

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 543.8

А.Л. Перкель, С.Г. Воронина

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ И ПЕРОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ.

I. КАНАЛЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ АНАЛИЗА

Реакции окисления органических соединений молекулярным кислородом и (или) пероксидными соединениями широко используются в промышленной химии с целью получения ценных кислородсодержащих продуктов [1]. Эти же реакции приводят к термоокислительной деструкции органических веществ (часто нежелательной), неотвратимо происходящей в природе и технике.

Количественно определять кислородсодержащие продукты указанных выше реакций необходимо для контроля окислительных процессов и качества продуктов и при изучении реакционной способности и механизмов окисления органических веществ. Возникающие при этом экспериментальные затруднения обусловлены как лабильностью некоторых из них, главным образом пероксидных, так и способностью последних окислять другие компоненты реакционной среды, например, карбонилсодержащие [2–4].

Существенно, что такие реакции могут приводить к изменению состава анализируемых образцов при их хранении, получении производных, в ходе анализа и, следовательно, к погрешностям при его определении как хроматографическими методами, так и методами функционального анализа.

Вопросам количественного определения пероксидных, а также большинства типов кислородсодержащих соединений посвящено значительное число работ. Они достаточно полно обобщены и рассмотрены в монографиях [5, 6] и обзорах [7–10]. Однако в большинстве из них проблемы искажающего влияния пероксидных соединений на результаты определения пероксидных продуктов практически не поднимаются.

В обзоре [10] была предпринята попытка систематизации данных о превращениях пероксидных и других лабильных продуктов в ходе различных вариантов аналитического определения и критического обсуждения методов анализа основных типов кислородсодержащих продуктов окисления органических веществ.

За более чем 15-ти летний период после написания обзора [10] рассматриваемые в нем алгоритмы решения указанных выше проблем не только не потеряли своей актуальности, но и получили дальнейшее развитие. Обнаружение новых для реакций жидкофазного окисления насыщенных углеводородов кислородсодержащих продуктов: α,β -ненасыщенных соединений (кетонов, карбоновых кислот и их эфиров [11–14]), оксиановых [12–14] и диоксиановых [15] производных, а также появление новых подходов к определению этих [13, 16–18] и других продуктов [19–33] окисления органических веществ привели к необходимости обновления и модернизации данных, содержащихся в обзоре [10]. В первой части настоящего обзора рассмотрены возможные каналы дополнительного образования органических соединений в процессе анализа продуктов окисления основными методами.

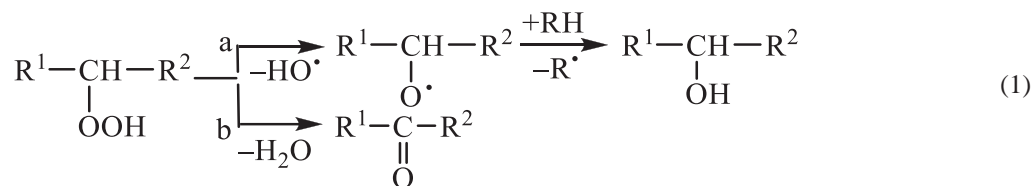
Образование кислородсодержащих соединений в результате превращений пероксидных и других лабильных продуктов окисления

Нежелательные изменения в составе анализируемых смесей продуктов окисления органических веществ в той или иной степени происходят во время хранения проб, при получении производных для анализа и в ходе аналитического определения. На их величину и направленность влияют природа и состав изучаемых объектов, методы обработки проб, определения и др. [10].

При использовании для определения разнообразных физико-химических и титриметрических методов компоненты пробы могут подвергаться термической деструкции, воздействию кислот, оснований и (или) других каталитических систем, например, металлов и их соединений. В обзоре [10] рассмотрены реакции распада основных типов лабильных соединений, присутствующих в составе продуктов окисления, под действием перечисленных факторов.

