение изомеров (а следовательно, увеличить селективность процесса по одному из изомеров, т. е. изменить величину  $\alpha = k_1/\sum k_i$ ) весьма сложно. Соотношение изомеров положения, как правило, оказывается статистическим. Небольшое различие в прочности первичной, вторичной и третичной связей C—H в углеводородной цепи вследствие высокой реакционной способности атомов Cl практически не влияет на соотношение изомеров. Однако селективность хлорирования можно существенно увеличить, переведя реакцию в раствор и уменьшив таким образом активность атомов хлора за счет комплексообразования с растворителем. Атомы хлора пониженной активности оказываются способными «различать» C—H-связи в разных положениях, хотя они по-прежнему не слишком разнятся по энергиям. Соотношениеmonoхлорпроизводных (первичных, вторичных и третичных), образующихся на ранних стадиях в реакциях цепного хлорирования, определяется константами скорости реакций



$$S_{-\text{CH}_2\text{Cl}} = k_1/(k_1 + k_2 + k_3),$$

$$S_{>\text{CHCl}} = k_2/(k_1 + k_2 + k_3),$$

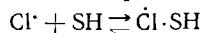
$$S_{>\text{CCl}} = k_3/(k_1 + k_2 + k_3),$$

т. е.  $S_{-\text{CH}_2\text{Cl}} : S_{>\text{CHCl}} : S_{>\text{CCl}} = k_1 : k_2 : k_3$ .

Экспериментально установлено, что применение различных растворителей, образующих комплексы с атомом Cl и понижающих его активность, приводит к большей селективности процесса. В табл. 13 приведено отношение констант элементарных актов взаимодействия атомов Cl с C—H-связями в молекулах алканов и алкилароматических углеводородов. Видно, что при проведении реакции в растворителе отношение констант резко возрастает. Для 2,3-диметилбутана отношение  $k_3/k_1$  возрастает от 6 до 225 в  $\text{CCl}_4$  (при  $25^\circ\text{C}$ ) и от 3,7 до 18,4 ( $55^\circ\text{C}$ ) в анизole, т. е. с переводом реакции в комплексообразующий растворитель растет относительная скорость взаимодействия Cl с трет-C—H-связью по сравнению с первичной. Соответственно возрастает и селективность процесса образования 2-Cl-2,3-диметилбутана. (При этом расчете не принимается

во внимание возможность дальнейшего хлорированияmonoхлорпроизводных.)

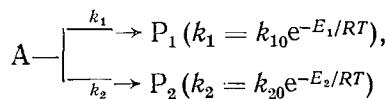
Регулирующее действие растворителя усиливается с ростом его концентрации, что связано со смещением равновесия



в сторону образования комплекса.

### 1. Селективность галогенирования при низких температурах

Проведение реакций при низких температурах позволяет получать высокие селективности вследствие возможности повышения чувствительности реакции к энергетическим параметрам различных стадий<sup>97</sup>. Можно получить с высоким выходом целевой продукт даже при очень небольших разностях энергий активации основной и побочной реакций ( $\Delta E$ ). Например, в параллельных реакциях



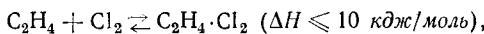
при  $E_1 - E_2 = \Delta E = 3$  ккал/моль (750 дж/моль) и отношении предэкспонентов  $k_{10}/k_{20} = 5$  отношение селективностей образования  $P_1$  и  $P_2$  равно

$$\frac{S_{P_1}}{S_{P_2}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{10}}{k_{20}} e^{-\Delta E/RT} = 5 \cdot e^{-3000/RT}$$

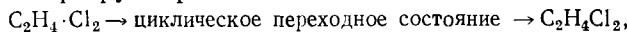
При 300° С значение  $S_{P_1}/S_{P_2} = 4,42$  и, следовательно,  $S_{P_1} = 0,59$  и  $S_{P_2} = 0,41$  (процесс неселективен). Для этого же случая при 100 К величина  $S_{P_1}/S_{P_2} = 0,114$ ;  $S_{P_1} = 0,10$  и  $S_{P_2} = 0,90$ , т. е. получаем высокую селективность по  $P_2$ .

Широкое использование низких температур до сих пор сдерживается убеждением о том, что при температурах ниже 250 К скорости химических реакций крайне малы. Однако исследования последних двух десятилетий опровергают эту точку зрения. Многие процессы с участием галогенов идут, например, при 77—100 К с весьма значительными скоростями. Из рис. 35 видно, что хлорирование олефинов в жидкой фазе при низких температурах идет быстрее, чем в газовой фазе. Даже в твердой фазе при ~100 К реакция происходит со значительными скоростями. Из приведенных на рис. 35 данных по селективности реакции  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2$  видно, что процессы замещения совершенно подавляются при низких температурах, т. е. полностью отсутствуют процессы с разрывом связи C—H и достигаются количественные выходы продуктов 1,2-присоединения.

