

УДК 547.311.2

МЕХАНИЗМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ
МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А.

Рассмотрены радикальные и молекулярные механизмы образования окисей олефинов в процессах окисления олефинов молекулярным кислородом. Обсуждена реакционная способность эпоксидирующих агентов различного строения.

Библиография — 86 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1017
II. Эпоксидирование олефинов алкильными перекисными радикалами	1017
III. Эпоксидирование олефинов ацильными перекисными радикалами	1023
IV. Влияние строения олефинов и перекисных радикалов на скорость реакций эпоксидирования	1026
V. Эпоксидирование олефинов молекулярными промежуточными продуктами окисления	1030

I. ВВЕДЕНИЕ

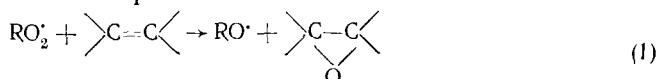
Процессы прямого окисления непредельных соединений молекулярным кислородом [1] наиболее перспективны для получения окисей олефинов, которые используются в качестве мономеров для производства полиуретанов, стереоспецифичных полимеров, различных присадок, поверхностно-активных веществ и других важных химических продуктов. В связи с этим большое значение приобретает проблема установления механизма эпоксидирования олефинов молекулярным кислородом. В настоящее время является общепринятым, что окиси олефинов в процессе прямого окисления образуются преимущественно в реакциях продолжения цепи при взаимодействии слефинов с перекисными радикалами различного строения.

В данном обзоре рассмотрены строение радикальных эпоксидирующих агентов, их реакционная способность и зависимость селективности эпоксидирования от структуры исходного олефина. Приведена также оценка возможных путей эпоксидирования молекулярными промежуточными продуктами. Реакции каталитического эпоксидирования олефинов молекулярным O_2 и гидроперекисями в настоящем обзоре не обсуждаются, поскольку они рассмотрены в обзоре [2].

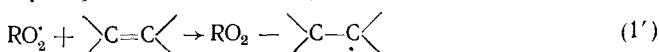
II. ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ
АЛКИЛЬНЫМИ ПЕРЕКИСНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Эпоксидирование олефинов алкильными перекисными радикалами принимается большинством исследователей в качестве основного пути образования окисей олефинов в процессах прямого окисления олефинов [3—29].

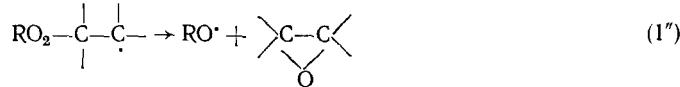
Простейшей реакцией такого типа является взаимодействие мономерного перекисного радикала с олефином:



Реакция (1) протекает в две стадии — присоединение радикала RO_2^\cdot к олефину с образованием β -пероксиалкильного радикала



и распад образующегося радикала на окись олефина и радикал RO^{\cdot}



Отсутствие стереоспецифичности эпоксидирования олефинов алкильными перекисными радикалами, отмеченное в работах [4, 5, 11, 25] трактуется как свидетельство промежуточного образования β -пероксиалкильного радикала. Вероятность *цис-транс*-изомеризации в этом радикале определяется соотношением скоростей вращения вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ и распада данного радикала с образованием окиси олефина.

Согласно данным [25], соотношение концентраций *цис*- и *транс*-изомеров окисей октена-4 в продуктах реакции зависит от конфигурации окисляющегося олефина: из *цис*-олефина получается больше *цис*-окиси октена-4, а из *транс*-олефина — больше *транс*-окиси октена-4. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что продолжительность жизни β -пероксиалкильного радикала не достаточна для достижения конформационного равновесия [25].

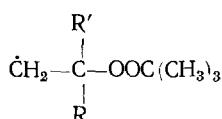
На примере взаимодействия метильного перекисного радикала с замещенными бутенами в газовой фазе при 100—130° С [26] определены эффективные энергии активации брутто-реакции (1):

Олефин	2-Метилбутен-1	2-Метилбутен-2	2,3-Диметилбутен-2
$E_{\text{эфф}}$, ккал/моль	12,7±1,3	10,2±0,8	8,7±0,6

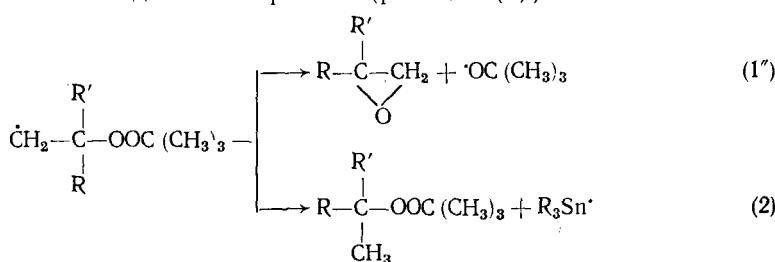
Близкая по величине эффективная энергия активации получена¹ при газофазном окислении этилена: $E_{\text{эфф}}=10$ ккал/моль.

Присоединение радикалов RO_2^{\cdot} к олефину является обратимой реакцией [28]. Сопоставление констант скоростей двух реакций распада β -пероксиалкильных радикалов, оцененных по термохимическим данным и равных $k_{1''}=10^{14,5} \exp(-14000/RT)$; $k_{-1}=10^{13} \cdot \exp(-18000/RT)$ (с^{-1}), позволяет сделать вывод, что реакция, обратная (1'), начинает играть существенную роль только в области высоких (выше 300° С) температур [28].

В работе [27] экспериментально определены константы скорости распада β -пероксиалкильных радикалов различного строения. β -Пероксиалкильные радикалы были синтезированы независимым путем при взаимодействии соответствующих бромперекисей с гексаметилдистаннаном $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ или триалкилсттаннаном R_3SnH в присутствии инициатора. Образование β -пероксиалкильных радикалов регистрировалось методом ЭПР при —70° С. Дальнейшее превращение β -пероксиалкильных радикалов

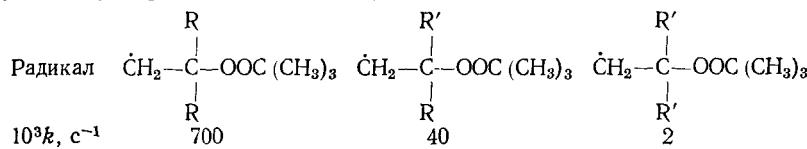


обусловлено конкуренцией двух реакций — распада с образованием окиси олефина (реакция (1'')) и восстановления радикала в присутствии R_3SnH с образованием диалкилперекиси (реакция (2)):



¹ Arsent'ev S. D., Mantashyan A. A. Reaction kinetics and Catalysis Letters, 1980 v. 13, p. 125.

Отношение констант скоростей двух конкурирующих реакций $k_{1''}/k_2$ определено из соотношения концентраций продуктов — окиси олефина и диалкилперекиси. Используя известную величину k_2 , авторы [27] определили константы скорости образования окиси олефинов при распаде следующих β -пероксиалкильных радикалов (при 25° С):

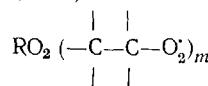


где $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{H}$.

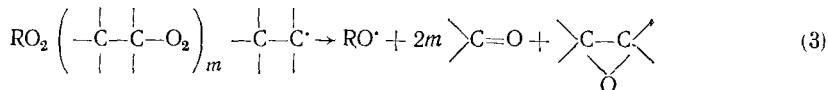
Таким образом, константа скорости реакции (1'') резко возрастает с увеличением числа замещающих групп в β -пероксиалкильном радикале. Обращает на себя внимание тот факт, что константы скорости распада β -пероксиалкильных радикалов оказываются удивительно большими по абсолютной величине. Полученные в [27] значения на много порядков превышают константы скорости распада соответствующих диалкилперекисей (например, константа распада ди-*трет*-бутилперекиси в бензоле при 80° С равна 10^{-6} с^{-1} [31]).

