

УДК 543.8**А.Л. Перкель, С.Г. Воронина**

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

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕПЕРОКСИДНЫХ ПРОДУКТОВ

Окисленные молекулярным кислородом органические вещества содержат в своем составе помимо пероксидных и разнообразные кислородсодержащие непероксидные продукты [1–6]: спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, α -кетоспирты, α -дикетоны, ангидриды, эпоксида и др. В первых двух частях настоящего обзора [6, 7] и ранее опубликованных работах [4, 8–10] было показано, что распад пероксидных и других неустойчивых продуктов при хранении проб, получении производных и проведении количественного анализа приводит к искажениям результатов определения кислородсодержащих соединений. В третьей части обзора рассмотрены и обсуждены пути устранения такого мешающего влияния при использовании методов определения индивидуальных компонентов и функционального анализа.

1. Определение спиртов

Для количественного определения гидроксилсодержащих продуктов окисленных органических соединений используют методы функционального анализа, спектральные и хроматографические методы [4]. Возникающие при этом затруднения связаны главным образом с мешающим влиянием таких продуктов окисления, как гидропероксиды, альдегиды, ангидриды и др.

Образование дополнительных количеств гидроксилсодержащих соединений из гидропероксидов зафиксировано при применении метода ГЖХ [9, 11], а присутствие альдегидов приводит к получению заниженных результатов при использовании методов функционального анализа, основанных на ацилировании уксусным ангидридом [4, 12]. Известна также способность ангидридов взаимодействовать со спиртами при ГЖХ определении последних [9].

Для определения суммарной концентрации спиртовых функциональных групп используют методы, основанные на этерификации (ацилировании) спиртов ангидридами или хлорангидридами до сложных эфиров и определении избытка реагента титриметрически или фотометрически [4, 12]. Данные о влиянии природы реагентов, катализаторов и условий на полноту реакций ацилирования спиртов различного строения приведены в монографии [12]. Поскольку гидропероксиды ацилируются в близких условиях [4, 13], то они будут определяться вместе со спиртами. Это обстоятельство необходимо учитывать при интерпретации получаемых результатов.

Азотистая кислота взаимодействует с первичными, вторичными и третичными спиртами с образованием нитритов, которые затем могут быть определены по поглощению в УФ-области (340–410 нм) или после обработки реактивом Грисса в видимой области (520 нм) [12, 13]. Первичные и вторичные гидропероксиды в условиях обработки азотистой кислотой переходят в нитраты [4, 6], которые поглощают в более коротковолновой области (272 нм), чем нитриты и определению спиртов нитритным методом не мешают [4]. Третичные гидропероксиды под воздействием азотистой кислоты превращаются в нитриты и, следовательно, определяются совместно со спиртами [4]. Вторичные и третичные спирты в смеси определяли после перевода в алкилнитриты методом спектрофотометрии вторых производных при 368.2 и 366.4 нм, соответственно с s_r не более 0.03 [14].

Для определения спиртов в окисленных продуктах использовали также метод ИК-спектроскопии. Циклогексанол в окисленном циклогексане определяли по поглощению в области 971 cm^{-1} с точностью около 2 % [15]. При определении методом ИК-спектроскопии суммарного содержания первичных и вторичных спиртов в окисленном парафине авторы работы [16] пришли к выводу, что измерение поглощения в области 1000–1150 cm^{-1} дает неточные результаты, и что молярную концентрацию спиртов можно определить по полосе поглощения валентных колебаний свободной HO-группы при 3620 cm^{-1} . Поскольку полосы валентных колебаний в спиртах обычно смешены под действием водородных связей, то в работе [17] измеряли поглощение трех абсорбционных полос, связанных со свободными, димерными и полимерными HO-группами. Свободные HO-группы гидропероксидов поглощают в области более низких частот (3555 cm^{-1}) [13], и теоретически они не должны мешать определению гидроксисоединений. При наличии ассоциативных взаимодействий различия между полосами поглощения HO-групп гидропероксидов и спиртов снижаются, что не может не сказываться на точности определения. Имеются сведения об использовании метода ЯМР для определения продуктов окисления кукурузного масла, в том числе и с гидрокси-группами [18].

Для количественного определения индивидуальных гидроксисоединений в окисленных органических

продуктах наиболее пригодны хроматографические методы – ГЖХ и ВЭЖХ. Хотя на значительном числе примеров показано, что гидроксисоединения можно успешно анализировать методами ВЭЖХ и ГЖХ непосредственно, часто рекомендуют [4] переводить их в менее полярные производные – ацетаты, трифторацеты, триметилсилильные эфиры и др.

Мешающее влияние присутствующих в анализируемых образцах пероксидных соединений проявляется в результате их распада в ходе аналитического определения с образованием дополнительного количества спиртов [4, 5]. Такие погрешности более значимы для метода ГЖХ, в котором процесс разделения осуществляется, как правило, при более высоких температурах, чем в ВЭЖХ.