Схема низкотемпературной реакции может быть представлена следующим образом:



молекулярная перегруппировка



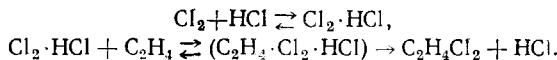
цепной процесс



Селективное осуществление процесса связано с участием в реакциях молекулярных комплексов, способных в определенных условиях к синхронной перегруппировке в продукты реакции или в активные частицы радикального характера. Цепное направление процесса при низких темпера-

ратурах в значительной степени подавляется вследствие энергетического отбора (различие энергий активации). Проведение низкотемпературной реакции в сильном комплексообразующем растворителе ( $HCl$ ) позволяет практически полностью подавить радикально-цепную составляющую.

В жидком  $HCl$  процесс развивается по схеме:



Энергия активации этого процесса  $E = 10—20 \text{ кДж/моль}$ .

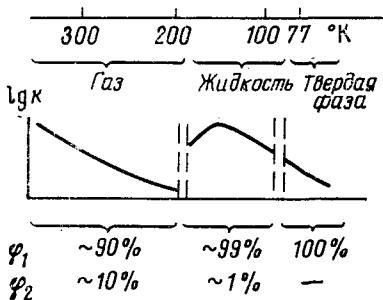
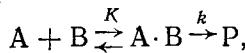


Рис. 35. Хлорирование олефинов в газовой фазе, переохлажденной жидкости и твердой фазе;  $k$  — константа скорости темновой реакции,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — выходы продуктов присоединения и замещения соответственно

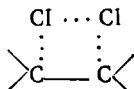
Выход 1,2-дихлорида лимитируется чистотой реагентов и может быть доведен до 100%. В реакциях с участием галогенов в неполярных средах распространено явление отрицательного температурного коэффициента. Этот эффект объясняется наличием быстрых обратимых стадий, в частности стадий комплексообразования. В последовательной реакции



где  $K = K_0 e^{-\Delta H/kT}$  ( $\Delta H < 0$ ) и  $k = k_0 e^{-E/kT}$  ( $E > 0$ ), энергия активации представляет собой сумму положительной энергии активации  $E$  и отрицательной энталпии комплексообразования  $\Delta H$ :  $E_{\text{набл}} = E - |\Delta H|$ . Если  $|\Delta H| > E$ , наблюдается отрицательный температурный коэффициент. Реакция идет с ускорением при понижении температуры до некоторой  $T_{\text{макс}}$ , затем ее скорость будет убывать. Связь между  $T_{\text{макс}}$  и величинами  $E$  и  $\Delta H$  задается уравнением:

$$\frac{1}{T_{\text{макс}}} = \frac{4,57}{|\Delta H|} \lg \left( \frac{|\Delta H| - E}{E} \right) + \frac{\Delta S}{|\Delta H|}.$$

На рис. 36 показана схема «энергия — путь реакции» для процесса, идущего при  $E_{\text{набл}} < 0$  (энергия активации  $E_{\text{набл}}$  есть некоторая эффективная величина). По такому пути реакция идет в случае, когда превращение комплекса  $A \cdot B$  (см. рис. 36) в продукт осуществляется через циклическое переходное состояние, например:



при хлорировании олефинов. Для такого рода процессов характерна большая отрицательная энтропия активации, в результате чего уровень потенциальной энергии подобного переходного состояния лежит ниже уровня энергии исходных молекул и  $E_{\text{набл}} < 0$ . При быстром понижении температуры происходит полное связывание реагентов в весьма устойчивый комплекс  $A \cdot B$ . Известен ряд систем, для которых найдены отрицательные значения  $E_{\text{набл}}$ : хлор — олефин, бром — олефин, хлористый и

бромистый иод — олефины, бром —  $\alpha$ -окси, бром — арилциклогептаны,  $\text{NOCl}$  —  $\alpha$ -окиси и др. Значения  $E_{\text{набл}}$  для этих процессов лежат в интервале от 0 до 60 кДж/моль, максимальная скорость процессов достигается при 230—170 К. Таким образом, имеется возможность проводить многие реакции с высокими скоростями даже при очень низких температурах. Криохимия открывает новые перспективы для селективного проведения реакций.