Косвенное подтверждение возможности распада β -пероксиалкильных радикалов с образованием окисей олефинов было получено еще в 1950 г. [30]. Окись изобутилена (30 мол. % в расчете на прореагировавшую перекись) была обнаружена при термическом (100° С) и фотохимическом распаде ди-*трет*-бутилперекиси в результате распада радикала $(\text{CH}_3)_3-\text{COOC}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2$, образовавшегося в реакции продолжения цепи [30].

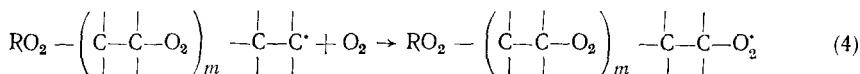
Перекисные радикалы, ведущие процесс эпоксидирования, могут реагировать как в мономерной (RO_2) так и в полимерной формах



[6, 7, 13—16, 29]. Распад полимерных β -пероксиалкильных радикалов приводит к образованию окиси олефина и карбонильных соединений в одном акте. Для случая полимерного радикала, содержащего m мономерных звеньев, этот акт может быть записан следующим образом



Длина углеродной цепи полимерных перекисных радикалов m определяется соотношением скоростей реакций распада β -пероксиалкильных радикалов (реакция (1'') или (3)) и взаимодействия с кислородом (реакция (4)) и зависит от структуры исходного олефина и условий проведения процесса (см. гл. IV).



Конкуренция реакций (1'') (или (3)) и (4) должна приводить к существованию обратно пропорциональной зависимости выхода окиси олефина от концентрации O_2 в системе [10]:

$$\frac{\omega_{\text{ок}}}{\omega_{\text{ол}}} = \frac{1}{(A + B[\text{O}_2])} \quad (4a)$$

где $\omega_{\text{ок}}$ — скорость образования окиси олефина, $\omega_{\text{ол}}$ — скорость расходования исходного олефина, A и B — постоянные, включающие соотношения констант скоростей элементарных стадий. Уменьшение выхода (и скорости образования) окисей олефинов с увеличением $[\text{O}_2]$ в некоторой области концентраций кислорода наблюдается экспериментально при окислении замещенного норборнена (рис. 1, кривая 1) [46], пропилена [59] и других олефинов [10, 22, 23] и рассматривается как кинетическое

доказательство образования окисей олефинов в реакциях распада β -пероксиалкильных радикалов.

Реакции эпоксидирования (1") должны приводить к образованию эквимолярных количеств окисей олефинов и моно- или полимерных продуктов превращения радикалов RO^{\cdot} . Поэтому некоторую информацию о про текании таких реакций в сложном многостадийном процессе окисления олефинов можно получить, если проследить за судьбой радикалов RO^{\cdot} , образующихся в акте эпоксидирования.

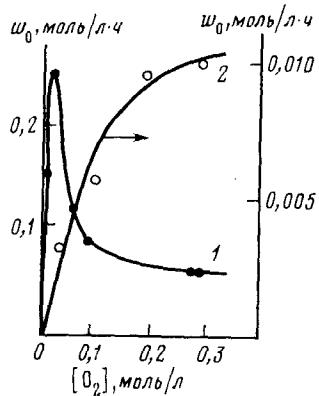
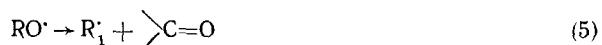


Рис. 1. Зависимость начальной скорости накопления окиси олефина от концентрации O_2 при окислении метилового эфира эндо-2-метил-бицикло-(2,2,1)-гептен-5-овой эндо-кислоты (замещенного норборнена) молекулярным кислородом в присутствии 10^{-2} моль/л динитрила азоизомасляной кислоты (1) и при его сопряженном окислении с ацетальдегидом (2); $70^{\circ}C$, 50 атм, растворитель — бензол [46]

При этом рассматриваются три возможных пути превращения радикалов RO^{\cdot} :

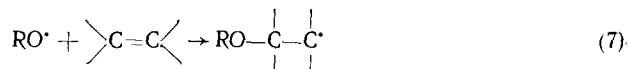
1) мономолекулярный распад с образованием альдегида и алкильного радикала [2, 4, 8, 67]:



2) отрыв атома водорода с образованием непредельного спирта (в случае аллильного RO^{\cdot}) или полимера с концевой OH-группой [4, 8—10, 20, 32, 67]:



3) присоединение по двойной связи исходного олефина [8—10, 32]:



В некоторых случаях (когда эпоксидирование алkenов является основным источником алcoxси-радикалов) установлена эквивалентность количеств окисей олефинов и продуктов превращения радикалов RO^{\cdot} [3, 8, 9]. Однако попытки сведения такого рода баланса не всегда оказываются успешными. Так, реакция распада алcoxсильных радикалов, по-видимому, не должна быть единственным направлением превращения радикалов RO^{\cdot} . В присутствии углеводородов с реакционноспособными $\text{C}-\text{H}$ - или $\text{C}=\text{C}$ -связями реакции (6) или (7) могут успешно конкурировать с реакцией мономолекулярного распада (5) [67] (особенно в случае первичных и вторичных алcoxси-радикалов). Однако в большинстве работ по окислению олефинов ненасыщенные спирты обнаруживаются в незначительных количествах или вообще отсутствуют в продуктах реакции (табл. 1).

Предположение о том, что основным путем расходования RO^{\cdot} является присоединение этих радикалов к двойной связи олефина противоречит следующим экспериментальным фактам. Скорость отрыва атома H от пропилена, определенная для радикала $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot}$, в ~ 30 раз превышает скорость присоединения этого радикала к пропилену [32] и другим олефинам [31]. Кроме того, по данным элементного анализа [8, 9], состав высокомолекулярных продуктов для ряда олефинов приближает-

ТАБЛИЦА 1

Данные по окислению олефинов при 60—70° [8, 9] *

Исходный олефин	β , %	$10^3[\text{Ок}]$, моль	$10^3[\text{Сп}]$, моль	$10^3[\text{KCl}]$, моль	j	k	l
Бутен-2	4,5	2,31	0	3,27	4,00	7,78	2,18
Триметилэтилен	4,2	1,94	0,63	3,36	5,00	9,72	2,18
Тетраметилэтилен	4,7	3,06	0,58	4,31	6,00	11,66	2,26
Изобутилен	4,5	3,39	0	2,82	4,00	6,98	1,60
Гексен-1	3,7	0,86	0,59		6,00	11,76	2,37
Циклогептен**	5,5	2,04	1,55	0	7,00	13,81	2,00

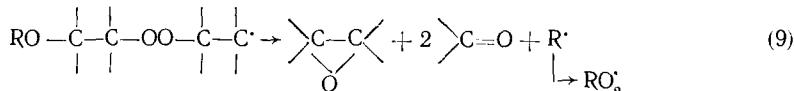
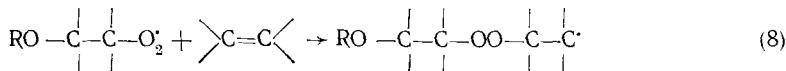
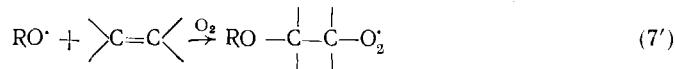
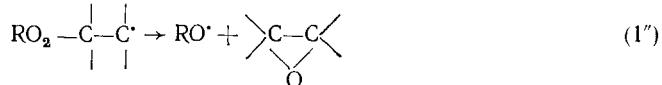
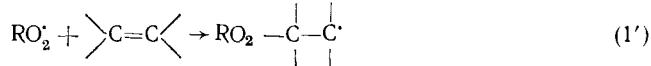
* Обозначения: β —степень конверсии; Ок—окись олефина; Сп—непредельный спирт; КС—карбонильные соединения с числом атомов С меньшим, чем у исходного олефина; состав высокомолекулярных продуктов $(C_j H_k O_l)_{mi}$ определен по данным элементного анализа (приведены значения j , k , l); m_i —число мономерных звеньев в молекуле полимера.