Так, первичные молекулярные продукты окисления насыщенных углеводородов – вторичные, первичные и третичные гидропероксиды. Наиболее распространенные из них вторичные гидропероксиды при нагревании распадаются преимущественно без разрыва C–C-связи с образованием вторичных спир-

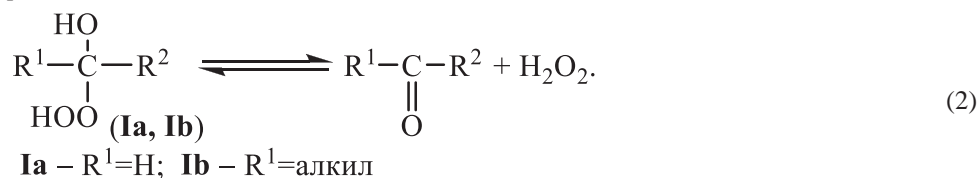
тов и кетонов [2–4]:



и лишь при температурах выше 100 °С возможна частичная деструкция углеродной цепи, приводящая к альдегидам и углеводородным радикалам [4, 10]. Из циклогексилгидропероксида в процессе ГЖХ-определения циклогексанола и циклогексанона образуются дополнительные количества спирта и кетона [34–37]. Спирты, карбонильные соединения, карбоновые кислоты и соединения металлов переменной валентности ускоряют превращение гидропероксидов по реакции (1а) [2–4, 10]. Третичные гидропероксиды более устойчивы, чем первичные и вторичные [4]. Их термическое разложение приводит либо к образованию третичного спирта (реакция типа (1а)), либо к разрыву С–С-связи [4, 10]. Сильные кислоты катализируют перегруппировку третичных гидропероксидов в кетон и спирт (или фенол) [10].

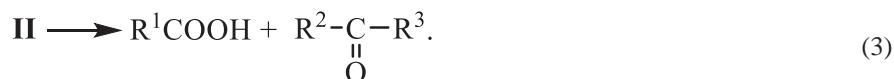
Целесообразным путем направленного превращения гидропероксидов в относительно устойчивые продукты – спирты – является их восстановление. Для этой цели чаще других используется трифенилфосфин (ТФФ) [10, 25, 26, 31, 39–42]. Он хорошо растворим в органических средах, способен быстро и селективно восстанавливать гидропероксиды уже при 20 °С. Необходимо учитывать способность ТФФ взаимодействовать с небольшой скоростью с карбонилсодержащими компонентами реакционной смеси [25, 31, 41, 43] и дезоксигенировать эпокси группы [43].

Первичные и вторичные спирты при радикально-цепном окислении образуют α-гидроксигидропероксиды, способные обратимо диссоциировать на кетоны или альдегиды (при R¹=H) и пероксид водорода [2–4]:



Гомолитический распад **Ia** и **Ib**, а также продуктов обратимого нуклеофильного присоединения гидропероксидов к альдегидам и кетонам приводит к α-гидроксиоксильному радикалу, который в реакционноспособных растворителях при температурах ниже 80 °С преимущественно отщепляет водород от субстрата и превращается в кетон [4, 10, 42], а в инертных растворителях и при более высоких температурах подвергается деструкции с образованием карбоновой кислоты и углеводородного радикала [4, 42]. Известно [3, 4, 10], что ионы металлов переменной валентности (Fe²⁺, Co²⁺ и др.) ускоряют гомолиз связи О–О в молекулах **Ia** и **Ib**. Минеральные кислоты и кислоты Льюиса способствуют гетеролизу О–О-связи **Ia**, **Ib** с их последующей перегруппировкой в сложный эфир [4, 44].

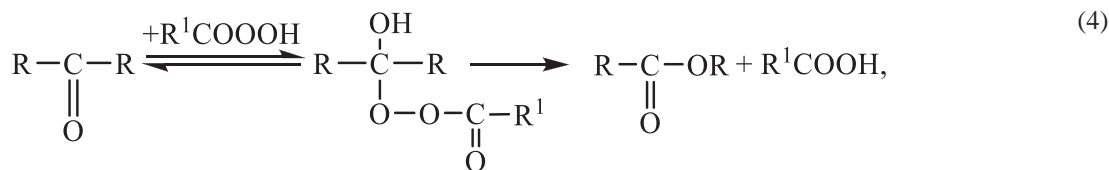
При радикально-цепном окислении кетонов по наиболее реакционноспособным α-СН-связям образуются α-гидропероксикетоны [2–4] (**II**). Направленность термического превращения **II** зависит от их природы [4]. Ациклические и алифатические α-гидропероксикетоны (2-гидропероксициклогексанон и 3-гидропероксибутанон) в среде окисленных кетонов при 120 °С распадаются преимущественно без деструкции углеродной цепи с образованием α-кетоспиртов и α-дикетонов [2, 4, 10] по реакциям типа (1), в то время как третичные и вторичные α-гидропероксикетоны с ароматическими радикалами в большей степени подвержены деструкции [45], в том числе и по гомолитическому механизму [4]. Нерадикальный путь превращения **II** приводит к карбоновой кислоте и альдегиду или кетону [2–4]:



Установлено [36], что 2-гидропероксициклогексанон в процессе определения 2-гидроксициклогексанона методом ГЖХ достаточно полно превращается в кетоспирт, а третичные и вторичные ароматические α-гидропероксикетоны – преимущественно с деструкцией углеродной цепи [4, 10].

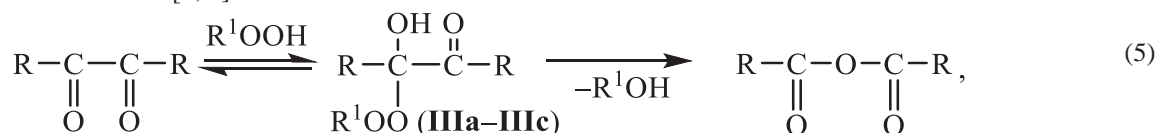
При радикально-цепном окислении альдегидов [3, 4], при ацилировании пероксида водорода карбоновыми кислотами [21], а также из ацильных радикалов, полученных в других реакциях, образуются пероксикислоты [4]. Пероксикислоты окисляют карбонильные соединения с промежуточным образованием главным образом α-гидроксипероксиэфиров [2–4, 44] и, возможно, диоксиранов [15]. И те и другие легко перегруппировываются с потерей активного кислорода даже при температурах ниже 20 °С [15, 44, 46]. Если карбонильное соединение кетон, то продукт перегруппировки – сложный эфир и карбоновая кисло-

та [4]:



а если альдегид, то две молекулы карбоновой кислоты или эфир муравьиной кислоты и карбоновая кислота [4, 10, 44]. Гомолитический распад пероксикислот, роль которого возрастает в присутствии соединений металлов переменной валентности, происходит как без деструкции углеродной цепи, так и с декарбокислированием [3, 4]. Диоксираны легко распадаются уже при 20 °С. Их реакционная способность по отношению к восстановителям, по-видимому, близка к реакционной способности пероксикислот, поскольку они восстанавливаются теми же восстановителями, что и пероксикислоты, в том числе, сульфидами и сульфоксидами [15].

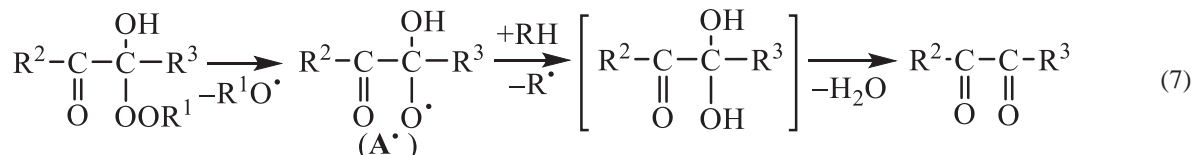
Радикально-цепное окисление α -кетоспиртов приводит к α -гидрокси- α -гидропероксикетонам (**IIIa**) [2, 4, 10]. **IIIa**, а также пероксидные соединения близкого строения – α -гидрокси- α -алкилперокси- (**IIIb**) и α -гидрокси- α -ацилпероксикетоны (**IIIc**) образуются при нуклеофильном присоединении H_2O_2 , гидропероксидов и пероксикислот к α -дикетонам [2, 4]. Помимо обратимой диссоциации на α -дикетон и соответствующее пероксидное соединение, **IIIa–IIIc** подвергаются деструкции с образованием ангидридов карбоновых кислот [2, 4]:



$\text{R}^1=\text{H}$ (**IIIa**), $\text{R}^1=\text{алкил}$ (**IIIb**), $\text{R}^1=\text{ацил}$ (**IIIc**),
в случае **IIIa** – и карбоновых кислот [2, 4]:



Гомолитический распад **IIIa–IIIc** приводит к окисльным радикалам (A^\bullet), которые в реакционноспособных субстратах превращаются в α -дикетон [4]:



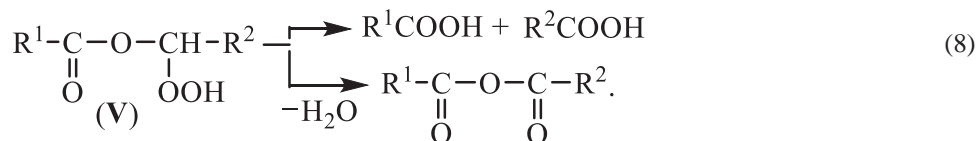
или подвергаются деструкции в карбоновую кислоту и ацильный радикал [4].

Восстановление **IIIa–IIIc** приводит к α -дикетонам, H_2O (**IIIa**), спиртам (**IIIb**) и карбоновым кислотам (**IIIc**) [10].

При радикально-цепном окислении простых эфиров образуется сложная смесь пероксидных соединений, в число которых входят α -алкоксигидропероксиды (**IV**), α, α' -дигидропероксиды, α -ацилоксигидропероксиды (**V**) [3, 47]. Последние образуются и при окислении сложных эфиров по алкоксильным α -C–H-связям [3, 48, 49].

Распад **IV** приводит к спиртам, альдегидам, сложным эфирам и карбоновым кислотам [10, 47]. Из α -бензилоксибензилгидропероксида в условиях ГЖХ-анализа образуется с хорошим выходом бензилбензоат [36, 47], а из 2-гидроперокситетрагидрофурана – γ -бутиролактон [36]. Термический распад α, α' -дигидропероксидов простых эфиров мало изучен. По-видимому, он должен приводить к альдегиду и карбоновой кислоте [10], хотя представляется вероятным и образование двух молекул альдегида.

Возможные превращения **V** подробно рассмотрены в обзорах [10, 49]. При термическом распаде образуются две молекулы кислоты или их ангидрид [48, 49]:

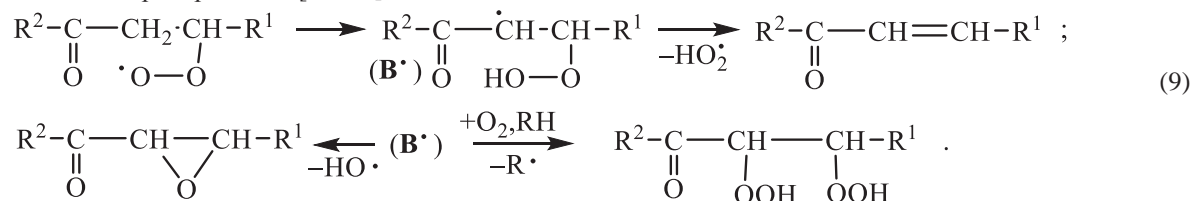


При стимулировании гомолитического распада α -ацилоксигидропероксидов вероятно их превращение в карбоновую кислоту и альдегид [49].

Восстановление ТФФ **III** приводит к спирту и альдегиду, α, α' -дигидропероксидов простых эфиров – к двум молекулам альдегида, а **V** – к альдегиду и карбоновой кислоте [10, 47].

Радикально-цепное окисление сложных эфиров по ацильным α -С-Н-связям приводит к α -карбоксихидропероксидам (VI) [49, 50], термическое разложение которых происходит как без деструкции сложноэфирной группы с образованием эфиров α -оксокислот [49, 50], так и с деструкцией по диоксетановому [50] и гомолитическому механизмам [49, 50]. Установлено, что в условиях ГЖХ определения *трет*-бутил- α -гидропероксифенилацетат превращается в *трет*-бутил- α -оксофенилацетат и бензальдегид, а бензил- α -гидропероксифенилацетат в бензил- α -оксофенилацетат [36]. При восстановлении VI образуются эфиры соответствующих α -гидроксикислот [10, 36].

