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 непероксидных 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]), оксирановых [12–14] и диоксирановых [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.

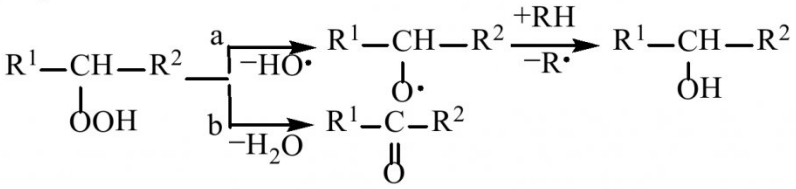
Образование кислородсодержащих соединений в результате превращений пероксидных и других лабильных продуктов окисления

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 С–С-связи с образованием вторичных спир-

тов и кетонов [2–4]:

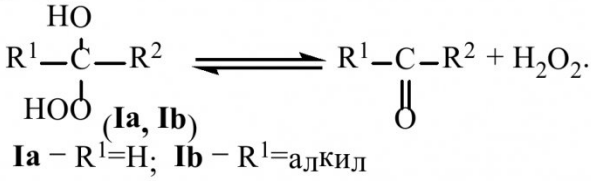


(1)

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 эпоксигруппы [43].

Первичные и вторичные спирты при радикально-цепном окислении образуют α-гидроксигидропероксиды, способные обратимо диссоциировать на кетоны или альдегиды (при R^1=H) и пероксид водорода [2–4]:

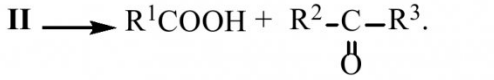


(2)

Ia – R^1=H; **Ib** – R^1=алкил

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 (Fe^{2+}, Co^{2+} 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]. Алициклические 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]:

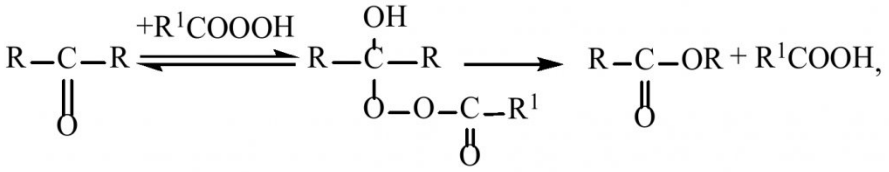


(3)

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-

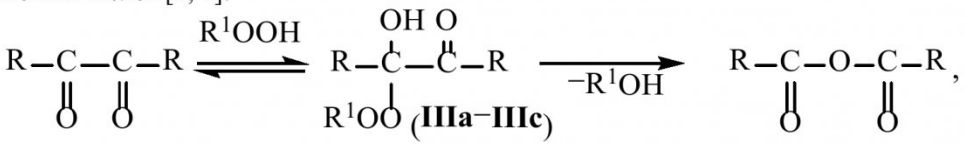
та [4]:



(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 декарбоксилированием [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]:



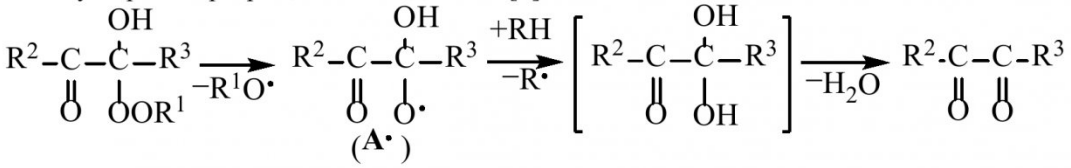
(5)

R^1=H (**IIIa**), R^1=алкил (**IIIb**), R^1=ацил (**IIIc**),

в случае **IIIa** – и карбоновых кислот [2, 4]:

(6)

Гомолитический распад **IIIa-IIIc** приводит к оксильным радикалам (**A**•), которые в реакционноспособных субстратах превращаются в α-дикетон [4]:



(7)

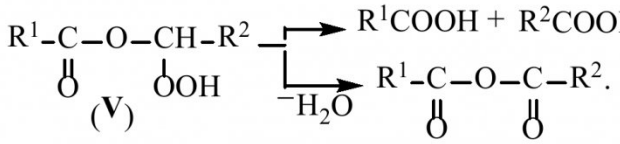
или подвергаются деструкции в карбоновую кислоту и ацильный радикал [4].

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-гидропероксиметрагидрофурана – 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]:



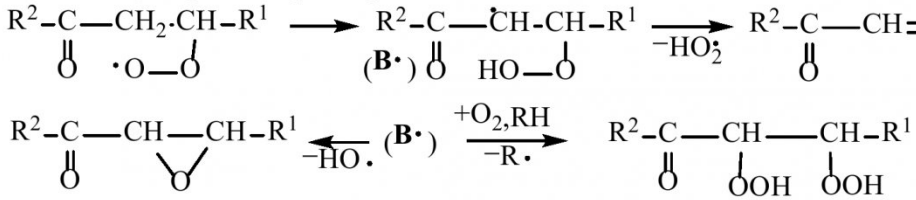
(8)

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-карбоксигидропероксидам (**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•**) превращаются в соответствующие ненасыщенные карбонилсодержащие продукты, а также эпоксисоединения или дигидропероксиды [13, 14]:

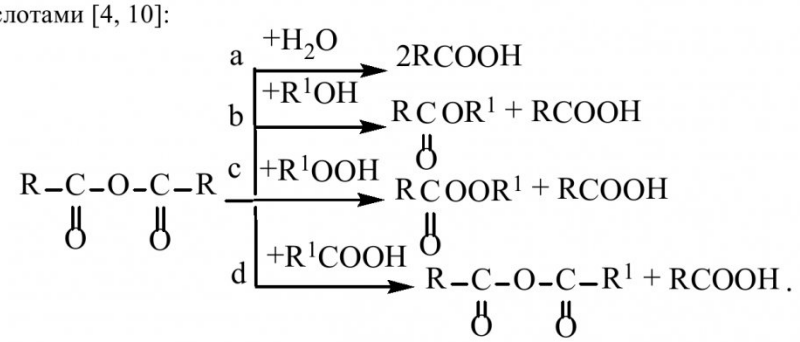


(9)

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 непероксидные 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]:



(10)

Подобно ангидридам эпоксисоединения 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. Antonovsky, 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 Analitical 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 *н*-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 циклогексанона // 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-гидроксигидропероксидов 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

withTriphenylphosphine // 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 C_6 and C_7 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 peroxyacetic 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 chromatographydetermination of peroxycarboxylic acids // Analyst, 1998. – V. 123. – № 8. – P. 1761–1765.

31. *Binder, W. H., Menger, F. M.* Assay of peracid inthepresence 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., Фрейдин, 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., Фрейдин, 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 Cyclohexil Hydroperoxide in the Presense 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 byTrisubstituted 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., Фрейдин, 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. – T. 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., Фрейдин, 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.* Интермедиаты, 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 деструкции 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* .Некатализированное 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.* Инициирующая 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