** Данные работы [73].

ся к брутто-формуле $C_n H_{2n} O_2$ (табл. 1), что свидетельствует о преобладании в полимере мономерных групп перекисного характера.

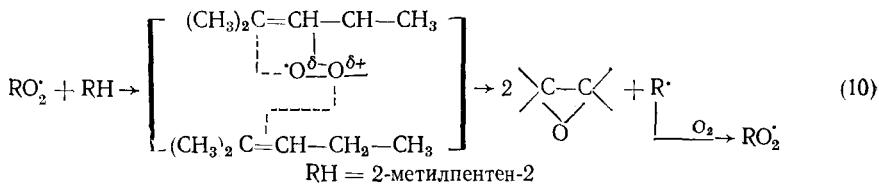
На основании стехиометрии реакций эпоксидирования (1), (3) можно ожидать образования эквимолярных количеств окиси олефина и суммы продуктов превращения эпоксидирующего агента, что накладывает ограничение на величину выхода окиси олефина, который теоретически не должен превышать 50% в расчете на израсходованный олефин. Однако в некоторых случаях, например, при окислении циклооктена [34], производных норборнена [35—37, 24], гексафторпропилена [38], дизобутилена [39], 2-метилпентена-1 [33] выход окисей олефинов превышает суммарный выход продуктов, образующихся в реакциях радикалов RO^\cdot и достигает 70—80% в расчете на прореагировавший олефин.

Для объяснения наблюдаемых закономерностей в большинстве работ (за исключением ранних, в которых предполагается непосредственное внедрение молекулы кислорода по двойной связи олефина, как, например, для дизобутилена [39]) вводятся различные радикальные реакции эпоксидирования, имеющие одну общую принципиальную черту: в акте эпоксидирования предполагается регенерация радикала R^\cdot (или RO_2^\cdot), ведущего цепной процесс окисления. Так, последовательность реакций



позволяет описать кинетические закономерности окисления производных стирола [6, 13] и допускает теоретически возможный максимальный выход окисей олефинов вплоть до 66%. Приведенная схема окисления применима только для олефинов, не содержащих реакционноспособных атомов Н, для которых основными реакциями продолжения цепи являются реакции присоединения радикалов по двойной связи олефина и распад образовавшихся полимерных радикалов.

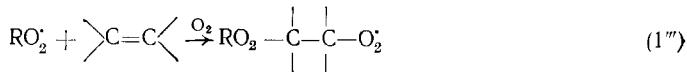
Состав продуктов окисления 2-метилпентена-2, для которого характерны реакции, идущие с отрывом атома Н [33], может быть объяснен путем введения в схему другой реакции эпоксидирования (10), которая так же, как и предыдущая реакция (9), приводит к регенерации радикала RO_2^{\cdot} .



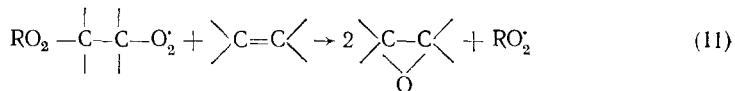
Согласно схеме (10), происходит поляризация связи $O-O$ в аллильном перекисном радикале за счет взаимодействия электрона перекисного радикала с π -электронами двойной связи. Это облегчает переход атома кислорода к двойной связи и отрыв второго атома кислорода соседней молекулой олефина.

Высокий выход окисей производных норборнена, в частности цианнорборнена ($\sim 70\%$ в расчете на израсходованный олефин) [35—37], не может быть объяснен рассмотренными выше реакциями (9), (10), поскольку вследствие особенностей структуры норборнена образование аллильных перекисных радикалов маловероятно [24, 35, 41] (затруднена обычная делокализация электронной плотности в радикале, образующемся при отрыве α -атома H). Кроме того, карбонильные соединения, образование которых предусматривается реакцией (9), при окислении производных норборнена составляют не более 10% от прореагированного олефина.

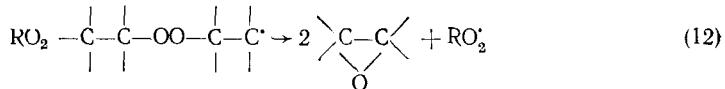
Нами предложен механизм [35, 42], согласно которому эпоксидирующими агентом является перекисный радикал, образовавшийся в результате присоединения радикала, ведущего цепь, к одному из атомов углерода при двойной связи, а кислорода — ко второму атому С при двойной связи олефина



Такой радикал реагирует с исходным цианнорборненом с образованием двух молекул окиси олефина и регенерацией радикала RO_2 , ведущего цепной процесс эпоксидирования.

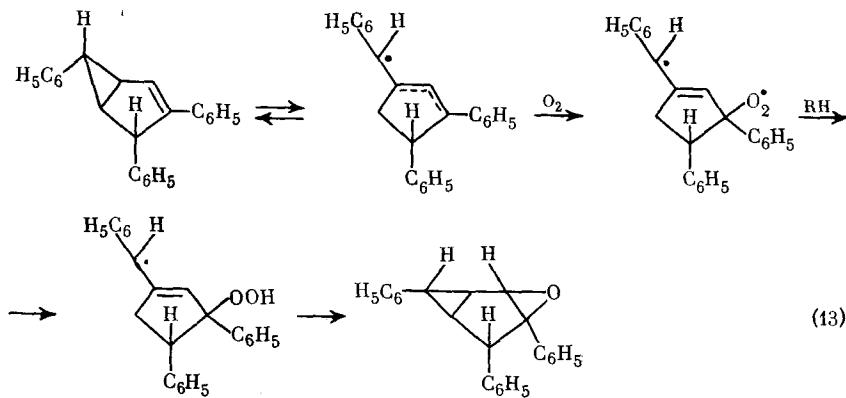


Реакция (11) является в целом энергетически выгодной [42]. Возможно, что она протекает не в одну стадию, а через образование и последующий распад β -пероксиалкильного радикала:



Реакция эпоксидирования, предложенная для производных норборнена, представляется также наиболее вероятным путем образования окиси гексафторпропилена [38], для которого выход окиси достигает 80% в расчете на прореагировавший олефин.

В работе [40] по термическому окислению бицикло-[3,1,0]-гексена-2 предложена еще одна схема эпоксидирования:

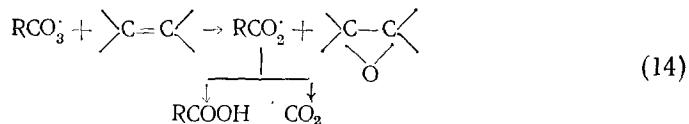


Окись олефина в этом случае образуется при распаде и перегруппировке гидропероксиалкильного радикала. Последовательность реакций (13) принимается авторами по аналогии с известным в литературе механизмом термической *экзо-эндо*-изомеризации бициклоэединений. Однако следует учитывать, что окисление бицикло-[3, 1, 0]-гексена-2 проводилось в среде ксиола при температурах выше 100° С и не исключена возможность того, что эпоксидирующими агентами являлись ксиольные перекисные радикалы. Такая возможность авторами [40] не была рассмотрена. Позже была опубликована работа других авторов [19] по окислению сопряженных диенонов при 120—130° С в кумоле и ксиоле, в которой получены данные, указывающие на протекание в этих условиях эпоксидирования при участии перекисных радикалов кумола и ксиола.