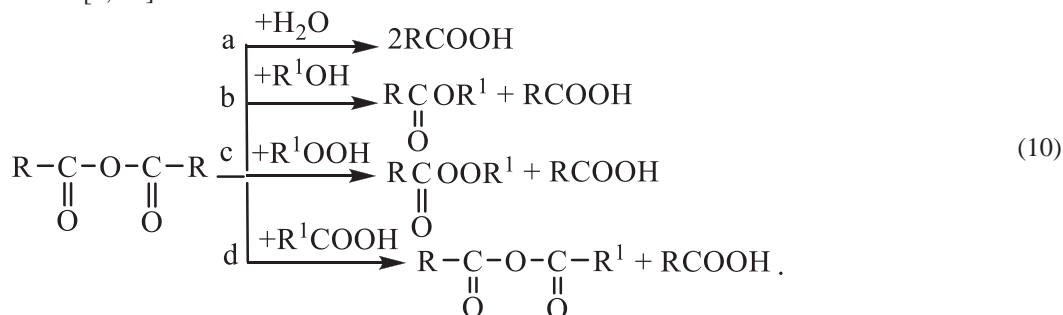
Сравнительно недавно было установлено, что при окислении молекулярным кислородом карбонилсодержащих соединений (кетонов, карбоновых кислот и их сложных эфиров) по β -СН-связям гидропероксиды практически не образуются [11–14]. Промежуточные β -оксопероксильные радикалы (B^\bullet) превращаются в соответствующие ненасыщенные карбонилсодержащие продукты, а также эпокси соединения или дигидропероксиды [13, 14]:



Образование пероксиэфиров в реакциях жидкофазного окисления возможно при взаимодействии ангидридов карбоновых кислот с гидропероксидами [4]. Пероксиэфиры, полученные из первичных и вторичных гидропероксидов разлагаются со значительной скоростью уже при 20 °С с образованием карбоновой кислоты и карбонильного соединения [51–53]. Пероксиэфиры третичных гидропероксидов, более стабильны, но и они распадаются с большей скоростью, чем гидропероксиды [51]. Восстановление пероксиэфиров ТФФ приводит к сложным эфирам [10, 43].

Помимо пероксидных соединений в состав окисленных органических веществ входят и лабильные пероксидные продукты – ангидриды карбоновых кислот, оксираны α - и β -гидроксикислоты, γ - и β -оксокислоты и др. [3, 4, 10], способные так же как и пероксиды подвергаться неконтролируемым превращениям.

Ангидриды карбоновых кислот легко взаимодействуют с водой, спиртами, гидропероксидами, карбоновыми кислотами [4, 10]:



Подобно ангидридам эпокси соединения также способны взаимодействовать с гидроксилсодержащими компонентами реакционных смесей. В окисленной бутановой кислоте найдена 3-бутирилокси-2-гидроксибутановая кислота – продукт взаимодействия 2,3-эпоксибутановой кислоты с бутановой [13].

Вопросы влияния α - и β -гидроксикислот, α - и β -оксокислот на результаты определения кислородсодержащих продуктов методами ГЖХ и функционального анализа рассмотрены в обзоре [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheldon, R. A. Oxidation / R. A. Sheldon, G. Franz // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim., 2012. – V. 25. – P. 543– 600. Wittcoff, H. A. Industrial organic chemicals / H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin. – Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, 2004. – 662 p.
2. Perkel', A. L., Voronina, S. G., Buneeva, E. I. Formation and Conversion of Peroxide Intermediates of the N- and cycloalkanes Oxidation in a Liquid-Phase / Peroxides at the Beginning of the Third Millennium. Synthesis, Properties, Application. V. L. Antonovskiy, O. T. Kasaikina, G. E. Zaikov, Eds. – New York: Nova Science Publishers, 2004. – P. 201–220.
3. Denisov, E. T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. Part I. Chemistry and Ki-

netics of Organic Compounds Oxidation by Dioxygen / E. T. Denisov, I. B. Afanas'ev. – Boca Raton-London-New York-Singapore: Taylor & Francis Group, 2005. – 981 p.

4. Перкель, А. Л., Воронина, С. Г., Фрейдин, Б. Г. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений // Успехи химии, 1994. – Т. 63. – № 9. – С. 793–809.

5. Антоновский, В. Л. Аналитическая химия органических пероксидных соединений / В. Л. Антоновский, М. М. Бузланова. – М.: Химия, 1978. – 309 с.

6. Сиггиа, С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Дж. Г. Ханна. – М.: Химия, 1983. – 671 с.