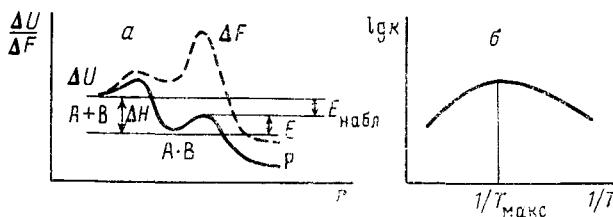
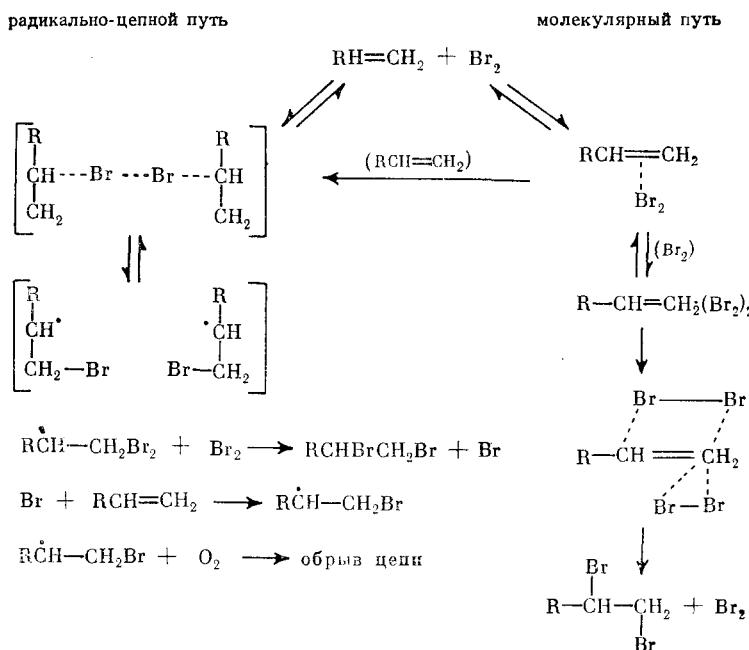


Рис. 36. *a* — Путь реакции, характеризующийся отрицательным температурным коэффициентом (сплошная линия), пунктир — изменение  $\Delta F$  в этом процессе; *b* — температурная зависимость константы скорости реакции, осуществляющейся через образование комплекса;  $T_{\text{макс}}$  соответствует полному связыванию компонентов в комплекс

В действительности, трактовка природы отрицательного температурного коэффициента в галогенировании более сложна<sup>97</sup>. При низких температурах наряду с энергетическим отбором происходит также и отбор по механизмам (в принципе связанный с энергетикой параллельных реакций). Бромирование олефинов при комнатных температурах параллельно осуществляется по двум направлениям:



Процесс может идти путем синхронной перегруппировки комплекса брома с олефином состава 2:1 (молекулярный путь). Существование таких

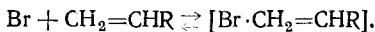
комплексов доказано экспериментально, а структура подтверждена квантовомеханическими расчетами. Скорость молекулярного пути превращения олефина равна

$$w_m = k' [RCH=CH_2][Br_2]^2 \quad (E'_{\text{набл}} = -15 \div -30 \text{ кДж/моль})$$

С другой стороны, синхронный процесс разрыва и образования связей в комплексе может приводить к образованию радикалов (радикально-цепной путь). Скорость радикально-цепного направления равна

$$w_u = k [RCH=CH_2]^2 [Br_2]^2.$$

В схеме цепного процесса имеются обратимые стадии, например, реакция атома брома с молекулой олефина:



Поэтому в радикально-цепной реакции также наблюдается отрицательный температурный коэффициент, причем больший, чем в молекулярной.

ТАБЛИЦА 14

Продукты бромирования гексена-1 при 300 К  
(в % от суммы продуктов, образовавшихся по данному пути)

Продукт	Молекулярный путь	Радикально-цепной путь
CH <sub>2</sub> BrCHBr(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	97	50
CH <sub>2</sub> BrCH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3	34
CH <sub>2</sub> =CH—CH—Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—	12
CHBr=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	—	4
CH <sub>2</sub> =CBr(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		

Значение энергии активации  $E'_{\text{набл}}$  в зависимости от природы радикала R меняется от  $-20$  до  $-60$  кДж/моль. Отношение скоростей радикально-цепного и молекулярного путей превращения олефинов пропорционально концентрации олефина:

$$w_u/w_m = (k/k') \cdot [RCH=CH_2].$$

Оба процесса дают разные продукты (см. табл. 14). Понижая температуру и повышая концентрацию олефина, можно выделить радикальную составляющую. Добавление ингибиторов позволяет получить молекулярную составляющую. Таким образом, изменяя условия опыта, можно селективно выделять различные направления низкотемпературного галогенирования. В табл. 14 в качестве примера приведены данные по бромированию гексена-1. Аналогичные результаты получены при хлорировании олефинов, в реакциях галогенов с  $\alpha$ -окисями и арилциклооптанами.