Следует отметить, что распад гидропероксиалкильных радикалов принимается в качестве пути образования окисей олефинов при высокотемпературном (~400° С) окислении олефинов в газовой фазе [70—72].

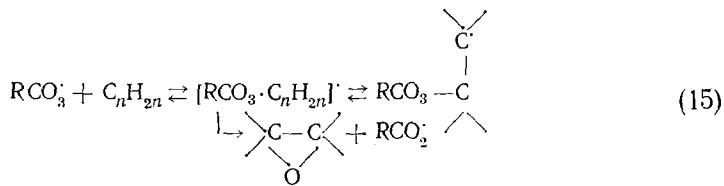
III. ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ АЦИЛЬНЫМИ ПЕРЕКИСНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Эпоксидирование олефинов ацильными перекисными радикалами

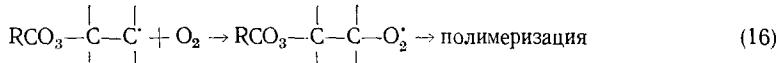


играет важную роль в системах, для которых характерно образование альдегидов в качестве реакционноспособных промежуточных продуктов. Реакция (14) изучалась подробно при сопряженном окислении олефинов и альдегидов, представляющем собой относительно простой процесс, в котором ацильные перекисные радикалы являются единственными радикальными агентами эпоксидирования [43—47, 49, 50, 54]. Эффективная константа скорости реакции (14), определенная на примере сопряженного окисления ионена и бензальдегида, равна $1.8 \cdot 10^4$ л/моль·с при 90° С [47]. Предполагается, что первой стадией этой реакции является присоединение ацильных перекисных радикалов по двойной связи олефина.

Относительно структуры радикального аддукта, образующегося в результате присоединения, в литературе имеется две точки зрения. Согласно концепции авторов работ [43—45], взаимодействие ацильных перекисных радикалов с олефинами протекает через образование промежуточного π -комплексного радикала (аналогично установленному при взаимодействии надуксусной кислоты с пропиленом [48]). Предложена следующая общая схема эпоксидирования [46]:



Как видно из схемы (15), первоначально образовавшийся π -комплекс $[\text{RCO}_3 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n}]^{\cdot}$ может реагировать двумя путями — распадаться с образованием окиси олефина и перегруппировываться с разрывом π -связи. Второе направление приводит к последующему образованию полимерных продуктов:



Альтернативная рассмотренной точка зрения авторов работы [47] не исключает возможности первоначального образования π -комплекса меж-

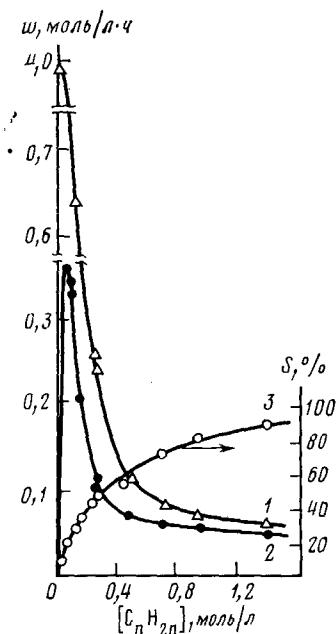
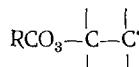
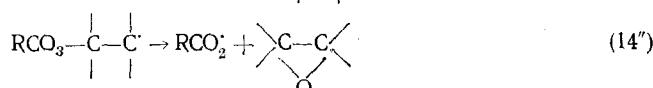
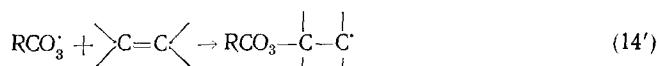


Рис. 2. Зависимость скоростей расходования бензальдегида (1), накопления окиси нонена (2) от концентрации нонена-1 в хлорбензоле; 90° С; 3 — изменение выхода окиси нонена в расчете на прореагировавший бензальдегид [47]

ду радикалом и олефином. Авторы [47] считают, однако, что концентрация комплекса должна быть намного меньше, чем концентрация ацильных перекисных радикалов (π -комплекс, если он образуется, быстро перегруппировывается в β -пероксиалкильный радикал



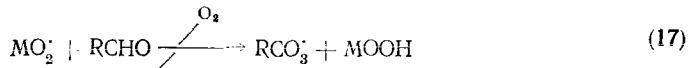
Таким образом, образование комплекса не является стадией, определяющей макрокинетические закономерности процесса, и механизм эпоксидирования ацильными перекисными радикалами принимается аналогичным механизму эпоксидирования алкильными перекисными радикалами:



Кинетические закономерности сопряженного окисления олефинов и альдегидов описываются в рамках обеих концепций.

Существует некоторое предельное значение концентрации олефина в реакционной смеси, выше которого скорость накопления окиси олефина перестает зависеть от концентрации $[C_nH_{2n}]$. Такая зависимость наблюдалась при сопряженном окислении с альдегидами пропилена [45], иона-на [47] (рис. 2). Согласно представлениям об образовании промежуточного комплексного радикала, это объясняется тем, что при определенной концентрации олефина все ацильные перекисные радикалы оказываются связанными в комплекс, и дальнейшее увеличение $[C_nH_{2n}]$ не приводит к увеличению концентрации промежуточного комплекса, а, следовательно, и скорости образования окиси олефина [45].

Однако достижение предельного значения скорости эпоксидирования не является однозначным доказательством существования комплекса $[RCO_3 \cdot C_nH_{2n}]$. Эта зависимость может объясняться тем, что рост скорости эпоксидирования за счет увеличения концентрации олефина компенсируется уменьшением стационарной концентрации радикалов RCO_3^{\cdot} по реакции (14') [47]. По этой реакции, таким образом, происходит линейная гибель радикалов RCO_3^{\cdot} . Образующийся при этом димерный (полимерный) перекисный радикал MO_2^{\cdot} за время развития первичной цепи не вступает в обменную реакцию (17),



При сопряженном окислении олефинов и альдегидов зависимость скорости эпоксидирования (и выхода окиси олефина) от концентрации O_2 в системе имеет вид, аналогичный наблюдаемому для процессов окисления насыщенных соединений. Так, скорость образования окиси пропилена [45] и замещенного норборнена [46] при сопряженном окислении этих олефинов с ацетальдегидом непрерывно возрастает с ростом $[O_2]$ вплоть до некоторого значения, начиная с которого она перестает зависеть от концентрации кислорода (рис. 1, кривая 2).

Таким образом, характер зависимости скорости эпоксидирования от концентрации $[O_2]$ качественно меняется с изменением природы эпоксидирующего агента (как указывалось выше, для реакций алильных перекисных радикалов наблюдалось падение скорости эпоксидирования с ростом $[O_2]$ в некоторой области концентраций O_2 [10, 46]). Одно из объяснений этого различия состоит в том, что для π -комплексного радикала, не имеющего локализованной свободной валентности на атоме углерода, реакция с кислородом (16) маловероятна [45]. Следовательно, в случае эпоксидирования олефинов ацильными перекисными радикалами отсутствует конкуренция реакций распада π -комплекса и взаимодействия его с O_2 , которая может обеспечить падение выхода окиси олефина с ростом $[O_2]$.

Если непосредственным предшественником окиси олефина является не π -комплексный, а σ -связанный радикал, то практическая независимость выхода (и скорости образования) окиси олефина от концентрации O_2 в системе трактуется как результат превышения скорости реакции (14'') над скоростью конкурирующей реакции (16) для радикалов типа $RCO_3^{\cdot} - C - C^{\cdot}$ [49].

Оценка соотношения констант скоростей $k_{16}/k_{14''}$, проведенная на примере сопряженного окисления валерьянового альдегида с циклогексеном [49], подтверждает предположение о быстром протекании реакции мономолекулярного распада (14''). Однако сами авторы [49] отмечают, что точность такой оценки низка, так как отношение констант скоростей определялось из постоянных A и B уравнения (4а), хотя выход окиси циклогексена менялся с изменением $[O_2]$ очень незначительно.