7. Mair, R. D., Hall, R. T. Determination of Organic Peroxides by Physical, Chemical, and Colorimetric Methods / Organic Peroxides. V. II. Ch. VI. D. Swern, Ed. – New York, London: Wiley-Interscience, 1971. – P. 535–637.

8. Mair, R. D., Hall, R. T. / Treatise on Analytical Chemistry. V. 14. Part II. I. M. Kolthoff, P. J. Elving., Eds. – New York-London-Sydney-Toronto: Interscience, 1971. – 297 p.

9. Zabicky, J. Analytical and safety aspects of organic peroxides and related functional groups / The chemistry of peroxides. V. 2. Part I. Z. Rappoport, Ed. – England: John Wiley & Sons Ltd, 2006. – P. 597–774.

10. Перкель, А. Л., Воронина, С. Г. Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при определении кислородсодержащих продуктов окисления органических веществ // Журн. аналит. химии, 1998. – Т. 53. – № 4. – С. 343–363.

11. Непомнящих, Ю. В., Носачёва, И. М., Перкель, А. Л. Образование пероксида водорода при окислении карбонилсодержащих соединений по β -СН-связям // Кинетика и катализ, 2004. – Т. 45. – № 6. – С. 814–820.

12. Непомнящих, Ю. В., Пучков, С. В., Абдулова, О. В., Перкель, А. Л. Особенности кинетики и механизма жидкофазного окисления *n*-карбоновых кислот // Кинетика и катализ, 2009. – Т. 50. – № 5. – С. 635–642.

13. Непомнящих, Ю. В., Боркина, Г. Г., Пучков, С. В., Перкель, А. Л. Идентификация и количественное определение продуктов инициированного пероксидом кумила окисления бутановой кислоты // Вестник КузГТУ, 2011. – № 2. – С. 81–90.

14. Непомнящих, Ю. В., Пучков, С. В., Арнацкая, О. И., Перкель, А. Л. Реакционная способность СН-связей метилгексаноата по отношению к *трет*-бутилпероксирадикалу // Кинетика и катализ, 2012. – Т. 53. – № 2. – С. 163–169.

15. Казаков, В. П., Волошин, А. И., Казаков, Д. В. Диоксираны: от окислительных превращений до хемилюминесценции // Успехи химии, 1999. – Т. 68. – № 4. – С. 283–317.

16. Непомнящих, Ю. В., Боркина, Г. Г., Караваева, А. В., Перкель, А. Л. Определение кротоновой кислоты и её эфиров в продуктах окисления масляной кислоты и её эфиров // Вестник КузГТУ, 2003. – № 2. – С. 65–67.

17. Боркина, Г. Г., Непомнящих, Ю. В., Перкель, А. Л. Особенности газохроматографического определения α,β -ненасыщенных карбоновых кислот // Журн. аналит. химии, 2009. – Т. 64. – № 11. – С. 1148–1153.

18. Пучков, С. В., Непомнящих, Ю. В., Козлова, Е. С., Перкель, А. Л. Состав продуктов инициированного азодиизобутиронитрилом и *трет*-бутилгидропероксидом окисления циклогексанола // Вестник КузГТУ, 2012. – № 4. – С. 88–92.

19. Шумкина, Т. Ф., Воронина, С. Г., Перкель, А. Л. Йодометрическое определение α -оксиперэфиров в смесях с пероксидными соединениями других классов в присутствии карбоновых кислот и ионов металлов переменной валентности // Журн. аналит. химии, 1997. – Т. 52. – № 6. – С. 629–634.

20. Бунеева, Е. И., Пучков, С. В., Ярыш, О. Н., Перкель, А. Л. Селективное йодометрическое определение пероксида водорода и α -гидрокси гидропероксидов в продуктах окисления спиртов // Журн. аналит. химии, 1998. – Т. 53. – № 8. – С. 882–885.

21. Непомнящих, Ю. В., Боркина, Г. Г., Караваева, А. В., Перкель, А. Л. Фотометрическое и газохроматографическое определение пероксида водорода и пероксибутановой кислоты в окисленной бутановой кислоте // Журн. аналит. химии, 2005. – Т. 60. – № 11. – С. 1152–1156.

22. Елунина, Е. Н., Полудина, Н. В., Воронина, С. Г., Ревков, О. А., Перкель, А. Л. Определение фенола в продуктах окисления ароматических сложных эфиров // Вестник КузГТУ, 2006. – № 1. – С. 120–122.