Существуют две основные возможности устранения влияния пероксидных соединений на результаты определения гидроксисоединений методом ГЖХ [4]. Первая – проводить определение в условиях, когда пероксиды устойчивы, а вторая – целенаправленно перевести пероксидные соединения в устойчивые продукты [4]. Несмотря на то, что первая возможность более привлекательна, и спирты могут быть определены методом ГЖХ в условиях, используемых для анализа их гидропероксидных аналогов ([4, 5]), по рассмотренным в разделе III причинам она не всегда осуществима. При реализации второй возможности гидропероксиды перед определением методом ГЖХ обрабатывают подходящими восстановителями [4, 9, 11, 19, 20] и (или) силанизируют [21–23]. Поскольку продуктами восстановления гидропероксидов, α -гидропероксикетонов и α -аллоксигидропероксидов являются спирты [4, 5], то для расчета содержания гидроксисоединений в пробах необходимо дополнительно знать их количество, образующееся при восстановлении, т. е. концентрацию соответствующих гидропероксидов. С применением процедуры восстановления гидропероксидов трифенилfosфином (ТФФ) определяли циклогексанол в окисленном циклогексане [9, 11, 19], 2-гидроксициклогексанон, бензоин, α -гидрокси- α -фенил- n -хлорацетофенон и 2-гидрокситетрагидрофuran в окисленных циклогексаноне, бензилфенилкетоне, бензил- n -хлорфенилкетоне и тетрагидрофuranе соответственно с s_r 0.03–0.11 [9]. При определении методом ГЖХ бензилового спирта, *трет*-бутил- α -гидроксифенилацетата и бензил- α -гидроксифенилацетата в окисленном дibenзиловом эфире, *трет*-бутилфенилацетате и бензилфенилацетате соответственно без восстановления и с восстановлением пероксидных соединений ТФФ были получены идентичные результаты, но без восстановления s_r составляло 0.03–0.5, а с процедурой восстановления 0.07–0.11 [9]. Эти результаты могут быть объяснены тем, что гидропероксидные группы α -бензилоксибензилгидропероксида, *трет*-бутил- α -гидропероксифенилацетата и бензил- α -гидропероксифенилацетата в ходе ГЖХ анализа практически не превращаются в гидроксильные, и что гидроксисоединения в невосстановленных пробах определяли непосредственно, а в восстановленных – по разности результатов определения гидроксисоединения и гидропероксида. Следовательно, процедура восстановления в этих случаях нецелесообразна. Перспективным направлением для устранения мешающего влияния гидропероксидов на результаты определения гидроксисоединений в окисленных продуктах может быть и силанизация гидроксилсодержащих компонентов пробы [21–23]. К сожалению вопросы устойчивости различных типов пероксидных соединений и их сильных производных в процессе силанизации и определения еще недостаточно выяснены.

2. Определение альдегидов и кетонов

Искажающее влияние пероксидных соединений на определение карбонильных соединений в составе окисленных липидов и других органических продуктов отмечалось при использовании как методов функционального анализа (см. обзор [4] и цитированные в нем работы), так и метода ГЖХ [8, 11, 19, 24].

При функциональном анализе искажения вносят распад пероксидных соединений в процессе определения под действием нагревания, кислых и щелочных катализаторов, и реакции взаимодействия пероксидов с применяемыми реагентами. В случае использования ГЖХ погрешности связаны с рассмотренными в обзорах [4, 5] реакциями термической и каталитической деструкции пероксидов, приводящими к образованию дополнительных количеств карбонильных соединений.

Для количественного определения карбонильной функции в окисленных продуктах используют методы, основанные на реакциях с гидроксиламином и 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) (см. обзор [4] и цитированные в нем работы).

Метод с использованием гидроксиламина редко применяют при работе в микро- и полумикромасштабах [4, 12]. Вопросы, связанные с использованием этого метода для анализа окисленных продуктов рассмотрены в обзоре [4]. 2,4-ДНФГ менее реакционноспособен, чем гидроксиламин и его обычно применяют в условиях кислотного катализа. Реагент и продукты реакции с карбонильными соединениями – 2,4-динитрофенилгидразоны (2,4-ДНФГН) интенсивно окрашены. Определение, как правило, ведут фотометрически, измеряя либо расходование 2,4-ДНФГ, либо количество образующихся гидразонов [4, 12]. При определении карбонильных соединений в окисленных липидах с сильными кислотами (соляной, трихлоруксусной) в качестве катализаторов наблюдались завышенные результаты, обусловленные превращением гидропероксидных групп в карбонильные [4, 25]. При катализе фосфорной кислотой ($pH=1.85$) гидропероксиды распадаются только на 4 % [26]. При pH реакционной среды выше 2.5–2.8 распад пероксидов окисленных липидов практически исключается [25]. Предложены методики определе-

ния карбонильных соединений в окисленных органических продуктах по реакции с 2,4-ДНФГ в присутствии уксусной [25] иmonoхлоруксусной [8] кислот. При катализе уксусной кислотой ($pK_a=4.75$) пероксидные соединения не разлагаются и определению не мешают, но скорость образования гидразонов уменьшается. В условиях метода (реагент – 2,4-ДНФГ в бензольном растворе уксусной кислоты) альдегиды определяются количественно, метилкетоны на 67–86 %, высшие оксокислоты на 20–40 % [25]. При использовании более сильной monoхлоруксусной кислоты ($pK_a=2.87$) пероксидные соединения при 20 °C определению также не мешают [8]. Количественные результаты получены для бензальдегида, циклогексанона и этил-2-оксопропаноата. При определении бензальдегида в продуктах окисления дibenзилового эфира, бензилбензоата, бензилфенилацетата и циклогексанона в оксиде циклогексана s_r составляло 0.02–0.04 [8]. Присутствующий в окисленном бензилфенилацетате бензил- α -оксофенилацетат взаимодействует с 2,4-ДНФГ с малой скоростью и определению бензальдегида практически не мешает [8].

Оригинальные работы, касающиеся вопросов определения карбонильной функциональной группы в окисленных органических соединениях с применением ИК-спектроскопии рассмотрены в обзоре [4]. По поглощению в области 1718 cm^{-1} определяли циклогексанон в окисленном циклогексане с точностью 1–2 % [15]. Карбоновые кислоты и сложные эфиры мешают определению по этой частоте, поэтому в случае их присутствия в анализируемом образце рекомендовано в качестве аналитической использовать полосу 749 cm^{-1} (точность определения циклогексанона 2–3 %) [15]. Одновременное использование нескольких аналитических частот, как это было предложено в работе [26] для комплексного определения продуктов окисления изопропилбензола (в том числе и ацетофенона), более предпочтительно, но и в этом случае анализ сложных смесей спектральными методами, по-видимому, не всегда возможен.

Для определения индивидуального состава карбонилсодержащих продуктов окисления органических веществ наиболее пригодны методы ГЖХ и ВЭЖХ. Если при использовании метода ВЭЖХ проблем с распадом пероксидов как правило не возникает, то при применении метода ГЖХ необходимо либо проводить определение в условиях, обеспечивающих устойчивость пероксидов (см. обзоры [4–6]), либо переводить последние в устойчивые производные.