Изучение стереохимических следствий реакции эпоксидирования ацильными перекисными радикалами также подтверждает концепцию об образовании окиси олефина в реакции распада σ -связанного радикала (14'') с одинарной $C - C$ -связью. Сопряженное окисление бензальдегида отдельно с *цикло*- или *транс*-изомером бутена-2 [50], а также окисление

изомасляного альдегида со стереоизомерами октена-2 [54] приводит к образованию смеси *цис*- и *транс*-окисей олефинов. Авторы [50, 54] выделяют в этом процессе два направления — стереоспецифичное эпоксидирование олефинов надкислотами [51—53] и нестереоспецифичное эпоксидирование ацильными перекисными радикалами.

Реакция (14) принимается в качестве основного пути образования окиси пропилена [55—57, 59], неразветвленного нонена [58], гексена [60] в процессах прямого окисления этих олефинов молекулярным кислородом. Участие ацетилперекисных радикалов в акте эпоксидирования при окислении пропилена подтверждено опытами по сопряженному окислению пропилена с ацетальдегидом в присутствии иминоксильных радикалов при 150° С [57, 59]. Окисление пропилена в этих условиях ингибируется иминоксильными радикалами, и в системе идут только процессы окисления ацетальдегида и эпоксидирования пропилена радикалами RCO_3^\cdot .

Если ацильные перекисные радикалы являются единственными агентами эпоксидирования, то в соответствии со стехиометрией реакции (14) требуется выполнение следующего соотношения между скоростями образования продуктов окисления²: $\alpha = w_{\text{ок}}/(w_{\text{к}} + w_{\text{ко}}) \leq 1$, где $w_{\text{ок}}$ и $w_{\text{к}}$ — скорости образования окиси и кислоты соответственно. Такое соотношение скоростей действительно наблюдалось при сопряженном окислении олефинов и альдегидов [43—47, 59]. Однако в процессах прямого окисления олефинов, например, при окислении пропилена [59], изобутилена [23], параметр α увеличивается до ~ 2 —2,2 по мере уменьшения концентрации O_2 в окисляющем газе. Полученные значения α приведены ниже.

$[\text{O}_2]$, об. %	21	12	8,0	2,5
Пропилен	0,8	—	2,0	—
Изобутилен	1,1	—	2,1	2,2
Пропилен ³	0,51	0,51	0,52	—
Ацетальдегид				

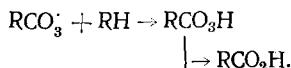
Эти данные указывают на сложность механизма эпоксидирования олефинов при их окислении молекулярным кислородом и на участие нескольких эпоксидирующих агентов в реакциях образования окисей олефинов (например, алкильных перекисных радикалов, для которых характерно увеличение выхода окисей олефинов с падением $[\text{O}_2]$).

IV. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОЛЕФИНОВ И ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ

Соотношение скоростей эпоксидирования олефинов перекисными радикалами зависит от строения исходных олефинов и реакционной способности двойной связи по отношению к различным агентам эпоксидирования, а также от условий проведения процесса окисления. Ниже рассмотрены конкретные примеры образования окисей олефинов при участии перекисных радикалов различного строения. К сожалению, строгое количественное сравнение констант скоростей реакций провести невозможно ввиду отсутствия соответствующих данных (окисление проводилось различными авторами в несопоставимых условиях, в ряде случаев не определены скорости инициирования, константы скоростей обрыва цепи и т. д.).

В табл. 2 приведены результаты изучения эпоксидирования пропилена перекисными радикалами, образующимися при окислении различных соединений — альдегидов, метилэтилкетона, алкилароматических и насыщенных углеводородов [43]. Данные табл. 2 свидетельствуют о явной

² Кислота и CO_2 являются продуктами дальнейшего превращения радикала RCO_3^\cdot , а также образуются в параллельных цепных реакциях окисления альдегидов, например



³ Окисление проводилось в присутствии стабильных иминоксильных радикалов.

ТАБЛИЦА 2

Выход окисей олефинов $S\%$ в расчете на израсходованное соединение

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	$[S, \%]$	Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	$[S, \%]$
Ацетальдегид	55—80	30,0—70,0	Бутан	145	11,0
Пропионовый альдегид	70	50,0	Кумол	130	13,4
Метилэтилкетон	145	96,0	Этилбензол	120—140	15,0

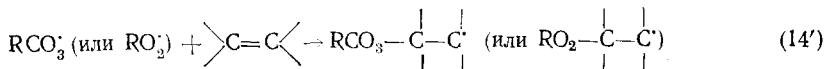
избирательности пропилена по отношению к эпоксидирующему агентам — в присутствии ацильных перекисных радикалов выход окиси пропилена в несколько раз выше, чем в случае эпоксидирования перекисными радикалами, например, кумола или этилбензола.

Эти результаты согласуются с данными, полученными при эпоксидировании пропилена цианизопропильными или этилбензольными перекисными радикалами при 90°C [62]. Этилбензольные перекисные радикалы практически не эпоксидируют пропилен в указанных условиях; при использовании же цианизопропильных перекисных радикалов получено лишь $\sim 1\%$ окиси пропилена в расчете на эпоксидирующее соединение [62].

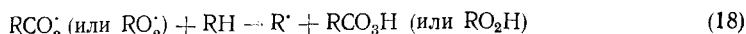
В работе [46] поставлена задача сопоставления процессов эпоксидирования олефинов ацильными и алкильными перекисными радикалами на примере окисления метилового эфира эндо-2-метилбицикло-[2,2,1]-гептен-5-овой эндо-кислоты молекулярным кислородом в присутствии инициатора и при сопряженном окислении этого эфира с ацетальдегидом. Показано, что в случае эпоксидирования ацильными перекисными радикалами скорость образования окиси олефина в ~ 30 —40 раз больше, чем при эпоксидировании алкильными перекисными радикалами.

Аналогичные результаты получены при исследовании процессов прямого и сопряженного окисления циклогексена [8, 49]. В то время как прямое окисление циклогексена приводит в основном к образованию гидроперекиси циклогексенила (окись циклогексена обнаружена в пренебрежимо малых количествах), при совместном окислении этого олефина с валерьяновым альдегидом окись циклогексена становится главным продуктом окисления.

Более высокую эпоксидирующую способность ацильных перекисных радикалов по сравнению с алкильными RO_2^\cdot можно объяснить, исходя из соотношения скоростей двух конкурирующих реакций [49]: присоединения перекисных радикалов к двойной связи олефина



и отрыва атома H , находящегося в α -положении к двойной связи олефина

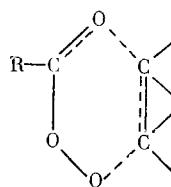


Сравнение величин отношения констант скоростей реакций (14') и (18) для взаимодействия ацетилперекисного и циклогексенилперекисного радикалов с циклогексеном показывает, что $(k_{14'}/k_{18})$ для $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OO}^\cdot$

в 30 раз больше, чем для радикалов $\text{C}_6\text{H}_11\text{O}_2^\cdot$. Это связывается в работе [49] с тем, что частичный положительный заряд, индуцированный на олефине, лучше стабилизируется в переходном состоянии, соответствующем реакции присоединения ацильных перекисных радикалов к олефинам, чем в переходном состоянии, возникающем при отрыве атома H .

Такая особенность ацильных перекисных радикалов позволяет объяснить получение окиси олефина с высоким выходом по отношению не только к израсходованному олефину, но и к введенному органическому соединению (табл. 2).