23. Котельникова, Т. С., Вдовенко, О. В., Воронина, С. Г., Перкель, А. Л. Газохроматографическое определение муравьиной кислоты в продуктах окисления органических веществ // Журн. аналит. химии, 2006. – Т. 61. – № 4. – С. 370–374.

24. Котельникова, Т. С., Воронина, С. Г., Перкель, А. Л. Газохроматографическое определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления спиртов и других органических веществ // Журн. аналит. химии, 2006. – Т. 61. – № 12. – С. 1297–1300.

25. West, Z. J., Zabarnick, S., Striebich, R. C. Determination of Hydroperoxides in Jet Fuel via Reaction

with Triphenylphosphine // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005. – V. 44. – P. 3377–3383.

26. *Balster, L. M., Zabarnick, S., Striebich, R. C., Shafer, L. M., West, Z. J.* Analysis of Polar Species in Jet Fuel and Determination of Their Role in Autoxidative Deposit Formation // *Energy & Fuels*, 2006. – V. 20. – P. 2564–2571.

27. *Wierzchowski, P. T., Zatorski, L. W.* Determination of Cyclo C₆ and C₇ Peroxides and Hydroperoxides by Gas Chromatography // *Chromatographia*, 2000. – V. 51. – № 1/2. – P. 83–86.

28. *Effkemann, S., Pinkernell, U., Neumuller, R., Schwan, F., Engelhardt, H., Karst, U.* Liquid Chromatographic Simultaneous Determination of Peroxycarboxylic Acids Using Postcolumn Derivatization // *Anal. Chem.*, 1998. – V. 70. – № 18. – P. 3857–3862.

29. *Effkemann, S., Brødsgaard, S., Mortensen, P., Linde, S.-A., Karst, U.* Determination of gas phase peroxoacetic acid using pre-column derivatization with organic sulfide reagents and liquid chromatography // *J. Chromatogr. A*, 1999. – V. 855. – P. 551–561.

30. *Effkemann, S., Karst, U.* Reagent for the high-performance liquid chromatography determination of peroxycarboxylic acids // *Analyst*, 1998. – V. 123. – № 8. – P. 1761–1765.

31. *Binder, W. H., Menger, F. M.* Assay of peracid in the presence of excess hydrogen peroxide // *Analytical Letters*, 2000. – V. 33. – № 3. – P. 479–488.

32. *Wiklund, P., Karlsson, Ch., Levin, M.* Determination of Hydroperoxide Content in Complex Hydrocarbon Mixtures by Gas Chromatography/Mass Spectrometry // *Analytical Sciences*, 2009. – V. 25. – P. 431–436.

33. *Husson, B., Herbinet, O., Glaude, P. A., Ahmed, S. S., Battin-Leclerc, F.* Detailed Product Analysis during Low- and Intermediate-Temperature Oxidation of Ethylcyclohexane // *J. Phys. Chem. A*, 2012. – V. 116. – P. 5100–5111.

34. *Покуца А.П., Тимохин В.И., Супрун В.Я.* Газохроматографическое определение циклогексанола и циклогексанона в присутствии гидропероксида циклогексила // *Журн. аналит. химии*, 1989. – Т. 44. – № 3. – С. 570–572.

35. *Перкель, А. Л., Фрейдлин, Б. Г., Воронина, С. Г., Перкель, Р. Л.* Определение карбонилсодержащих соединений в продуктах окисления органических веществ газохроматографическим и фотометрическим методами // *Журн. аналит. химии*, 1993. – Т. 48. – № 8. – С. 1399–1406.

36. *Перкель, А. Л., Фрейдлин, Б. Г., Воронина, С. Г.* // *Журн. аналит. химии*, 1993. – Т. 48. – № 10. – С. 1697–1705.

37. *Chubashi, S., Matsui, H., Yamamoto, K., Ishimoto, S.* The Decomposition of Cyclohexyl Hydroperoxide in the Presence of Cyclohexanone and a Novel Rearrangement Product // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1969. – Т. 42. – № 3. – P. 789–794.

38. *Ma, K., Van de Voort, F. R., Sedman, J., Ismail, A.* A Stoichiometric Determination of Hydroperoxides in Fats and Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy // *JAOCs*, 1997. – V. 74. – № 9. – P. 897–906.