Образование карбонильных соединений из гидропероксидов и α -гидропероксикетонов можно предотвратить восстановлением гидропероксидных групп в спиртовые, например, обработкой ТФФ. Процедура восстановления гидропероксидов ТФФ перед ГЖХ применялась при определении циклогексанона [8, 11, 19], бензальдегида [8], 1,2-циклогександиона [8], *трет*-бутил- α -оксофенилацетата [8] и бензил- α -оксофенилацетата [8] в составе продуктов окисления циклогексана, дibenзилкетона, циклогексанона, *трет*-бутилфенилацетата и бензилфенилацетата соответственно с s_r 0.01–0.08. Дополнительные затруднения возникают при определении карбонильных соединений в смесях, содержащих α -гидроксигидропероксиды, α -гидроксипероксиды, α -гидроксипероксиэфиры, α -гидрокси- α -гидропероксикетоны, α -гидрокси- α -алкилпероксикетоны, α -гидрокси- α -ацилпероксикетоны, α -аллоксигидропероксиды, α -ацилоксигидропероксиды и α,α' -дигидроксипероксиды простых эфиров, поскольку при их восстановлении образуются карбонильные соединения [4, 5–8]. В этих случаях необходимую для расчета содержания карбонильных продуктов концентрацию соответствующих пероксидов определяют специально [4, 8]. Суммарная погрешность определения карбонильных соединений, естественно, возрастает. При определении 1,2-циклогександиона в окисленном 2-гидроксициклогексаноне s_r составляет 0.08–0.11 [8].

Поскольку ТФФ с невысокой скоростью необратимо взаимодействует с карбонильными соединениями [4, 27, 28], то необходимо применять оптимальные избыток восстановителя и время обработки. При соблюдении этих условий погрешности, связанные с взаимодействием ТФФ с карбонильными соединениями, мало значимы [4].

Разделению хроматографическими методами подвергают не только свободные карбонильные соединения, но и их стабильные производные, например 2,4-ДНФГН [4]. Имеются сведения о ГЖХ определении производных карбонильных соединений, полученных при обработке окисленных продуктов О-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламином [29].

3. Особенности определения α -кетоспиртов и α -дикетонов

Интерес к определению α -кетоспиртов и α -дикетонов в окисленных органических продуктах возрос после того, как было установлено, что α -кетоспирты и α -дикетоны являются основными продуктами распада α -гидропероксикетонов и предшественниками разрыва C–C-связи в процессе окислительной деструкции органических соединений [1, 4, 5, 30]. Наличие второй функциональной группы, приводит к существенному увеличению реакционной способности α -кетоспиртов и α -дикетонов в реакциях нуклеофильного присоединения пероксидных соединений и низкой термической устойчивости образующихся при этом интермедиатов. Так, α -гидрокси- α -гидроперокси- и α -гидрокси- α -алкилпероксикетоны распадаются при 20 °C с высокой скоростью [4], в то время как аналогичные продукты из альдегидов и кетонов при этой температуре устойчивы [4]. Распад α -гидрокси- α -гидроперокси- и α -гидрокси- α -

алкилпероксикетонов происходит преимущественно с деструкцией углеродной цепи [1, 4, 5]. Вследствие всего этого при хранении проб при 20 °C происходит уменьшение содержания α -кетоспиртов и α -дикетонов и, следовательно, при их последующем определении будут получены заниженные результаты. Естественно, что подобные превращения происходят и в ходе аналитического определения.

Погрешности, вносимые указанными выше реакциями, можно значительно снизить путем быстрого восстановления пероксидных соединений в мягких условиях непосредственно после отбора проб [8, 9]. Углеводороды, спирты и кетоны обычно окисляют при температурах выше 100 °C. В таких условиях концентрация термически неустойчивых α -гидрокси- α -гидроперокси- и α -гидрокси- α -алкилпероксикетонов ничтожно мала, и количествами α -кетоспиртов и α -дикетонов, образующимися при восстановлении, можно пренебречь. В то же время при окислении α -кетоспиртов (особенно в мягких условиях) α -гидрокси- α -гидропероксикетоны основные пероксидные продукты реакции [30]. Поэтому их концентрацию необходимо знать, чтобы учесть количество образовавшегося при восстановлении α -дикетона. По этой же причине для расчета концентрации α -кетоспиртов в невосстановленных пробах необходимо независимо определять содержание соответствующих α -гидропероксикетонов [9, 30].

После восстановления пероксидных соединений, например, обработкой ТФФ α -кетоспирты и α -дикетоны определяют методом ГЖХ как непосредственно, так и с применением предварительного ацилирования гидроксильных групп α -кетоспиртов [4, 8, 9]. Ацилированию подвергаются и енолизующиеся α -дикетоны. Так, 1,2-циклогександион при обработке уксусным ангидридом с применением пиридина в качестве катализатора превращается в 2-ацетокси-2-циклогексен-1-он [8]. Последний при ГЖХ лучше разделяется с 2-ацетоксициклогексаноном, чем 2-гидрокси-2-циклогексен-1-он (енольная форма 1,2-циклогександиона) с 2-гидроксициклогексаноном. Кроме того, применение ацетилирования позволяет избежать погрешностей, связанных с димеризацией 2-гидроксициклогексанона или 1,2-циклогександиона при хранении проб, поскольку при обработке уксусным ангидридом димеры превращаются в ацетаты соответствующих мономерных форм [4].

С использованием процедур восстановления ТФФ и ацетилирования уксусным ангидридом определяли 2-гидроксициклогексанон и 1,2-циклогександион в окисленном циклогексаноне с s_r 0.05–0.07 [8, 9], 1,2-циклогександион в окисленном 2-гидроксициклогексаноне (s_r 0.08–0.11) [8], бензоин в окисленном бензилфенилкетоне (s_r 0.05–0.06) [8]. α -Гидрокси- α -фенил-*n*-хлорацетофенон в окисленном бензил-*n*-хлорфенилкетоне определяли в виде трифторацетата с s_r 0.06 [8].

Способность α -дикетонов поглощать в видимой области спектра была использована при изучении кинетики окисления диацетила [31], 8,9-гексадекандиона [32] и бензила [33] пероксидными соединениями.