В рамках схемы (15), включающей образование π -комплексных радикалов, более высокие скорости эпоксидирования олефинов ацильными перекисными радикалами объясняются [46] стабилизацией π -комплексов олефинов с ацильными перекисными радикалами за счет образования шестичленных структур типа:



Благодаря относительно большей устойчивости такого комплекса с ацильными перекисными радикалами равновесие в схеме (15) будет сдвинуто влево, и пойдет, по-видимому, только реакция распада комплекса на окись олефина и радикал RCOO^\cdot [46].

Выдвинутые в работах [46] и [49] предположения, объясняющие высокую эпоксидирующую способность ацильных перекисных радикалов, не противоречат друг другу, так как касаются различных элементарных стадий окисления олефинов. Однако не во всех случаях эпоксидирование олефинов ацильными перекисными радикалами оказывается эффективным. Так, при сопряженном окислении ацетальдегида и хлористого аллила ($70-100^\circ\text{C}$) эпихлоридрин получить вообще не удалось [64].

Сопоставление реакционной способности ряда углеводородов по отношению к ацетилперекисным радикалам показывает, что скорость эпоксидирования существенно зависит от природы заместителя при двойной связи олефина [64]:

Олефин	Пропилен	Стирол	Циклогексен
$10^6\omega_0$, моль/л·с	47	2,6	6,4
$10^2k_2/k_6^{1/2}$ (л/моль·с.) $^{1/2}$	24	1,3	3,3

Здесь ω_0 — начальная скорость образования окиси олефина; скорость инициирования цепей во всех случаях равна $3,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с; 90°C , 50 атм.

Эпоксидирующая способность алкильных перекисных радикалов также сильно зависит от строения окисляющегося олефина и условий проведения процесса. Так, эпоксидирование цианнорборнена — олефина с реакционноспособной двойной связью (что обусловлено деформацией валентных углов у атомов углерода двойной связи [65]) перекисными радикалами алкилароматических углеводородов наблюдается уже при 80°C [42]. Однако в этих условиях перекисные радикалы этилбензола, как уже отмечалось выше, практически не эпоксидируют олефин с менее реакционноспособной терминальной двойной связью — пропилен [43, 62].

Эпоксидирование пропилена алкильными — трет-бутильными [20], и, по-видимому, аллильными [59] перекисными радикалами начинает идти с заметной скоростью только в области более высоких ($120-150^\circ\text{C}$) температур (табл. 3). Аналогично, в случае газофазного окисления пропи-

ТАБЛИЦА 3
Скорости образования (ω) и выходы (S) окисей олефинов (в расчете на прореагировавший олефин) при реакции олефинов с радикалами $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$ [20]

Олефин	$10^6\omega$, моль/л·с (120°C)	S , %
α -Метилстирол	16	86,5
Стирол	29	86
Пропилен	1,65	40
2,3-Диметилбутен-2	1,55	38
Гексен-1	0,42	14,5

ТАБЛИЦА

Значения $k_{17}/k_r^{1/2}$ и $k_{18}/k_r^{1/2}$ (л/моль·ч) $^{1/2}$ при 70° С [9]

Олефин	$k_{1'}/k_r^{1/2}$	$k_{18}/k_r^{1/2}$	Олефин	$k_{1'}/k_r^{1/2}$	$k_{18}/k_r^{1/2}$
Пропилен	0,014	0,013	Изобутилен	0,051	0,012
Бутен-1	0,017	0,049	Триметилэтилен	0,111	0,102
Транс-Бутен-2	0,033	0,040	Тетраметилэтилен	0,25	0,67

лена эпоксидирование алкильными перекисными радикалами становится преобладающим направлением процесса образования окиси пропилена только в области высоких температур ($>350^\circ\text{C}$). В этих условиях окись пропилена и ацетальдегид образуются параллельно [66] (а не последовательно, как должно было бы наблюдаться при эпоксидировании ацильными перекисными радикалами).

Еще одной иллюстрацией избирательности эпоксидирования алкильными перекисными радикалами может служить окисление сопряженных диенонов и диеновых эфиров в кумоле или ксиоле при 120—130° С, когда эпоксидирующими агентами служат перекисные радикалы кумола или ксиола [19]. Кумильные перекисные радикалы реагируют с сопря-

женными олефинами, например, $O=\text{C}=\text{C}_2$ или $O=\text{C}=\text{C}_3$, давая окиси соответствующих олефинов с высокими выходами (50–95%). Однако эти радикалы не эпоксидируют молекулы с изолированными двойными связями или кросс-сопряженные системы, такие как $O=\text{C}=\text{C}_4$.

В рамках рассмотренных выше механизмов эпоксидирования олефинов алкильными перекисными радикалами селективность эпоксидирования определяется двумя факторами. Первый из них — соотношение констант скоростей двух реакций взаимодействия радикалов RO_2^{\cdot} с олефином — процессов присоединения по двойной связи (реакции (1') и (14')) и отрыва атома H (реакция (18)). Кинетические следствия конкуренции реакций (1') и (18) впервые рассмотрены в работе [63] и затем в ряде работ [7—10, 20, 49].

В частности, авторы [20] связывают селективность эпоксидирования олефинов различного строения *трет*-бутильными перекисными радикалами при 120° С в инертной атмосфере (табл. 3) с тремя факторами: а) реакционной способностью двойной связи (различной для различных заместителей при олефиновых атомах углерода); б) числом атомов водорода, находящихся в α -положении к двойной связи олефина (чем больше число аллильных атомов Н, тем больше скорость конкурирующей с реакцией присоединения реакции отрыва атома Н (18)); в) характерными особенностями аллильных атомов водорода (первичные, вторичные и т. д.). Как видно из табл. 3 максимальный выход окиси олефина достигается в случае производных стирола, для которых практически единственным направлением взаимодействия радикалов $(CH_3)_3CO_2$ с олефином является присоединение по двойной связи.

В литературе имеются также данные, позволяющие сопоставить отношение констант $k_1/k_r^{1/2}$ и $k_{18}/k_r^{1/2}$ (где k_r — константа квадратичной рекомбинации перекисных радикалов) для взаимодействия олефинов с аллильными перекисными радикалами того же строения, что и исходный олефин [9]. При сопоставлении величин $k_1/k_r^{1/2}$ и $k_{18}/k_r^{1/2}$ было сделано допущение, что изменение данных параметров обусловлено в основном изменением величин k_1 и k_{18} . Хотя это приближение (как отмечают сами авторы [9]) не вполне строго, общая тенденция изменения реакционной способности олефинов с изменением их строения прослеживается вполне определенно (табл. 4). Максимальные значения $k_{18}/k_r^{1/2}$ получены для олефинов, имеющих наибольшее число аллильных атомов Н; величина $k_1/k_r^{1/2}$

ТАБЛИЦА

Олефин	$t, ^\circ\text{C}$	$k_4/k_1'', \text{ л/моль}$	Олефин	$t, ^\circ\text{C}$	$k_4/k_1'', \text{ л/моль}$
Тетраметилэтилен	50	32	Бутен-2	70	110
Циклогептен	60	34	Триметилэтилен	60	150
Циклогептен (в бензоле)	90	25	α -Метилстирол	50	5,9—11,0
2-Метил-1-пентен	70	110	Стирол	50	53—154

в исследованных олефинах возрастает с увеличением числа заместителей у олефиновых атомов С.

Данные по влиянию температуры на конкуренцию реакций (18) и (1') разрознены и немногочисленны. В качестве примера можно привести константы скорости продолжения цепи, полученные при окислении циклогексена [68]:

$$k_{18} = 4,8 \cdot 10^6 \exp [(-6300 \pm 300)/RT] \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}$$

$$k_1' = 1,2 \cdot 10^6 \exp [(-14000 \pm 600)/RT] \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}$$

Приведенные данные показывают, что повышение температуры при окислении циклогексена должно приводить к относительному увеличению скорости присоединения радикалов RO_2 к двойной связи олефина.