Направление низкотемпературных реакций можно дополнительно регулировать введением в систему комплексообразующих добавок или растворителей. Значительная селективность аддитивного хлорирования отмечается при проведении реакции в жидком HCl. Роль добавок обычно сводится к связыванию в комплекс акцепторных частиц (атомов или молекул галогенов), снижению их электрофильности и повышению избирательности процесса. Отбор по механизмам можно осуществлять с помощью комплексообразователей. Так, при бромировании гексена-1 добавление донорных соединений подавляет радикально-цепную составляющую и позволяет селективно получать продукт 1,2-присоединения. Роль комплексообразования в энергетическом отборе еще в 60-е годы

рассмотрена Расселом<sup>98</sup>. При низких температурах, когда энергетический отбор проявляется наиболее ярко, эти эффекты становятся особенно заметными. Проведение аддитивного и заместительного хлорирования алканов и хлоралканов при 200—230 К в присутствии, например, ароматических добавок, позволяет достигать 100%-ной селективности.

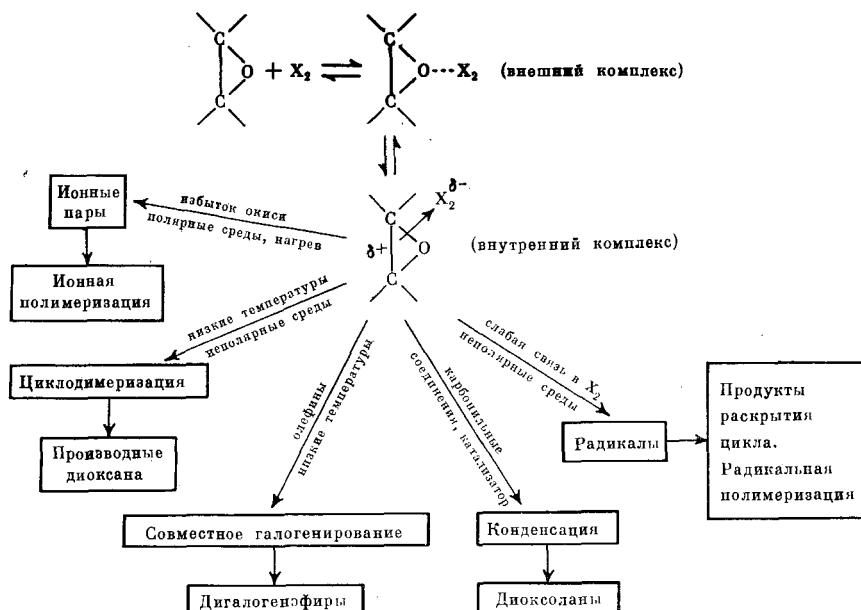


Рис. 37. Пути превращения в системе галоген ( $X_2$ ) — окись

Реакции галогенов с  $\alpha$ -окисями включают в качестве обязательной начальной стадии комплексообразование. Превращение комплекса в зависимости от условий осуществляется различными путями: ионная полимеризация, молекулярная циклодимеризация, радикально-цепная реакция раскрытия эпоксидного цикла. В присутствии третьего компонента (олефина, карбонильного соединения и др.) также возможна конкуренция ионных, молекулярных, радикальных механизмов<sup>99, 100</sup> (см. схему, рис. 37).

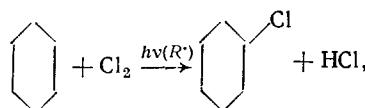
Изменяя в широких пределах температуру и условия опыта, можно выделить молекулярное, радикальное или ионное направление галогенирования практически в любых системах, а следовательно, возможно получение продукта или суммы продуктов, отвечающих только одному из возможных направлений процесса.

Перевод системы из жидкого в замороженное состояние выступает как новый эффективный фактор управления скоростью и механизмом химической реакции.

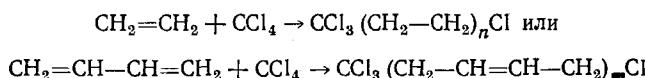
## 2. Катализитическое хлорирование углеводородов

Распространенным способом повышения селективности радикальных реакций является введение в инициирующую систему катализаторов — органических или неорганических соединений — переносчиков электрона (или лиганда). Такой подход не всегда приводит к желаемым результатам, так как свободный радикал в растворе взаимодействует не только с катализатором-переносчиком, но и с другими компонентами среды.