4. Определение карбоновых кислот, сложных эфиров, лактонов

При определении карбоновых кислот, сложных эфиров и лактонов в составе продуктов окисления методами ГЖХ и функционального анализа мешающее влияние оказывают реакции распада пероксидов, взаимодействие ангидридов карбоновых кислот с водой, спиртами, гидропероксидами и карбоновыми кислотами, а также присутствие соединений, способных взаимодействовать с основаниями и тем самым искажать результаты определения кислотного и эфирного чисел [4, 5].

Проблемы, возникающие при определении методом ГЖХ карбоновых кислот, сложных эфиров и лактонов в продуктах окисления липидов, кетонов, α -кетоспирта, альдегидов, простых и сложных эфиров, рассмотрены в работах [9, 34].

Мешающее влияние реакций распада различных типов пероксидных соединений при определении кислот, сложных эфиров и лактонов (см. обзоры [4, 5]) можно предотвратить путем восстановления соответствующих гидропероксидов до гидрокси- и (или) оксосоединений [9]. Такой обработкой нельзя, однако, исключить возможность образования кислот из α -ацилоксигидропероксидов и пероксикислот. Поэтому при использовании для определения карбоксилсодержащих продуктов процедуры восстановления необходимо знать содержание указанных пероксидных соединений и, следовательно, выполнять два или даже три определения, что не всегда целесообразно. Возможный путь устранения влияния указанных выше реакций – перевод кислот в производные, например, в их метиловые эфиры, в условиях, когда пероксидные соединения устойчивы. Этого можно достичь быстрой этерификацией проб диазометаном (или другими диазоалканами) при 20 °C с последующим разрушением избытка реагента отсутствующей в пробе кислотой [9]. При такой обработке метиловые эфиры кислот из α -ацилоксигидропероксида образоваться не могут. Применение для этой цели этерифицирующих реагентов, включающих спирты, неприемлемо из-за возможности переэтерификации сложных эфиров и образования алкиловых эфиров карбоновых кислот из α -ацилоксигидропероксидов и спиртов в испарителе хроматографа [10].

В работах [21–23, 29] соединения с карбоксильными функциональными группами перед анализом методом ГЖХ подвергали обработке силанизирующим реагентом. Достоинством такого подхода является возможность анализировать в одной пробе и другие соединения с гидрокси-группами – гидроперокси-

ды и спирты. Однако вопросы влияния процесса силанизации на возможные нежелательные превращения компонентов изучаемых смесей, в частности, на реакции переэтерификации сложных эфиров спиртами в этих сообщениях не рассматриваются.

Альтернативный путь определения карбоновых кислот в окисленных липидах и сложных эфирах состоит в их выделении на анионообменнике в HCO_3^- -форме (в этих условиях гидропероксиды не подвергаются распаду, а сложные эфиры – омылению). Затем карбоновые кислоты этерифицируют на смоле и определяют методом ГЖХ [9, 34]. Такой подход несомненно оправдан при определении карбоновых кислот в липидах, поскольку позволяет сконцентрировать пробы и избавиться от нейтральных продуктов. Однако в случае его применения для определения бензойной кислоты в окисленном бензилбензоате значение s_r было выше, чем при использовании методики без выделения кислот [9].

Пероксикислоты при обработке диазометаном теряют активный кислород, превращаются в метиловые эфиры карбоновых кислот [9, 35] и, следовательно, определяются совместно с соответствующими карбоновыми кислотами [4]. Это обстоятельство необходимо учитывать при расчете содержания последних, например, в окисленных дibenзилкетоне, циклогексаноне, бензилбензоате, каприловом и бензойном альдегидах [9].

В работе [36] при обработке ряда α,β -ненасыщенных кислот диазометаном с целью получения метиловых эфиров для ГЖХ количественного выхода метиловых эфиров не удалось достичь из-за непредвиденного образования производных пиразолина. Предложена предварительная трансформация двойной связи α,β -ненасыщенных кислот обработкой электрофильным (Br_2) [36, 37] или нуклеофильным (морфолин) [36] реагентами. Образующиеся при этом дифром- или морфолиновые производные после перевода в метиловые эфиры диазометаном определялись методом ГЖХ [36, 37]. Для определения *транс*-2-бутеновой, *транс*-2-гексеновой кислот пригодны оба метода, в то время как, *цис*- и *транс*-бутендиевые кислоты удалось определить только после их перевода в морфолиновые производные [36].

Если в состав продуктов окисления входят ангидриды карбоновых кислот, то к погрешностям при определении кислот и сложных эфиров приводят реакции ангидридов со спиртами и другими гидроксилсодержащими компонентами реакционной смеси [4, 5]. Их нежелательное влияние можно устраниТЬ указанной выше обработкой проб (непосредственно после отбора) диазоалканами с последующим разрушением ангидрида избыtkом отсутствующего в реакционной среде спирта. Необходимую поправку на количество образовавшейся при алкоголизе ангидрида карбоновой кислоты можно внести по результатам определения соответствующих алкиловых эфиров [10]. Такая процедура представляется целесообразной, поскольку позволяет получить информацию и о содержании ангидридов карбоновых кислот (см. ниже). Перевод γ -, δ - и ϵ -гидроксикислот обработкой диазоалканами в сложные эфиры позволяет также избежать образования дополнительного количества лактонов в процессе определения методом ГЖХ, например, ϵ -капролактона из ϵ -гидроксикапроновой кислоты [4].

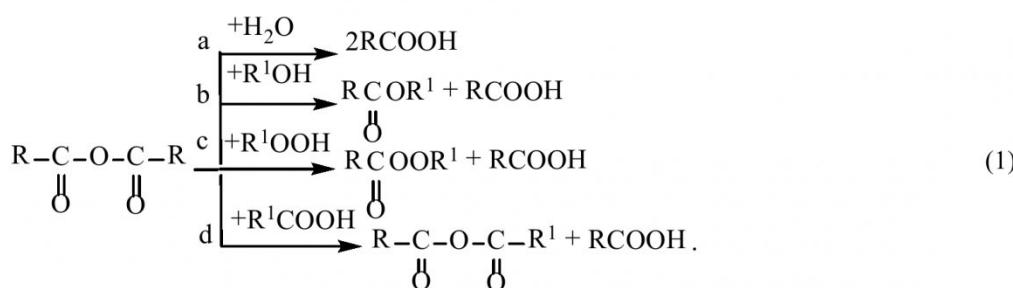
Муравьиная кислота нечувствительна к детектору ионизации пламени. Для ее определения в продуктах окисления циклогексана предложен метод, основанный на количественном переводе свободной кислоты в бензиловый эфир смесью бензиловый спирт – уксусный ангидрид – пиридин [38]. Переэтерификация циклогексиловых эфиров бензиловым спиртом в этих условиях не происходит [38].