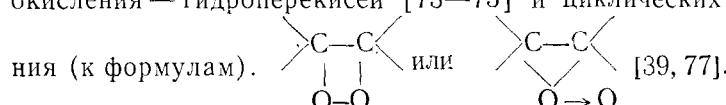
Вторым фактором, определяющим селективность эпоксидирования, является соотношение скоростей двух реакций превращения β -пероксиалкильных радикалов — распад с образованием окиси олефина (1'') и взаимодействие с O_2 (сополимеризация олефина с кислородом) (4).

Конкуренция реакций (1'') и (4) уже обсуждалась выше при рассмотрении влияния концентрации O_2 в системе на выход окисей олефинов (см. гл. II). В табл. 5 [10] приведены отношения констант скоростей конкурирующих реакций k_4/k_1'' для олефинов различного строения. Видно, что отношение k_4/k_1'' для различных олефинов отличается более чем на порядок (ср. производные стирола и этилена). Это связано с изменением значений как k_4 [31], так и k_1'' , которые, согласно [27], увеличиваются от $2 \cdot 10^3$ до $7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ с ростом числа метильных групп в β -пероксиалкильном радикале. Следует отметить также, что значения k_1'' , оцененные из отношения k_4/k_1'' (с использованием значений k_4 , приведенных в [31]), лежат в интервале 10^4 — 10^6 с^{-1} . Это согласуется с данными, полученными при изучении распада β -пероксиалкильных радикалов, синтезированных из соответствующих бромперекисей [27].

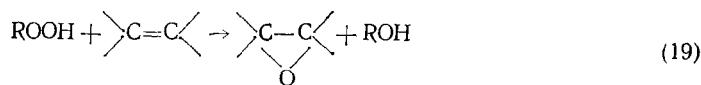
Отношение констант k_4/k_1'' уменьшается с ростом температуры, поскольку энергии активации распада β -пероксиалкильных радикалов, оцененные в [26], составляют 14—15 ккал/моль, а присоединение радикалов R^\cdot к кислороду происходит практически без энергии активации [4]. Это приводит к тому, что при низких температурах преобладающим направлением оказывается окислительная полимеризация [61, 69], а при повышении температуры растет выход мономерных продуктов распада β -пероксиалкильных радикалов — карбонильных соединений и окисей олефинов [13, 61].

V. ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ПРОДУКТАМИ ОКИСЛЕНИЯ

В предыдущих главах рассмотрены известные пути образования окисей олефинов с участием свободных радикалов. В литературе существует и другая точка зрения (наиболее ранняя концепция механизма эпоксидирования), согласно которой окиси олефинов образуются молекулярным путем при участии промежуточных молекулярных продуктов окисления — гидроперекисей [73—75] и циклических перекисей строения (к формулам).

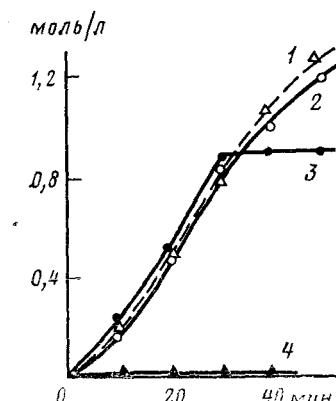


Однако в более поздних исследованиях показано [4], что при окислении циклогексена окись олефина и гидроперекись образуются параллельно, и скорость образования окиси циклогексена намного превышает скорость молекулярного эпоксидирования гидроперекисью в отсутствие катализаторов



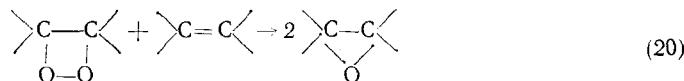
Окиси олефинов не были обнаружены также при термическом разложении гидроперекисей в присутствии олефинов [78, 79]. Вопрос о роли циклических перекисей (диоксетанов) в механизме окисления олефинов и, в

Рис. 3. Кинетические кривые расходования стирола ($[\text{RH}]_0 - [\text{RH}]_{\text{текущ}} \quad (1)$), накопления окиси стирола (2), бензальдегида (3) и полимерного продукта (4) при окислении стирола в хлорбензольном растворе при 120°C и добавке 30 об.-% сopolимера стирола с кислородом [80]



частности, в механизме эпоксидирования в последнее время вновь привлек внимание исследователей [80]. Это связано с тем, что получены экспериментальные данные, указывающие на возможность образования диоксетанов в процессе окисления некоторых олефинов молекулярным кислородом [81]. С использованием метода хемилюминесценции (ХЛ) показано [81], что диоксетаны, по-видимому, образуются радикальным путем в реакциях продолжения цепи, а не путем непосредственного присоединения кислорода по двойной связи олефина, как это постулировалось ранее [76]. Образование диоксетанов цепным путем при окислении пентена-1 предполагается также в работе [82].

Эпоксирующая роль диоксетанов



постулировалась для окисления норборнена [83] и 7,7-бинорборнилидена [84] синглетным кислородом в условиях, когда радикальное окисление триплетным O_2 идет с прецебрежимо малой скоростью. Однако предположение об участии диоксетанов в реакциях эпоксидирования до сих пор не получило прямого экспериментального подтверждения. Детальное исследование зависимости выхода окиси олефина от природы и концентрации используемого сенсибилизатора, а также от добавок ингибиторов свободно-радикальных реакций при окислении биадаманелидена [85] позволило сделать вывод о протекании в такой системе двух независимых процессов: 1) образования диоксетана молекулярным путем и 2) радикального процесса эпоксидирования с участием молекул сенсибилизатора.

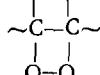
Недавно [80] получены новые данные, указывающие на реализацию молекулярного пути эпоксидирования при окислении олефинов. Найдена система, состоящая из раствора стирола в хлорбензole с добавками полимерного продукта (продукта сополимеризации стирола с кислородом), для которой процесс окисления характеризуется близким к 100%ному выходом окиси стирола в расчете на прореагировавший стирол.

(рис. 3)⁴. Добавки ингибитора свободно-радикальных реакций не останавливают процесс эпоксидирования. Изменение концентраций (моль/л) стирола, бензальдегида и окиси стирола через 20 мин после добавления ингибитора (10^{-2} моль/л α -нафтола) в реакционную смесь при окислении стирола⁵ показано ниже:

стирол	окись стирола	бензальдегид
$1,25 \rightarrow 1,00$	$0,42 \rightarrow 0,62$	$0,30 \rightarrow 0,32$

Видно, что в ингибиранном режиме окисления происходит накопление окиси стирола в качестве единственного продукта реакции.

В работах [80, 86] показано также, что такие молекулярные агенты эпоксидирования, как гидроперекиси и надкислоты, отсутствуют в реакционной смеси и что полимерный продукт является предшественником окиси стирола в последовательности элементарных стадий окисления. Эти результаты позволяют сделать предположение о передаче кислорода от полимерной молекулы — «матрицы» — к двойной связи олефина. Вопрос о структуре кислородсодержащего полимера подлежит дальнейшему исследованию. Возможно, активным агентом в эпоксидировании является диоксетановая группировка



на полимерной матрице [80].