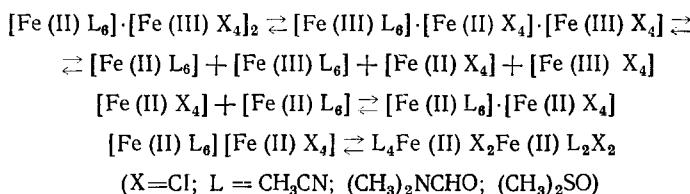
Новым подходом к решению проблемы селективного получения хлоралканов является проведение реакций в условиях, когда взаимодействие реагентов осуществляется через образование радикалов, стабилизованных в координационной сфере металла. Найдено, что ряд галогенсодержащих соединений железа, включающих ионы металла в разных степенях окисления, например, гексакис-(ацетонитрил)-Fe(II)-бис(тетрахлорферрат) ( $[\text{Fe(II)}(\text{CH}_3\text{CN})_6] \cdot [\text{Fe(III)}\text{Cl}_4]_2$ ), а также другие комплексы железа, содержащие в качестве нейтрального лиганда диметилформамид или диметилсульфоксид, проявляют высокую каталитическую активность в процессах получения хлоралканов и позволяют получать различные хлорпроизводные с высокой селективностью<sup>101</sup>. Каталитическое действие биядерных комплексов железа показано при хлорировании молекулярным хлором, например, в реакции



и при использовании других хлорирующих агентов (например,  $\text{CCl}_4$ ):

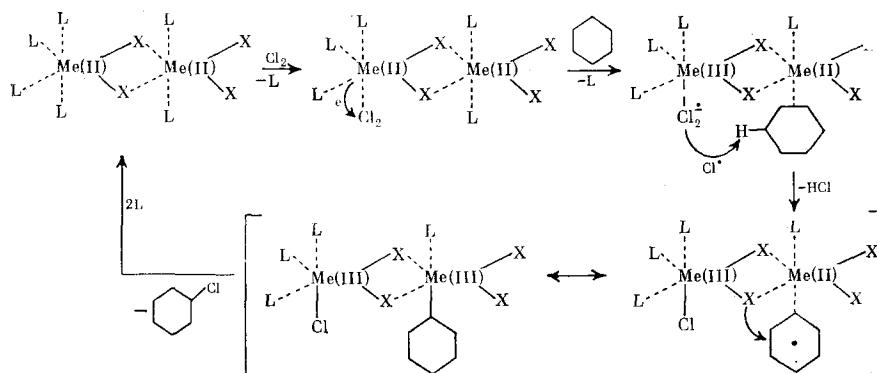


Комплексное соединение  $[\text{Fe(II)}(\text{CH}_3\text{Cl})_6] \cdot [\text{Fe(III)}\text{Cl}_4]_2$  в зависимости от условий его получения и выделения, а также в ходе каталитической реакции претерпевает внутримолекулярный электронный переход, приводящий к образованию двух различных форм Fe(II):

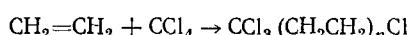


В присутствии катализаторов, содержащих по крайней мере два атома Fe(II), реакции хлорирования идут через промежуточное образование в координационной сфере металла анион-радикалов  $\text{Cl}_2^-$  и  $\text{CCl}_4^-$ .

После переноса лиганда на координированный с соседним атомом металла субстрат (циклогексан, этилен, бутадиен) или после элиминирования H-атома реакции идут через образование металл-углеродной связи или радикала, резонансно-стабилизированного в координационной сфере металла. Близкое расположение реагирующих частиц в координационной сфере мостикового биядерного комплекса приводит к резкому повышению селективности процесса или к появлению новых направлений хлорирования. Так, например, при хлорировании циклогексана селективность образования монохлорида по радикально-цепному механизму не превышает 80 мол. %. В присутствии катализаторов указанного типа селективность образования циклогексилхлорида достигает 98—99 мол. %<sup>101</sup>. Процесс идет через образование комплексно связанных радикалов  $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$  по схеме:

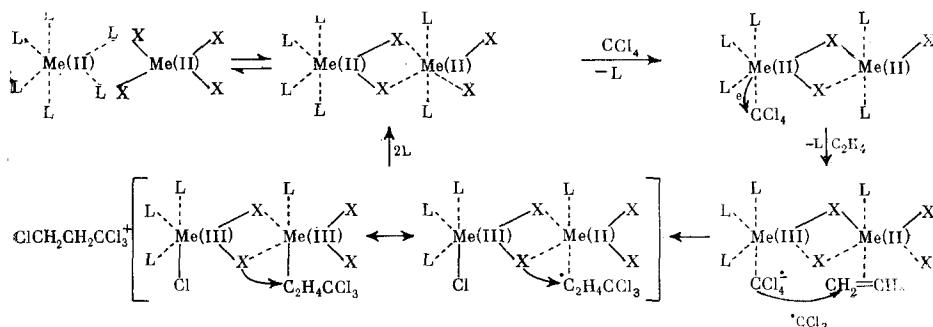


Хлорирование этилена четыреххлористым углеродом происходит по реакции

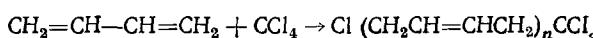


с образованием набора продуктов с  $n=1, 2, 3$ .