ВЭЖХ при определении карбоновых кислот, сложных эфиров и лактонов в окисленных продуктах применяется относительно редко. В этих случаях она не имеет существенных преимуществ по сравнению с методом ГЖХ [4]. Имеются сведения об использовании метода ВЭЖХ для определения карбоновых кислот в составе продуктов окисления *n*-ксилола [39] и полиалкилзамещенных бензолов [40].

Вопросы определения карбоксильных и сложноэфирных групп в окисленных продуктах методами функционального анализа и мешающего влияния на результаты кислородсодержащих соединений достаточно полно рассмотрены в обзоре [4]. Там же приводятся сведения и об использовании для этих целей ИК-спектроскопии [4].

5. Определение ангидридов карбоновых кислот

Ангидриды карбоновых кислот образуются при окислении молекулярным кислородом углеводородов и их кислородсодержащих производных: кетонов, α -кетоспиртов, альдегидов, простых и сложных эфиров, а также при взаимодействии α -дикетонов с пероксидом водорода, гидропероксидами и пероксикислотами [1, 4, 5]. Затруднения, возникающие при количественном определении ангидридов в составе продуктов таких реакций, обусловлены как возможностью их дополнительного образования из соответствующих пероксидов (см. обзоры [4, 5]), так и отмеченной выше способностью ангидридов взаимодействовать с другими гидроксилсодержащими продуктами окисления (реакции (1a–1d)), приводящей к их расходованию при хранении проб и анализе и, следовательно, к погрешностям определения. Кроме того, в реакционной среде вероятно присутствие карбоновых кислот, лактонов, сложных эфиров, кетоенолов и др. соединений, мешающих определению ангидридов методами функционального анализа [4].



Поскольку реакции распада α -гидрокси- α -гидроперокси-, α -гидрокси- α -алкилперокси- и α -гидрокси- α -ацилпероксикетонов и взаимодействия ангидридов с карбоновыми кислотами протекают с заметными скоростями уже при 20 °C [4, 32, 33], то их нежелательное влияние будет, по-видимому, проявляться даже при применении таких щадящих методов определения, как ВЭЖХ или ТСХ. Поэтому приведенные в работе [41] результаты прямого определения ангидридов с помощью ВЭЖХ и ГЖХ относятся, вероятнее всего, к равновесной смеси ангидридов и карбоновых кислот, находящихся в исследуемой смеси.

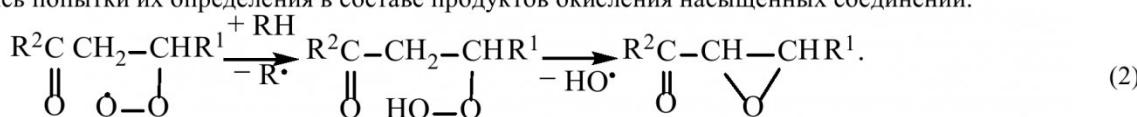
Исключить влияние пероксидных соединений на результаты определения ангидридов карбоновых кислот можно путем их восстановления непосредственно после отбора проб, а реакции переацилирования ангидридов карбоновыми кислотами (реакция (1d)) – быстрым переводом последних в сложные эфиры в мягких условиях, например, обработкой диазоалканами [10, 33].

Подходы к определению ангидридов карбоновых кислот методами функционального анализа, основанными на кислотно-основных реакциях, реакциях с азотсодержащими соединениями (гидроксиламином, анилином, морфолином, гексаметилиенимином, 2-нитрофенилгидразином) и их ограничения рассмотрены в обзоре [4].

В работах [10, 42–45] ангидриды в присутствии карбоновых кислот определяли методом ГЖХ по продуктам алкоголя или гидролиза. Такой подход оказался плодотворным и при определении ангидридов карбоновых кислот в окисленных органических соединениях [10, 46, 47]. Методика [10] включает обработку проб непосредственно после отбора ТФФ и диазометаном, обработку смесью (1:1) пиридин – отсутствующий в реакционной среде спирт (метанол, этиanol, пропанол), этерификацию свободных карбоксильных групп диазометаном (если в пробе присутствуют дикарбоновые кислоты и их ангидриды) и определение алкиловых эфиров карбоновых кислот методом ГЖХ. Смешанные ангидриды алифатических карбоновых кислот дают при алкоголязе эквимолярные смеси соответствующих алкиловых эфиров; при алкоголязе смешанных ангидридов алифатических и ароматических карбоновых кислот образуются преимущественно сложные эфиры алифатических карбоновых кислот [10, 48]. Методика была использована для определения ангидридов карбоновых кислот в окисленных кетонах, простом и сложных эфирах, α -кетоспиртах, α -дикетонах. Значение s_r при определении адипинового ангидрида в окисленном 2-оксициклогексаноне составляло 0.03–0.06, бензойного ангидрида в окисленном бензилбензоате – 0.08–0.15, каприлового и каприлово-лауринового ангидридов в продуктах окисления 8,9-гексадекандиона пероксилауриновой кислотой – 0.4 и 0.06–0.07 соответственно, бензойного и бензойно-лауринового ангидридов в продуктах окисления бензила пероксилауриновой кислотой – 0.04–0.05 и 0.04 соответственно [10]. Применение методики [10] для анализа окисленного циклогексана выявило ее ограниченность при определении ангидридов в сложных реакционных смесях, содержащих многообразие гидроксил- и карбоксилсодержащих соединений. В этих случаях необходимо анализировать все образующиеся сложные эфиры, а это технически не всегда возможно. Было установлено, что при алкоголязе смеси уксусного ангидрида сmono- и дикарбоновыми кислотами циклогексанолом отношение выходов циклогексиловых эфиров к содержанию соответствующих карбоновых кислот, за исключением циклогексилформиата и муравьиной кислоты, изменяются в небольших пределах. В случае циклогексилформиата и муравьиной кислоты это отношение существенно выше. Последнее обстоятельство было использовано при разработке метода определения суммарного содержания ангидридов карбоновых кислот [46]. Их переводили в бензилформиат введенными в реакционную среду муравьиной кислотой, бензиловым спиртом и пиридином (s_r 0.05–0.08) [46].