39. *Denney, D. B., Goodyear, W. F., Goldstein, B.* Concerning the Mechanism of the Reduction of Hydroperoxides by Trisubstituted Phosphines and Trisubstituted Phosphites // *J. Am. Chem. Soc.*, 1960. – V. 82. – № 6. – P. 1393–1395.

40. *Sneeringer, P.V., Stenberg, V. I.* The Quantitative Determination of Hydroperoxides, Alcohols, and Ketones in Hydrocarbon Solvents // *Analytical Letters*, 1971. – V. 4. – № 8. – P. 485–490.

41. *Перкель, А. Л., Крутская, Л. В., Фрейдлин, Б. Г.* Применение трифенилфосфина для газохроматографического определения пероксидных соединений в продуктах окисления органических веществ // *Журн. аналит. химии*, 1994. – Т. 49. – № 7. – С. 768–772.

42. *Hendry, D. G., Gould, C. M., Schuetzle, D., Syz, M. G., Mayo, F. R.* Autoxidations of Cyclohexane and the its Autoxidation Products // *J. Org. Chem.*, 1976. – Т. 41. – № 1. – P. 1–10.

43. *Hudson, H. R.* Nucleophilic reactions of phosphines / *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*. Ch. 11. V. 1. F. R. Hartley, Ed. – London: John Wiley & Sons Ltd, 1990. – P. 385–471.

44. *Perkel', A. L., Buneeva, E. I., Voronina, S. G.* The pathways of ester formation in the liquid-phase oxidation of saturated hydrocarbons and their oxygen-containing derivatives // *Oxid. Commun.*, 2000. – V. 23. – № 1. – P. 12–28.

45. *Savaki, Y., Ogata, Y.* β -Scission of Acyl Radicals in the Radical Decomposition of Various α -Hydroperoxy Ketones // *J. Org. Chem.*, 1976. – V. 41. – № 13. – P. 2340–2343.

46. *Шумкина, Т. Ф., Воронина, С. Г., Крутский, Д. Л., Перкель, А. Л.* Влияние лауриновой кислоты на кинетику окисления циклогексанона перлауриновой кислотой // *Журн. прикл. химии*, 1995. – Т. 68. – № 2. – С. 290–297.

47. *Воронина, С. Г., Крутская, Л. В., Перкель, А. Л., Фрейдлин, Б. Г.* Уточнение состава и направлений превращения пероксидных продуктов автоокисления дибензилового эфира // *Журн. прикл. химии*, 1990. – Т. 63. – № 6. – С. 1376–1383.

48. *Мартемьянов, В. С.* Интермедиаы, определяющие специфику окисления сложных эфиров // *Нефтехимия*, 1986. – Т. 26. – № 6. – С. 753–756.

49. Перкель, А. Л., Воронина, С. Г. Реакционная способность и каналы образования продуктов деградации в реакциях жидкофазного окисления насыщенных сложных эфиров // Журн. прикл. химии, 1999. – Т. 72. – № 9. – С. 1409–1419.

50. Воронина, С. Г., Ревков, О. А., Перкель, А. Л. Особенности кинетики и механизма жидкофазного окисления *трет*-бутилфенилацетата // Кинетика и катализ, 2006. – Т. 47. – № 1. – С. 75–79.

51. Рюхардт, С. Некатализируемое разложение перэфиров // Успехи химии, 1968. – Т. 37. – № 8. – С. 1402–1442.

52. Носачёва, И. М., Ревков, О. А., Перкель, А. Л. Окисление этилбензола в присутствии уксусного ангидрида // Журн. прикл. химии, 2005. – Т. 78. – № 3. – С. 447–451.

53. Носачёва, И. М., Воронина, С. Г., Перкель, А. Л. Иницирующая способность пероксиацетатов вторичных гидропероксидов // Кинетика и катализ, 2004. – Т. 45. – № 6. – С. 808–813.

Авторы статьи

Перкель
Александр Львович,
д.х.н., проф. каф. технологии органических веществ и нефтехимии
КузГТУ
Тел. 3842-39-63-35

Воронина
Светлана Геннадьевна,
д.х.н., проф. каф. технологии органических веществ и нефтехимии
КузГТУ
Тел. 3842-39-63-35