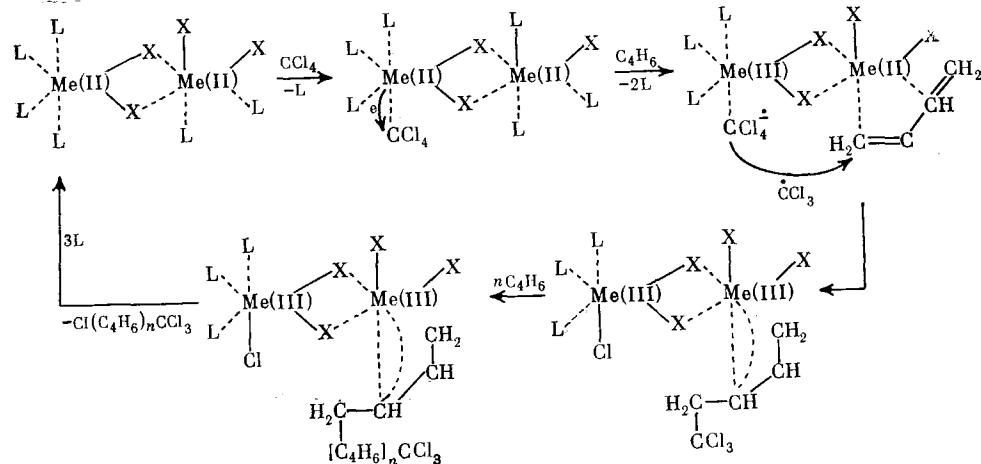
Применение катализатора позволяет увеличить селективность образования 1,1,1,3-тетрахлорпропана ( $n=1$ ) от 30 до 95 %. Каталитический процесс происходит в координационной сфере металла, что препятствует образованию изомеров с числом атомов углерода более трех ( $n>1$ ).



При хлорировании бутадиена <sup>102</sup> с использованием CCl<sub>4</sub>



использование катализатора приводит к получению хлорсодержащего олигобутадиена — 1,1,1,21-тетрахлоргенэйкозана-3,7,11,15,19



$(\text{CCl}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_5\text{Cl})$  ( $n=5$ ) с селективностью 95 мол. %. В отсутствие катализатора этот продукт вообще не образуется. Из приведенных примеров видно, что использование катализаторов, ведущих процесс по внутрисферному механизму в координационной сфере металла, является весьма эффективным приемом изменения селективности реакций хлорирования.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, М., 1934.
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1958.
3. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
4. В. Л. Тальрозе, П. П. Барашов, ЖВХО им. Менделеева, 18, 15 (1973).
5. Г. М. Островский, Ю. М. Волин, Методы оптимизации химических реакторов, «Химия», М., 1967.
6. Сб. Моделирование и оптимизация катализитических процессов, «Наука», М., 1965.
7. H. S. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 81, 4548 (1959).
8. Т. Д. Некипелова, А. Б. Гагарина, ДАН СССР, 238, 392, 630 (1978).
9. E. Danoszy, G. Vasvari, D. Gal, J. Phys. Chem., 76, 2785 (1972).
10. В. Л. Рубайло, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 225, 617 (1975); Кинетика и катализ, 15, 891 (1974).
11. Л. А. Тавадян, С. А. Маслов, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 51, 1301 (1977).
12. E. V. Abel, J. M. Pratt, R. Whelan, P. J. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 96, 7119 (1974).
13. Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик, И. П. Скибидя, К. И. Замараев, З. К. Майзус, ДАН СССР, 199, 379 (1971).
14. Р. Б. Свityч, А. Л. Бучаченко, О. П. Яблонский, А. А. Петухов, В. А. Беляев, А. К. Кобяков, Кинетика и катализ, 15, 1300 (1974).
15. C. Tkac, Int. J. Phys. Chem., 7, 457 (1975).
16. M. J. Carter, D. P. Rillema, J. Basolo, J. Am. Chem. Soc., 96, 392 (1974).
17. Японск. пат. 7436218 (1974); С. А., 82, 139679 (1974).
18. Японск. пат. 17386541 (1973); С. А., 80, 59555 (1974).
19. Л. А. Мосолова, Л. И. Матиленко, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 8.
20. Л. И. Матиленко, З. К. Майзус, Кинетика и катализ, 15, 317 (1974).
21. З. К. Майзус, И. П. Скибидя, А. Б. Гагарина, Ж. физ. химии, 49, 2491 (1975).
22. Л. И. Матиленко, Л. А. Голдина, И. П. Скибидя, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 287.
23. Л. И. Матиленко, И. П. Скибидя, З. К. Майзус, Там же, 1975, 1322.
24. Л. И. Матиленко, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1976.
25. G. Sosnovsky, D. Y. Rawlinson, Organic Peroxides, 2, 153 (1971).
26. Д. И. Метелица, Успехи химии, 41, 1761 (1972).
27. И. П. Скибидя, Там же, 44, 1729 (1975).
28. И. П. Скибидя, П. Кок, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2691.
29. P. Koch, I. Skibida, Gaz. Chim. Ital., 104, 225 (1974).
30. Р. В. Свityч, О. П. Яблонский, А. А. Петухов, В. А. Беляев, А. Л. Бучаченко, сб. Исследование и разработка технологии получения мономеров для СК, Ярославль, 1973, стр. 116.
31. А. А. Ахрем, Д. И. Метелица, М. Е. Скурко, Успехи химии, 44, 868 (1975).
32. G. A. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., 86, 3390 (1964).
33. J. S. Shaw, C. Chen, Biochem. J., 128, 1285 (1972).
34. А. Е. Шилов, А. А. Штейнман, Кинетика и катализ, 14, 149 (1973).
35. Н. З. Мурадов, А. А. Штейнман, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2294.
36. А. В. Боболев, А. Л. Смирнова, Нефтехимия, 6, 888 (1966).
37. П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1334.
38. И. И. Мусеев, π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов, «Наука», М., 1970.
39. К. И. Матвеев, сб. Теоретические проблемы катализа, Новосибирск, 1977, стр. 181.
40. О. Н. Эмануэль, А. М. Сахаров, И. П. Скибидя, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2692.
41. W. Brackman, C. J. Gaasbeek, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 85, 242 (1966).
42. А. М. Сахаров, И. П. Скибидя, Сборник тезисов Международного семинара «Механизм действия и реакционная способность гидроперекисных разложителей и дезактиваторов перекисных радикалов», София, 1977. Изд. Центра научной информации БАН, стр. 18.