6. Определение эпоксидных соединений

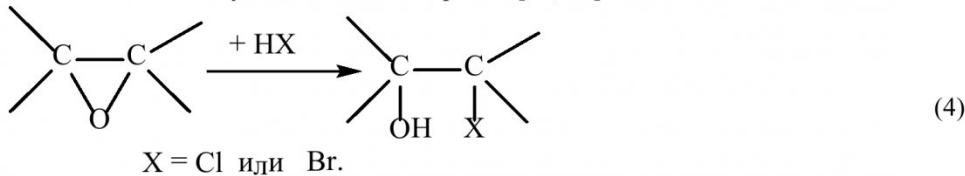
Как отмечалось в первой части настоящего обзора [5], образование соединений с эпоксидными группами (оксиранов) по реакциям типа (2) ранее не предполагалось и поэтому, естественно, не предпринимались попытки их определения в составе продуктов окисления насыщенных соединений.



Однако хорошо известно [49, 50], что оксираны образуются при действии пероксильных радикалов и гидропероксидов на олефины, в том числе и в процессе окислительной деструкции триглицеридов, содержащих остатки ненасыщенных кислот [51], например, олеиновой:



Для определения суммарного содержания эпоксигрупп могут быть использованы методы функционального анализа [12, 52]. В основе большинства из них лежат реакции гидрохлорирования или гидробромирования с образованием соответствующих галогенгидринов [12, 52]:



Гидрогалогенирующий реагент должен обладать растворяющей способностью по отношению к анализируемому веществу и не должен вызывать изомеризацию эпоксидов в соответствующие карбонильные соединения, а также гидролиз или алкоголиз оксиранового цикла. Эти реакции будут приводить к заниженным результатам [12]. В работе [52] был разработан микрометод определения эпоксидных групп в эпоксидной смоле. В качестве гидробромирующего реагента использовался тетраэтиламмоний бромид в уксусной кислоте, а выделившийся триэтиламмин титровали хлорной кислотой потенциометрически.

Для определения индивидуального состава эпоксиоединений (эпоксикислот) в окисленных триглицеридах используются хроматографические методы [53–56] и методы ЯМР H^1 спектроскопии [18, 55–57]. Триглицериды перед определением методом ГЖХ обычно переводят в метиловые эфиры реакцией перэтерификации в щелочной среде. Предполагается, что изомеризации эпокси-групп в карбонильные группы при этом не происходит [53]. Однако, такая процедура определения не исключает возможности образования дополнительного количества эпоксиоединения в результате меж- и внутримолекулярных реакций окисления непредельных функциональных групп гидропероксидными группами. При этом для устранения мешающего влияния таких реакций восстановление гидропероксидов ТФФ оказалось неприемлемым. Так при определении 2,3-эпоксициклогексанона в окисленном циклогексаноне [58] было установлено, что содержание эпоксида снижается при обработке проб ТФФ. Поэтому при определении 2,3-эпоксибутановой кислоты в окисленной бутановой кислоте [59] и метил-2,3-эпоксигексаноата в окисленном метилгексаноате [60] процедура восстановления гидропероксидов ТФФ не применялась. Вероятно, существует возможность снижения содержания эпоксиоединения в ходе ГЖХ определения под действием карбоновых кислот [59]. Такое мешающее влияние карбоновых кислот может быть устранено предварительной их этерификацией диазоалканами.

7. Заключение

Совокупность имеющихся в литературе сведений свидетельствует о том, что пероксидные и другие неустойчивые соединения могут оказывать существенное искажающее влияние на результаты определения кислородсодержащих продуктов окисления органических веществ как хроматографическими методами, так и методами функционального анализа. Такое нежелательное влияние в той или иной степени может быть устранено двумя основными путями:

1. Проведением определения в условиях, когда искажающие результаты превращения происходят с относительно низкой скоростью, что обеспечивается применением щадящих методов и мягких условий анализа (спектральных, ВЭЖХ).

2. Осуществлением целенаправленных превращений соединений, мешающих определению, и учетом образующихся при этом продуктов при интерпретации полученных результатов.

При реализации первого пути спектральные методы, несмотря на их привлекательность и достигнутые результаты при решении относительно простых задач, значительно уступают по потенциальным возможностям хроматографическим методам. Совершенствование методов ГЖХ и, особенно, ВЭЖХ постоянно увеличивает их значимость для определения индивидуальных пероксидных и непероксидных продуктов окисления. Однако, вопросы о возможности применения этих методов для определения наиболее нестабильных пероксидных соединений продолжают оставаться открытыми.

Второй путь также имеет свои неоспоримые достоинства. Направленные превращения неустойчивых продуктов в стабильные производные в большинстве случаев воспроизводимы, пробы можно подвергать обработке непосредственно после отбора и, тем самым, избежать погрешностей, связанных с распадом особо неустойчивых пероксидных соединений и обратимыми реакциями в процессе хранения проб. Ст-

бильные производные можно затем определять подходящим методом, в том числе методами ГЖХ и ВЭЖХ. Однако, при наиболее часто используемой процедуре обработки – восстановлении гидропероксидных групп – как правило образуются и уже содержавшиеся в реакционной смеси кислородсодержащие продукты (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и др.). Для расчета их содержания до восстановления необходимо знать концентрацию соответствующих индивидуальных пероксидных соединений, а это не всегда возможно.