Таким образом, результаты работ [80, 81, 86] свидетельствуют о том, что образование окисей олефинов с участием перекисных радикалов не является единственным направлением эпоксидирования. В определенных условиях вклад в процесс эпоксидирования вносит молекулярный механизм. Введение этого механизма в схему процесса позволяет объяснить факты, которые не описываются в рамках общепринятых в литературе схем эпоксидирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, М.: Наука, 1965.
2. Метелица Д. И. Успехи химии, 1972, т. 10, с. 1737.
3. Twigg G. Chem. and Ind., 1962, v. 1, p. 4.
4. Brill W. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 141.
5. Brill W., Barone B. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 140.
6. Mayo F. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2465.
7. Mayo F., Miller A., Russel G. Ibid., 1958, v. 80, p. 2480.
8. Van Sickle D., Mayo F., Arluck R. Ibid., 1965, v. 87, p. 4824.
9. Van Sickle D., Mayo F., Arluck R., Syz M. Ibid. 1967, v. 89, p. 967.
10. Van Sickle D., Mayo F., Gould E., Arluck R. Ibid., 1967, v. 89, p. 977.
11. De Roch. J. Bull. soc. chim. France, 1965, p. 1979.
12. Hession M., Jones K., Steiner H. J. Chem. Soc., 1971, p. 350.
13. Пудель М. Е., Привалова И. Г., Майзус З. К., Калечиц И. В. Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 669.
14. Полуэктов В. А., Агеев И. Г. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 27.
15. Добров И. В., Полуэктов В. А. Там же, 1971, т. 12, с. 833; 1973, т. 14, с. 557.
16. Полуэктов В. А., Агеев И. Г. Там же, 1970, т. 11, с. 588.
17. Черняк В. И., Кучер Р. В. Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 576.
18. Черняк В. И., Кучер Р. В., Николаевский А. Н. Там же, 1964, т. 4, с. 452.
19. Hart H., Lavrik P. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 1793.
20. Koelewijn P. Rec. trav. chim., 1972, v. 91, p. 759.
21. Moss S., Steiner H. J. Chem. Soc., 1965, p. 2372.
22. Тютченкова Л. Д., Майзус З. К. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 2196.
23. Боболова С. П., Булыгин М. Г., Блюмберг Э. А. Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 730.
24. Pritzkow W. Wiss. Zeitschr. Techn. Hochsch., 1978, B. 20, S. 296.
25. Pritzkow W., Radeglia R., Schmidz-Renner W. J. Prakt. Chem., 1979, B. 321, S. 813.
26. Osborn D., Waddington D. J. Chem. Soc., Perkin. Trans. II, 1980, p. 925.
27. Bloodworth A., Davies A., Griffin J., Maggleton B., Roberts B. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7599.
28. Benson S. Ibid., 1965, v. 87, p. 972.
29. Ingold K. Acc. Chem. Res., 1969, v. 2, p. 1.
30. Bell E., Rust F., Vaughan W. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 337.
31. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.

⁴ Бензальдегид образуется при распаде полимерного продукта.

⁵ Исходная концентрация стирола 1,8 моль/л, полимерного продукта 30 об.%; растворитель хлорбензол, 120°С.

32. Walling C. Pure Appl. Chem., 1967, v. 15, p. 71.
33. Парфенов В. М., Майзус З. К. Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 416.
34. De Roch J., Balaceanu J. Bull. soc. chim. France, 1964, p. 1392.
35. Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А., Касьян Л. И., Летучий Я. А., Сильченко Л. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, с. 644.
36. Вороненков В. В., Шапиро Ю. Е., Сухов В. Д. Там же, 1974, т. 215, с. 101.
37. Duschek Ch., Grimm W., Hampel M., Jauch R., Pritzkow W., Rosher R. 1975. J. Prakt. Chem. B, 317, S. 1027.
38. Карцов С. В., Валов П. И., Соколов Л. Ф., Соколов С. В., Блюмберг Э. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 2230.
39. Gasson E., Millidge A., Primavesi G., Young D. J. Chem. Soc., 1954, p. 2161.
40. Padwa A., Brodsky L. Tetrahedron Letters, 1973, p. 1045.
41. Вороненков В. В., Шилова Л. Р. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 601.
42. Филиппова Т. В., Беляков В. А., Блюмберг Э. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 2421.
43. Блюмберг Э. А., Валов П. И., Нориков Ю. Д., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, т. 167, с. 579.
44. Валов П. И., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, с. 1334.
45. Валов П. И., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Там же, 1969, с. 791.
46. Валов П. И., Блюмберг Э. А., Княжанский С. Л., Касьян Л. И. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, с. 120.
47. Тавадян Л. А., Маслов С. А., Блюмберг Э. А. Там же, 1976, т. 231, с. 667.
48. Валов П. И., Блюмберг Э. А., Филиппова Т. В. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 760.
49. Simmons K., Van Sickle D. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7759.
50. Tuchiya F., Ikawa T. Canad. J. Chem. 1969, v. 47, p. 3191.
51. Lynch B., Pausacker K. J. Chem. Soc., 1955, v. 5, p. 1525.
52. Swern D. J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 1235.
53. Swern D. Chem. Rev. 1949, v. 45, p. 1.
54. Montorsi G., Caprara G., Pregaglia G., Messina G. Int. J. Chem. Kinetics, 1973, v. 5, p. 777.
55. Боболев А. В., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, с. 1028.
56. Боболев А. В., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 951.
57. Боболев А. В., Блюмберг Э. А., Смирнова А. Л., Эмануэль Н. М. Там же, 1969, с. 1006.
58. Привалова Л. Г., Тютченкова Л. Д., Кириченко С. П., Майзус З. К. Там же, 1972, с. 1042.
59. Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А. Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 612.
60. Нечитайло И. Г., Кучер Р. В., Поклонский А. И. Ж. физ. химии, 1974, т. 10, с. 2017.
61. Mayo F., Castleman J., Mill T., Silverstein R., Rodin O. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 889.
62. Sumegi L., Gedra A., Nemeth A., Gall D. Magy. Kem. Foly, 1973, v. 95, № 5, p. 219.
63. Mayo F. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2497.
64. Маслов С. А., Блюмберг Э. А. Теория и практика жидкостного окисления олефинов. М.: Наука, 1974, с. 113.
65. Зефиров Н. С., Соколов В. И. Успехи химии, 1967, т. 36, 243.
66. Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А. Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 673.
67. Терман Л. М. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 433.
68. Рубайло В. А. Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук, М.: ИХФ АН СССР, 1978.
69. Sianesi D., Passetti A., Fontanelli K., Bernfadi G. Chem. Ind., 1973, v. 55, p. 208.
70. Арцисс Е. С., Евзерихин Е. И., Поляк С. С., Штерн В. Я. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1119.
71. Falconer W., Knox J. Proc. Roy. Soc., 1958, v. A250, p. 493.
72. White E., Davies P., Hamitack E. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1175.
73. Farmer E., Sundralingam A. J. Chem. Soc., 1942, p. 121.
74. Farmer E., Bloomfield G., Sundralingam A., Sutton D. Trans. Faraday Soc., 1942, v. 38, p. 348.
75. Камзолкин В. В., Башкиров А. И., Камзолкина Е. В., Лодзик С. А. Нефтехимия, 1962, т. 2, с. 750.
76. Gounstone F. D., Hilditch T. J. Chem. Soc., 1946, p. 1022.
77. Morrel R., Markas S. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1931, v. 50, p. 271.
78. King G. J. Chem. Soc., 1961, p. 4324.
79. Bateman L., Hugas H., Morris A. Disc. Faraday Soc., 1953, v. 14, p. 190.
80. Заседателев С. Ю., Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 132.
81. Беляков В. А., Филиппова Т. В., Заседателев С. Ю., Блюмберг Э. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 1485.
82. Дуда Я. А., Черняк Б. И. Укр. хим. ж., 1976, т. 42, с. 720.
83. Jefford C., Boschung A. Helv. Chim. Acta, 1974, v. 57, p. 2257.
84. Bartlett P., Ho S. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 627.
85. Jefford C., Boschung A. Helv. Chim. Acta, 1977, v. 80, p. 2673.
86. Шипунова Н. А., Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А. Нефтехимия, 1982, т. 22, с. 384.