43. Ю. Д. Нориков, Э. А. Блюмберг, Л. В. Салуквадзе, сб. Проблемы кинетики и катализа, вып. 16, «Наука», М., 1975, стр. 155.
44. А. Я. Валендо, Ю. Д. Нориков, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 201, 1378 (1971).
45. Я. Б. Гороховатский, Т. П. Корниенко, В. В. Шаля, Гетерогенно-гомогенные реакции, «Техника», Киев, 1972.
46. Ю. Д. Нориков, Э. А. Блюмберг, Ш. К. Бочоришвили, М. Г. Ирматов, сб. Каталитические реакции и жидкой фазе, «Наука», Алма-Ата, 1974, стр. 551.
47. Ю. Д. Нориков, Э. А. Блюмберг, М. Д. Ирматов, Ш. К. Бочоришвили, ДАН СССР, 223, 1187 (1975).
48. К. Н. Спиридонов, О. К. Крылов, сб. Проблемы кинетики и катализа, вып. 16, «Наука», М., 1975, стр. 7.
49. Э. А. Блюмберг, З. К. Майзус, Ю. Д. Нориков, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, 18, № 4 (1978).
50. М. Я. Гервиц, М. С. Бродский, Л. Д. Трусова, Ю. Д. Нориков, Э. А. Блюмберг, В. И. Трофимов, Нефтехимия, 17, 427 (1977).
- 50а. Ш. К. Бочоришвили, Ю. Д. Нориков, Э. А. Блюмберг, В. И. Кокочашвили, Сообщ. Груз. АН, 70, 373 (1973).
51. С. А. Маслов, Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, сб. Каталитические реакции в жидкой фазе, «Наука», Алма-Ата, 1974, стр. 532.
52. К. Г. Ионе, Н. Н. Бобров, Л. А. Вострикова, сб. Теоретические проблемы катализа, «Наука», Новосибирск, 1977, стр. 57.
53. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
54. M. Hirooka, T. Kato, J. Polym. Sci., Chem. Ed., 12, 31 (1974).
55. N. G. Gaylord, J. Polym. Sci., C31, 247 (1970).
56. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Высокомол. соед., 19Б, 781 (1976).
57. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Теор. и эксперим. химия, 9, 831 (1973).
58. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, ДАН СССР, в печати.
59. Е. С. Гарина, Т. М. Кузнецова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, ДАН СССР, 209, 380 (1973).
60. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., А14, 177 (1972).
61. Е. С. Гарина, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Там же, Б18, 287 (1976).
62. А. М. Каплан, Б. Ла Сэрна, И. Л. Стояченко, Е. И. Шкляров, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. И. Гольданский, ДАН СССР, 224, 829 (1975).
63. М. Я. Крейндель, Л. И. Андреева, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, Н. М. Мастерова, В. П. Зубов, Л. С. Полак, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., А18, 2233 (1976).
64. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, 9, 56 (1977).
65. Е. С. Гарина, А. В. Оленин, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., А18, 1040 (1976).
66. А. В. Оленин, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Там же, Б18, 219 (1976).
67. V. P. Zubov, Pure Appl. Chem., 8, 69 (1971).
68. Т. И. Невельская, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомол. соед., Б18, 778 (1976).
69. К. Г. Денбиг, Теория химических реакторов, «Наука», М., 1968.
70. K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 43, 648 (1947); J. Appl. Chem., 1, 227 (1951).
71. E. T. Wall, C. J. Delberdy, R. E. Florin, J. Polym. Sci., 9, 177 (1952).
72. А. Я. Малкин, С. А. Вольфсон, Полистирол, «Химия», М., 1975.
73. F. S. Dyachkovskii, Coordination polymerisation. A Memorial to K. Ziegler, Acad. Press, N. Y.—San Francisco—London, 1975, p. 199—221.
74. A. B. Agasalyan, G. P. Belov, S. P. Dawtyan, M. L. Erityan, Europ. Polym. J., 11, 459 (1975).
75. Y. Doi, J. Kinoshita, A. Morinaga, T. Keii, J. Polym. Sci., Chem. Ed., 13, 2491 (1975).
76. V. B. Golubev, V. P. Zubov, G. S. Georgiev, I. L. Stoyachenko, V. A. Kabanov, J. Polym. Sci., Chem. Ed., 11, 2463 (1973).
77. Г. С. Георгиев, Н. П. Аполлонова, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., А15, 2714 (1973).
- 77а. C. Caze, C. Loucheux, J. Macromol. Sci., A9, 29 (1975).
78. И. Л. Стояченко, Е. И. Шклярова, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., А18, 1420 (1976).
79. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Л. И. Валуев, Г. С. Наумов, В. А. Кабанов, Там же, А11, 2689 (1969).