Таким образом, существующие методы определения кислородсодержащих соединений в окисленных органических продуктах еще недостаточно совершенны. Опыт авторов по определению продуктов окисления углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров, α -кетоспиртов и α -дикетонов свидетельствует о том, что при понимании основных направлений превращения пероксидных и других неустойчивых соединений в процессе хранения проб и анализа достаточно достоверные результаты могут быть получены на основе комплексного использования методов ГЖХ и функционального анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.
2. *Denisov, E. T.* Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. Part I. Chemistry and Kinetics 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.
3. *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. – Р. 201–220.
4. *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.
5. *Перкель, А. Л., Воронина, С. Г., Бунеева, Е. И., Непомнящих, Ю. В., Носачёва, И. М.* Пероксидные предшественники деструкции углеродной цепи в процессах жидкофазного окисления насыщенных соединений на стадиях, следующих за образованием спирта и кетона // Вестник КузГТУ, 2003. – № 5. – С. 92–103.
6. *Перкель, А. Л., Воронина, С. Г.* Особенности определения продуктов окисления органических веществ молекулярным кислородом и пероксидными соединениями. I. Каналы образования продуктов в процессе анализа // Вестник КузГТУ, 2014. – № #. – С. #–#.
7. *Перкель, А. Л., Воронина, С. Г.* Особенности определения продуктов окисления органических веществ молекулярным кислородом и пероксидными соединениями. II. Определение пероксидных соединений // Вестник КузГТУ, 2014. – № #. – С. #–#.
8. *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.
9. *Перкель, А. Л., Фрейдин, Б. Г., Воронина, С. Г.* Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при газохроматографическом определении гидроксил- и карбоксилсодержащих и сложноэфирных продуктов окисления органических веществ // Журн. аналит. химии, 1993. – Т. 48. – № 10. – С. 1697–1705.
10. *Перкель, А. Л., Фрейдин, Б. Г.* Определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления органических веществ // Журн. аналит. химии, 1993. – Т. 48. – № 2. – С. 353–358.
11. *Покуца, А. П., Тимохин, В. И., Супрун, В. Я.* Газохроматографическое определение циклогексанона и циклогексанона в присутствии гидропероксида циклогексила // Журн. аналит. химии, 1989. – Т. 44. – № 3. – С. 570–572.
12. *Сиггия, С.* Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггия, Дж. Г. Ханна. – М.: Химия, 1983. – 671 с.
13. *Антоновский, В. Л.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений / В. Л. Антоновский, М. М. Бузланова. – М.: Химия, 1978. – 309 с.
14. *Liu, L., Li, P., Wang, Y.* Одновременное определение вторичных и третичных спиртов в продуктах гидратирования углеводородов при помощи производной абсорбционной спектрофотометрии // Petro-chem. Technol., 1990. – V. 19. – № 8. – Р. 569–574.
15. *Березин, И. В., Казанская, Н. Ф., Мелузова, Г. Б.* Метод количественного анализа циклогексанона и циклогексанола в продуктах окисления циклогексана по спектрам поглощения в инфракрасной области

- // Журн. физ. химии, 1958. – Т. 32. – С. 1218.
16. Котельников, Б. П., Прохорова, З. А., Герасимова, Н. Т., Мелузова, Г. Б. Спектрометрическое определение спиртов продуктах окисления парафиновых углеводородов // Маслооб.-жир. пром-ть, 1962. – № 5. – С. 25–27.
17. Liu, M. J. Количественное определение гидроксигрупп методами ИКС и химического анализа // Collect. Diss. Abstr., 1982–1990. Lanzhou, 1991. – Р. 99–100.
18. Guillen, M. D., Goicoechea, E. Oxidation of corn oil at room temperature: Primary and secondary oxidation products and determination of their concentration in the oil liquid matrix from ^1H nuclear magnetic resonance data // Food Chemistry, 2009. – V. 116. – P. 183–192.
19. 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. – Р. 1–10.
20. Hammond, C. J., Smith, J. R. L., Nagatomi, E., Starka, M. S., Waddington, D. J. A mechanistic study of the liquid phase autoxidation of nonan-5-one // New J. Chem., 2006. – V. 30. – P. 741–750.
21. Hermans, I., Nguyen, T. L., Jacobs, P. A., Peeters, J. Autoxidation of Cyclohexane: Conventional Views Challenged by Theory and Experiment // ChemPhysChem., 2005. – V. 6. – P. 637–645.
22. Hermans, I., Jacobs, P. A., Peeters, J. To the Core of Autocatalysis in Cyclohexane Autoxidation // Chem. Eur. J., 2006. – V. 12. – P. 4229–4240.
23. Hermans, I., Peeters, J., Jacobs, P. A. Autoxidation of Ethylbenzene: The Mechanism Elucidated // J. Org. Chem., 2007. – V. 72. – № 8. – P. 3057–3064.
24. 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. – Р. 789–794.
25. Головкин, Н. А., Перкель, Р. Л. Анализ карбонильных соединений в окисленных рыбых жирах // Тр. ВНИИЖ. Л., 1970. – Вып. 27. – С. 230–239.
26. Стожскова, Г. А., Юлина, В. И., Леонов, В. Н., Бобылёв, Б. Н. Определение состава продуктов распада гидропероксида изопропилбензола методом ИК-спектроскопии // Завод. лаб., 1986. – Т. 52. – № 11. – С. 40–41.
27. Перкель, А. Л., Крутская, Л. В., Фрейдин, Б. Г. Применение трифенилfosфина для газохроматографического определения пероксидных соединений в продуктах окисления органических веществ // Журн. аналит. химии, 1994. – Т. 49. – № 7. – С. 768–772.
28. 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.
29. Yu, J., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. Identification of Products Containing –COOH, –OH, and –C=O in Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons // Environ. Sci. Technol., 1998. – V. 32. – № 16. – Р. 2357–2370.
30. Акимов, А. А., Пучков, С. В., Непомнящих, Ю. В., Перкель, А. Л. Особенности кинетики жидкофазного окисления 2-гидроксициклогексанона // Кинетика и катализ, 2013. – Т. 54. – № 3. – С. 282–290.
31. Frankvoort, W. The reaction between diacetyl and hydrogen peroxide: its mechanism and kinetic constants // Termochimica Acta, 1978. – V. 25. – № 1. – Р. 35–49.
32. Гольдман, О. В., Перкель, А. Л., Смирнова, Т. Я., Фрейдин, Б. Г. О превращении высших α-дикетонов под действием некоторых пероксидных продуктов окисления алканов // Журн. прикл. химии, 1984. – Т. 57. – № 8. – С. 1830–1835.
33. Перкель, А. Л., Фрейдин, Б. Г., Негинская, Р. В., Столянкова, С. П., Иванова, Л. Е. О нецепном превращении α-дикетонов и переацилировании ангидридов карбоновых кислот в условиях автоокисления // Журн. прикл. химии, 1985. – Т. 58. – № 7. – С. 1572–1577.
34. Головкин, Н. А., Перкель, Р. Л. Анализ свободных жирных кислот в природных жирах методом газо-жидкостной хроматографии // Тр. ВНИИЖ. Л., 1970. – Вып. 27. – С. 247–252.
35. Zahradnickova, A., Dastych, D., Sedlar, J. Peroxy acid in photo-oxidised polypropylene – II: reaction with diazomethane // Polym. Degrad. and Stab., 1992. – V. 37. – № 3. – Р. 189–193.
36. 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.
37. 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.
38. 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.
39. Osaki, N., Shigeyasu, M. Определение продуктов жидкофазного окисления *n*-ксилола воздухом при помощи ВЭЖХ // Bull. Kochi. Techn. Coll., 1987. – № 27. – Р. 67–72.

40. Гречишнина, О. С., Муляшов, С. А., Васина, О. Л. Определение и идентификация продуктов окисления полиалкилзамещенных ароматических углеводородов // Завод. лаб., 1988. – Т. 54. – № 1. – С. 19–22.
41. Domh, A. J. Quantitative analysis of mixtures of symmetric and mixed anhydrides // J. Chromatogr. A, 1994. – V. 673. – P. 31–35.
42. Нестерова, Р. Г., Адамов, А. А., Фрейдлин, Г. Н., Широкобокова, О. И. Газохроматографический анализ смесей алифатических дикарбоновых кислот с их ангидридами // Журн. аналит. химии, 1978. – Т.33. – № 12. – С. 2416–2419.
43. Круглов, Э. Ф., Цепышева, Л. Г., Харлампович, Г. Д., Портнова, Т. В. Газохроматографический анализ бензолкарбоновых кислот и ангидридов // Журн. аналит. химии, 1980. – Т. 35. – № 1. – С. 122–127.
44. Артюшина, Г. С., Вирясов, М. Б., Ланин, С. Н. Газохроматографическое определение ангидридов α -циклических кислот // Журн. аналит. химии, 1993. – Т. 48. – № 1. – С. 131–136.
45. Стрижова, Н. А. Газохроматографический анализ смесей ангидридов циклических дикарбоновых кислот / Н. А. Стрижова, С. Ю. Лездин, Т. Г. Докучаева, Д. А. Сибаро. – Ленинград, 1986. – 6 с. (Рукопись деп. в ВИНИТИ, 25.04.86. – № 3079-В.)
46. 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.
47. Фрейдин, Б. Г., Перкель, А. Л. Об образовании и превращении адипинового ангидрида в процессе окисления циклогексана // Журн. прикл. химии, 1980. – Т. 53. – № 4. – С. 861–866.
48. Bailey, P. S., Chang, Y.-G. Rearrangements of Certain α -Alkoxy- α -hydroperoxyacetophenones. Alcoholysis of Acetic Benzoic Anhydride // J. Org. Chem., 1962. – V. 27. – № 4. – P. 1192–1197.
49. Дрюк, В. Г. Успехи в развитии методов эпоксидирования олефинов // Успехи химии, 1985. – Т. 54. – № 10. – С. 1674–1705.
50. Дрюк, В. Г., Карцев, В. Г. Механизм направляющего влияния функциональных групп и геометрии молекул реагентов на пероксидное эпоксидирование алkenов // Успехи химии, 1999. – Т. 68. – № 3. – С. 206–226.
51. Gray, J. I. Measurement of Lipid Oxidation: A Review // JAOCs, 1978. – V. 55. – № 5. – P. 539–546.
52. Selig, W. Potentiometric Microdetermination of Oxiranes // Mikrochim. Acta, 1980. – V.73. – Ch. 1. – P. 113–118.
53. Marmesat, S., Velasco, J., Dobarganes, M. C. Quantitative determination of epoxy acids, keto acids and hydroxy acids formed in fats and oils at frying temperatures // J. Chromatogr. A, 2008. – V. 1211. – P. 129–134.
54. Velasco, J., Marmesat, S., Bordeaux, O., Márquez-Ruiz, G., Dobarganes, C. Formation and Evolution of Monoepoxy Fatty Acids in Thermoxidized Olive and Sunflower Oils and Quantitation in Used Frying Oils from Restaurants and Fried-Food Outlets // J. Agric. Food Chem., 2004. – V. 52. – P. 4438–4443.
55. Aerts, H. A. J., Jacobs, P. A. Epoxide yield determination of oils and fatty acid methyl esters using ^1H NMR // JAOCs, 2004. – V. 81. – № 9. – P. 841–845.
56. Aerts, H. A. J., Sels, B. F. E., Jacobs, P. A. The Use of ^1H NMR for Yield Determination in the Regioselective Epoxidation of Squalene // JAOCs, 2005. – V. 82. – № 6. – P. 409–413.
57. Goicoechea, E., Guillen, M. D. Analysis of Hydroperoxides, Aldehydes and Epoxides by ^1H Nuclear Magnetic Resonance in Sunflower Oil Oxidized at 70 and 100 °C // J. Agric. Food Chem., 2010. – V. 58. – P. 6234–6245.
58. Пучков, С. В., Непомнящих, Ю. В., Козлова, Е. С., Перкель, А. Л. Состав продуктов инициированного азодизобутиронитрилом и трет-бутилгидропероксидом окисления циклогексанона // Вестник КузГТУ, 2012. – № 4. – С. 88–92.
59. 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.
60. Непомнящих, Ю. В., Пучков, С. В., Арнацкая, О. И., Перкель, А. Л. Реакционная способность СН-связей метилгексаната по отношению к трет-бутилпероксирадикалу // Кинетика и катализ, 2012. – Т. 53. – № 2. – С. 163–169.

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