80. S. Tasyke, S. Okamura, J. Polym. Sci., B5, 95 (1967).
81. M. Komiyama, H. Hirai, J. Polym. Sci., Chem. Ed., 14, 627 (1976).
82. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, ДАН СССР, 185, 342 (1969).
83. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, С. Ю. Федорова, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., A15, 1360 (1973).
84. Н. А. Платэ, Высокомол. соед., 19A, 923 (1977).
85. H. J. Lorkowski, F. Reuther, Plaste und Kautschuk, 1976, 81.
86. Р. Ш. Френкель, В. С. Пономарев, Высокомол. соед., 18Б, 505 (1976).
87. H. Roth, F. Keller, C. Fleischer, Faserforschung und Textiltechnik, 25, 539 (1974).
88. Г. А. Воробьева, Г. М. Трофимова, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., 16А, 1493 (1974).
89. Г. А. Карюхина, Ал. Ал. Берлин, Г. М. Трофимова, Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 195, 1147 (1970).
90. Г. А. Абадуров, В. И. Гольданский, П. А. Ямпольский, ЖВХО им. Менделеева, 18, 80 (1973).
91. Г. А. Абадуров, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомол. соед., 7, 180 (1965); ДАН СССР, 165, 851 (1965).
92. В. Н. Кондратьев, справ. Константы скорости газофазных реакций, «Наука», М., 1970.
- 92а. А. Д. Степухович, В. А. Улицкий, Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. М., «Химия», 1975.
93. Т. С. Бондарюк, Б. А. Григорович, А. Д. Степухович, Нефтехимия, 9, 707 (1969).
94. K. P. Lavrovskii, A. Kalinenko, L. V. Shevel'kova, VIII World Petroleum Congress, Moscow 1971, Proceedings J., Appl. Sci. 1971—1972, v. 4, p. 357.
95. E. S. Huysler, in The Chemistry of the C-Hal-Bond, N. Y., 1974.
96. H. L. Pontsma, in Methods in Free Radical Chemistry, v. 1, N. Y., 1969, ch. 3.
97. Г. Б. Сергеев, В. А. Батюк, Криохимия, «Химия», М., 1978.
98. G. A. Russel, J. Am. Chem. Soc., 80, 4997 (1958).
99. М. М. Мовсумзаде, Г. В. Сергеев, А. Л. Шабанов, В. В. Смирнов. ДАН СССР, 206, 391 (1972).
100. Г. Б. Сергеев, М. М. Мовсумзаде, С. В. Зенин, А. Л. Шабанов, В. В. Смирнов, С. И. Ахмедов, В. А. Поляков, Вестник МГУ, хим., серия II, 16, 174 (1975).
101. И. П. Лаврентьев, Е. А. Лаврентьева, М. Л. Хидекель. Авт. свид. СССР № 496260 (1975); Бюлл. изобр., 1975, № 47.
102. И. П. Лаврентьев, М. Г. Кораблева, М. Л. Хидекель, Авт. свид. СССР № 421354 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 12.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва