

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.127/127.4+547.311

Т. С. Котельникова, С. Г. Воронина, С. В. Пучков, А. Л. Перкель

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦИКЛОГЕКСЕНОКСИДА ПО ОТНОШЕНИЮ К *трем*-БУТИЛПЕРОКСИРАДИКАЛУ

Оксиды олефинов (эпоксиды, оксираны) широко используют в промышленном органическом синтезе при получении ПАВ, полизэфирных и других материалов [1]. В промышленности их получают либо окислением олефинов гидропероксидами, пероксикислотами, либо при соокислении олефинов с некоторыми органическими соединениями (углеводородами, альдегидами и др.) [1-3]. Эти же реакции ответственны за образование эпокси-групп в процессе окислительной и термоокислительной деструкции липидов [4]. Сравнительно недавно было доказано образование ненасыщенных соединений и их эпоксипроизводных при окислении насыщенных карбонилсодержащих соединений (кетонов, карбоновых кислот и их эфиров) по β -СН-связям [5-9]. Можно предположить, что в процессах жидкофазного окисления углеводородов и их кислородных производных молекулярным кислородом эпоксисоединения будут не только взаимодействовать с гидроксилсодержащими веществами (водой, спиртами и кислотами) с раскрытием цикла, но и вовлекаться в радикально-цепной процесс. Данные по реакционной способности эпоксисоединений в условиях радикально-цепного окисления нами не обнаружены. Известно, однако, что циклические эфиры со средними циклами существенно более реакционноспособны, чем насыщенные углеводороды [10-11].

Цель настоящей работы – оценка реакционной способности СН-связей циклогексеноксида в реакции с *трем*-бутилпероксирадикалами. Предполагается, что полученные данные будут представлять интерес для теории и практики процессов окисления органических соединений молекулярным кислородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексен получали дегидратацией циклогексанола в присутствии фосфорной кислоты [12], очищали ректификацией. Т. кип. 83 °C. Литературное значение т. кип. 83 °C [13].

Циклогексеноксид синтезировали из циклогексена хлоргидринным методом с промежуточным образованием 2-хлорциклогексанола [14]. Циклогексеноксид сушили безводным сульфатом

магния и подвергали ректификации (т. кип. 131,5 °C). Известное значение т. кип. 131,5 °C [13]. Содержание основного вещества по данным ГЖХ составило не менее 99,5 %.

Инициатор азодиизобутиронитрил (АИБН) квалификации «ч.» очищали перекристаллизацией из этанола до достижения кинетической степени чистоты.

Трем-бутилгидропероксид (ТБГП) синтезировали и очищали согласно [15]. Используемый препарат по данным йодометрического определения содержал 98,8±0,2% гидропероксида.

Окисление органических соединений молекулярным кислородом проводили на манометрической установке в кинетической области поглощения кислорода. Точность поддержания температуры составляла ±0,2 °C.

2-Гидроксициклогексанон и циклогексанол в продуктах окисления определяли в виде ацетатов согласно [16,17] методом ГЖХ на колонке, содержащей 5 % силиконового каучука ХЕ-60.

Скорость образования свободных радикалов при распаде инициатора азодиизобутиронитрила в условиях окисления рассчитывали по уравнению

$$V_i = k_i^{\text{АИБН}} [\text{АИБН}],$$

где V_i – скорость инициирования, моль/(л·с); [АИБН] – концентрация инициатора, моль/л; $k_i^{\text{АИБН}}$ – константа скорости инициирования; $k_i^{\text{АИБН}}$ связана с константой скорости распада инициатора ($k_d^{\text{АИБН}}$) уравнением [18]

$$k_i^{\text{АИБН}} = 2ek_d^{\text{АИБН}},$$

где e – коэффициент выхода радикалов из клетки растворителя, принимали значение 0,6 [18].

Для расчета $k_d^{\text{АИБН}}$ использовали известную температурную зависимость [18]

$$\lg k_d^{\text{АИБН}} = 15,0 - 126,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} / (2,303RT).$$

Поправку на выделение азота при распаде молекулы азодиизобутиронитрила на радикалы определяли по формуле

$$n = 0,5V_i^{\text{АИБН}}/e.$$

Поиск оптимальных значений $k_p^{\text{бр}}/(2k_i)^{0,5}$ из зависимости скорости поглощения кислорода (V_{O_2}) от [АИБН] при постоянном значении [ТБГП] осуществляли с применением программы в среде Delphi 6.0, реализующей метод наименьших квадратов, оптимизацию целевой функции проводили методом сопряженных градиентов

Флетчера-Ривза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакционная способность органических соединений в процессах жидкофазного окисления характеризуется параметром окисляемости $k_p/(2k_t)^{0,5}$, (k_p и k_t – константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей соответственно), отражающим активность собственных пероксильных радикалов в реакциях продолжения и обрыва цепей [18,19]. Поскольку величины этих констант зависят от строения радикалов и субстрата, то для получения сопоставимых данных по реакционной способности СН-связей двух или более органических соединений необходимо изучить их взаимодействие с определённым пероксильным радикалом. В качестве «стандартных» пероксильных радикалов чаще всего используют *трет*-бутил- или кумилпероксирадикал [10,11,19,20]. При этом среди экспериментальных подходов обычно используют метод Говарда-Ингольда или малых добавок. В настоящей работе был применён метод Говарда-Ингольда, позволяющий изучить реакционную способность СН-связей органического соединения по отношению к *трет*-бутилпероксирадикалу. Данные по взаимодействию этого радикала с СН-связями имеются для значительного числа органических соединений, в том числе, и для производных циклогексана [7, 10,11, 21-24].

В соответствии с поставленной задачей на первом этапе было изучено влияние концентрации

АИБН на скорость поглощения кислорода при окислении циклогексеноксида при 333 К в присутствии ТБГП (0,5 моль/л). Концентрацию АИБН варировали в интервале 0,0012–0,0085 моль/л. По данным работ [7, 22-24] *трет*-бутилгидропероксид в концентрациях выше 0,4 моль/л обеспечивает полное выменивание собственных радикалов окисляемого соединения на *трет*-бутилпероксирадикалы.

Радикально-цепное окисление циклогексеноксида (RH) в условиях смешанного инициирования АИБН и ТБГП может быть представлено схемой (1-8).

В этих условиях скорость поглощения кислорода (V_{O_2}) с учетом поправок на нецепное поглощение и (или) выделение кислорода в актах продолжения или обрыва цепей описывается уравнением

$$V_{O_2} = k_p^{\text{бр}}/(2k_t)^{0,5} [\text{RH}](V_i^{\text{АИБН}} + V_i^{\text{ТБГП}})^{0,5} - 0,5V_i^{\text{ТБГП}}(1 + k'/k_t) - 0,5V_i^{\text{АИБН}}(k'/k_t - 1) - V_i^{\text{АИБН}}/2e, \quad (9)$$

где $k_p^{\text{бр}}$ – брутто-константа скорости реакции взаимодействия *трет*-бутилпероксирадикала с циклогексеноксидом; k_t , k' – константы скорости реакции рекомбинации *трет*-бутилпероксирадикалов с обрывом и без обрыва цепей соответственно; $V_i^{\text{АИБН}}$ и $V_i^{\text{ТБГП}}$ – скорости реакций инициирования за счет распада АИБН и ТБГП соответственно; [RH] – концентрация циклогексеноксида.

Для расчета $2k_t$ использовали известную тем-

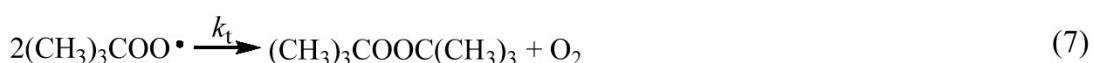
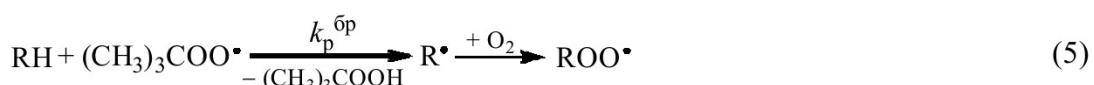
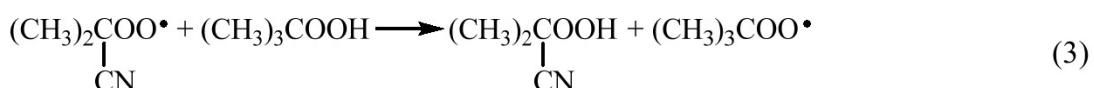
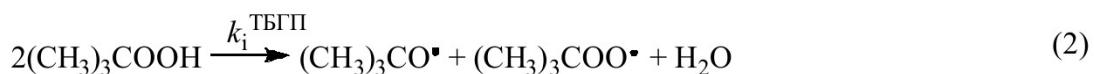
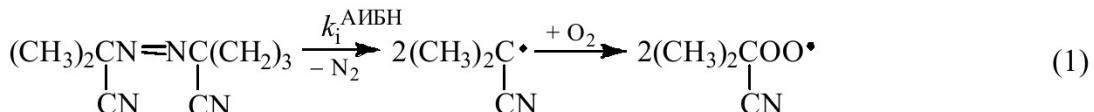


Таблица 1. Результаты опытов окисления циклогексеноксида в присутствии *трет*-бутилгидропероксида и азодизобутиронитрила (333 К, [RH] = 9,92 моль/л, [ТБГП] 0,5 моль/л)

$[AIBN] \cdot 10^3$, моль/л	$V_i^{AIBN} \cdot 10^8$, моль/(л·с)	$V_i^{TBGP} \cdot 10^8$, моль/(л·с)	$V_{O_2} \cdot 10^7$, моль/(л·с)	$V_v \cdot 10^7$, моль/(л·с)	v	$k_p^{bp}/(2k_t)^{0.5} \cdot 10^4$, (л/(моль·с)) ^{0.5}
1,5	2,84	0,1	1,9 ± 0,1	7,7 ± 0,2	26,1	$4,5 \pm 0,1$
3,3	6,24		3,5 ± 0,2	11,2 ± 0,3	17,7	
5,5	10,40		4,2 ± 0,2	14,5 ± 0,3	13,8	
6,5	12,29		4,9 ± 0,2	15,7 ± 0,2	12,7	
8,5	16,07		6,2 ± 0,2	17,9 ± 0,3	11,1	
11,0	20,80		5,9 ± 0,5	20,4 ± 0,5	9,8	

пературную зависимость [8]

$$\lg 2k_t = 10,15 - 42,7 \text{Дж/моль}/(2,303RT), \\ 2k_t(333 \text{ K}) = (2,90 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ л/(моль·с)}.$$

Путем решения обратной кинетической задачи из данных по поглощению кислорода при различных концентрациях АИБН с использованием уравнения (9) был осуществлен поиск оптимальных значений V_i^{TBGP} , $k_p^{bp}/(2k_t)^{0.5}$ и k'/k_t . Результаты расчёта приведены в табл. 1.

Из полученной величины $k_p^{bp}/(2k_t)^{0.5}$ и приведенного выше значения $2k_t$ найдена брутто-константа скорости взаимодействия *трет*-бутилпероксирадикала с молекулой циклогексеноксида при 333 К (табл. 2).

Таблица 2. Значения k_p^{bp} для циклогексана и его кислородсодержащих производных

Соединение	k_p^{bp} , л/(моль·с)	Литературный источник
Циклогексан	0,046	[21]
Циклогексанол	0,430	[22]
Циклогексанон	0,219	[24]
Циклогексилацетат	0,030	[23]
Циклогексеноксид	0,024	—

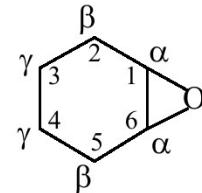
Из табл. 2 видно, что реакционная способность молекулы циклогексеноксида ниже реакционной способности не только кислородсодержащих производных циклогексана (циклогексанола и циклогексанона), но и самого циклогексана. Она оказалась несколько ниже и реакционной способности сложного эфира циклогексанола – циклогексилацетата (табл. 2). Все это свидетельствует о дезактивирующем влиянии функциональной группы на реакционную способность циклогексеноксида.

k_p^{bp} связана с парциальными константами скорости реакции отрыва *трет*-бутилпероксирадикалом атомов водорода в различных положениях молекулы субстрата (k_p^H) и их количеством (n_i) соотношением

$$k_p^{bp} = \sum n_i k_p^H.$$

Рассмотрение строения молекулы циклогексеноксида показывает, что она содержит две α -СН-связи (положения 1 и 6), четыре β -СН-связи (по-

ложения 2 и 5) и четыре γ -СН-связи (положения 3 и 4).



Поэтому для реакции окисления циклогексеноксида брутто-константа равна

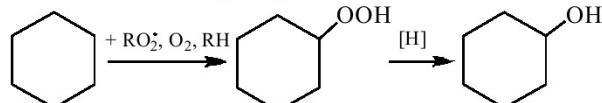
$$k_p^{bp, \text{цго}} = 2k_p^{H;\alpha} + 4k_p^{H;\beta} + 4k_p^{H;\gamma}. \quad (10)$$

где $k_p^{H;\alpha}$, $k_p^{H;\beta}$, $k_p^{H;\gamma}$ – парциальные константы скорости реакции отрыва *трет*-бутилпероксирадикалом атомов водорода в α -, β - и γ - положениях молекулы циклогексеноксида соответственно.

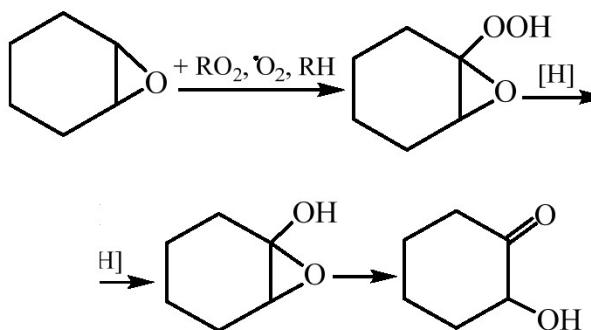
Для определения относительной реакционной способности α -СН-связей циклогексеноксида был использован метод конкурирующих реакций.

Смесь циклогексеноксида ($[R_1H] = 4,96$ моль/л) и циклогексана ($[R_2H] = 4,64$ моль/л) окисляли при 60 °C в присутствии АИБН (0,05 моль/л) и *трет*-бутилгидропероксида (0,5 моль/л). Через 10 ч реакционную смесь восстанавливали трифенилfosфином и определяли в ней содержание циклогексанола и 2-гидроксициклогексанона. Концентрация циклогексанола (ЦОЛ) составила $-1,08 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2-гидроксициклогексанона (ГЦОН) $-0,26 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Циклогексанол образуется при восстановлении первичного продукта окисления циклогексана циклогексилгидропероксида:



а к 2-гидроксициклогексанону должно приводить окисление циклогексеноксида по α -СН-связям; образующийся при этом 1-гидроперокси-1,2-эпоксициклогексан при восстановлении должен превратиться в 1-гидрокси-1,2-эпоксициклогексан, а затем и в 2-гидроксициклогексанон:



С учётом количества СН-связей скорости окисления циклогексана и циклогексеноксида по α -СН-связям равны соответственно:

$$V_v^{\text{цг}} = k_p^{\delta p} \text{цг} [(CH_3)_3COO^\bullet][R_2H]$$

$$= 12k_p^H \text{цг} [(CH_3)_3COO^\bullet][R_2H];$$

$$V_v^{\text{цго}} = 2k_p^{H; \alpha} \text{цго} [(CH_3)_3COO^\bullet][R_1H].$$

Поэтому отношение скоростей окисления циклогексеноксида по α -СН-связям и циклогексана можно выразить отношением

$$\frac{V_v^{\text{цго}}}{V_v^{\text{цг}}} = \frac{2k_p^{H; \alpha} \text{цго} [R_1H]}{12k_p^H \text{цг} [R_2H]}$$

где $k_p^H \text{цг}$ – парциальная константа скорости отры-

ва атома водорода *трем-бутилпероксирадикалом* от молекулы циклогексана.

При малых глубинах превращения скорости реакций окисления циклогексеноксида по α -СН-связям и СН-связям молекулы циклогексана можно заменить концентрациями образующихся продуктов. С учетом этого обстоятельства отношение парциальных констант будет иметь вид

$$\frac{k_p^{H; \alpha} \text{цго}}{k_p^H \text{цг}} = \frac{12[R_2H][\Gamma\text{ЦОН}]}{2[R_1H][\text{ЦОЛ}]} \quad (11)$$

При подстановке использованных значений концентраций субстратов и найденных концентраций 2-гидроксициклогексанона, циклогексанона в уравнение (11) получено отношение парциальных констант скоростей реакций взаимодействия *трем-бутилпероксирадикала* с α -СН-связью молекулы циклогексеноксида и СН-связью циклогексана, которое при 333 К составило $k_p^{H; \alpha} \text{цго} / k_p^H \text{цг} = 1,35 \pm 0,05$.

Для оценки реакционной способности β - и γ -СН-связей по сравнению с СН-связями циклогексана было использовано полученное значение $k_p^{\delta p} \text{цг}$ и имеющиеся в литературе сведения об относительной реакционной способности β -СН-связей кислородсодержащих соединений с электроноакцепторными заместителями (табл. 3).

Таблица 3. Относительная реакционная способность и парциальные константы скорости реакций *трем-бутилпероксирадикалов* с СН-связями кислородсодержащих соединений

Вещество	Положение	$k_p^H \cdot 10^3$, л/(моль·с)	Относительная реакционная способность
Циклогексанон [24] 	α β γ	50±5 2,8±0,5 4,0±0,8	12,5 0,7 1
Циклогексанол [22] 	α β γ δ	420,0±2,9 0,26±0,04 0,33±0,05 4,0±0,4	110,5 0,068 0,087 1
Циклогексилацетат [23] 	α β γ δ	18,2±1,5 0,31±0,05 0,52±0,07 3,7±0,4	5,0 0,087 0,21 1
Циклогексеноксид 	α β γ	5,13±0,7 0,28±0,04 3,15±0,5	1,35 0,08 0,83

Из табл. 3 видно, что β -СН-связи циклогексанола и циклогексилацетата существенно дезактивированы по сравнению с СН-связями циклогексана. Если принять для β -СН-связей циклогексеноксида среднюю величину относительной реакционной способности (по отношению к СН-связи циклогексана) β -СН-связей циклогексанола и циклогексилацетата, то $k_p^{\text{H},\beta} \text{ цго} / k_p^{\text{H}} \text{ цг} = 0,08$. Разделив обе части уравнения (11) на $k_p^{\text{H}} \text{ цг}$, получим выражение

$$\frac{k_p^{\text{бр}} \text{ цго}}{k_p^{\text{H}} \text{ цг}} = \frac{2k_p^{\text{H},\alpha} \text{ цго}}{k_p^{\text{H}} \text{ цг}} + \frac{4k_p^{\text{H},\beta} \text{ цго}}{k_p^{\text{H}} \text{ цг}} + \frac{4k_p^{\text{H},\gamma} \text{ цго}}{k_p^{\text{H}} \text{ цг}}.$$

(12)

Для циклогексана, в молекуле которого имеется 12 равноценных СН-связей, парциальная константа $k_p^{\text{H}} \text{ цг}$ может быть рассчитана по зависимости [21]

$$\lg k_p^{\text{H}} \text{ цг} = 10,4 - 81,7 \text{ кДж/моль} / (2,3RT).$$

$$\text{При } 333 \text{ K } k_p^{\text{H}} \text{ цг} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль·с).}$$

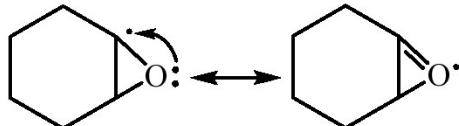
Рассчитанная из уравнения (12) величина $k_p^{\text{H},\gamma} \text{ цго} / k_p^{\text{H}} \text{ цг}$ приведена в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что α -СН-связи в циклогексеноксида активированы в меньшей степени, чем в циклогексаноле и циклогексилацетате. Такой результат является неожиданным, поскольку α -СН-связи в алифатических и в 5-ти и 6-ти членных циклических простых эфирах существенно активированы [10,11,19]. Одновременно реакционная способность γ -СН-связей циклогексеноксида по отношению к *трет*-бутилпероксирадикалу ниже, чем СН-связей циклогексана, хотя снижение реакционной способности проявляется в меньшей степени, чем аналогичных СН-связей в циклогексаноле и циклогексилацетате (табл. 3).

Уменьшение реакционной способности СН-связей по отношению к пероксильным радикалам при окислении циклогексанола [22], его ацетата

[23], циклогексанона, 1-гидрокси-1-трет-бутилпероксициклогексана [24], метилгексаноата [7], бутановой кислоты [9] объяснено двойственным влиянием электроноакцепторных функциональных групп на реакцию взаимодействия электрофильных пероксильных радикалов с СН-связями субстрата [7,20,22-25].

С одной стороны, полярное воздействие (индуктивный эффект + эффект поля) электроноакцепторной функциональной группы снижает электронную плотность на атоме водорода атакуемой СН-связи, тем самым, уменьшая вероятность взаимодействия с электрофильными пероксирадикалами [20]. Такое влияние согласно приведенным в табл. 3 данным может распространяться не только на α -, но и на β - и γ -СН-связи. С другой стороны, гидрокси- и аллокси-группы за счёт эффекта сопряжения способны стабилизировать переходное состояние, которое близко к углеродцентрированному радикалу [20]. В случае окисления циклогексеноксида по α -СН-связям также возможна стабилизация углеродцентрированного радикала:



Однако в случае 1,2-эпоксициклогексильного радикала устойчивость обеих граничных структур снижена вследствие появления в оксирановом цикле *sp*-гибридизованного атома углерода, сопровождающегося увеличением напряжения в трёхчленном цикле. Очевидно, что это обстоятельство является основной причиной низкой окисляемости оксиранового цикла по сравнению с циклическими простыми эфирами со средними и большими циклами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wittcoff, H. A. Industrial organic chemicals / H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin. – Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., 2004. – 662 p.
2. Дрюк, В. Г. Оксираны – синтез и биологическая активность. Механизм, ассоциативные и стерические эффекты пероксидного эпоксидирования алкенов / В. Г. Дрюк, В. Г. Карцев, М. А. Войцеховская. – М.: Богословский печатник, 1999. – 528 с.
3. Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов / Р. В. Кучер, В. И. Тимохин, И. П. Шевчук, Я. М. Васютин. – Киев: Наукова думка, 1986. – 159 с.
4. Kockritz, A. Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils / A. Kockritz, A. Martin // Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2008. – V. 110. – P. 812–824.
5. Непомнящих, Ю. В. Образование пероксида водорода при окислении карбонилсодержащих соединений по β -СН-связям / Ю. В. Непомнящих, И. М. Носачёва, А. Л. Перкель // Кинетика и катализ, 2004. – Т. 45. – № 6. – С. 814–820
6. Непомнящих, Ю. В. Особенности кинетики и механизма жидкофазного окисления *n*-карбоновых кислот / Ю. В. Непомнящих, С. В. Пучков, О. В. Абдулова, А. Л. Перкель // Кинетика и катализ, 2009. – Т. 50. – № 5. – С. 635–642.
7. Непомнящих, Ю. В. Реакционная способность СН-связей метилгексаноата по отношению к *трет*-бутилпероксирадикалу / Ю. В. Непомнящих, С. В. Пучков, А. Л. Перкель, Арнацкая О. И. // Кинетика и катализ, 2010. – Т. 51. – № 5. – С. 814–820

нетика и катализ, 2012. – Т. 53. – № 2. – С.163–169.

8. Перкель, А. Л. Реакции, снижающие селективность процессов жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом / А. Л. Перкель, Г. Г. Боркина, С. Г. Воронина, Т. С. Котельникова, Ю. В. Непомнящих, С. В. Пучков, О. А. Ревков // Ползуновский вестник, 2008. – № 3. – С. 113–117.

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

10. Landolt-Börnstein. Radical Reaction Rates in Liquids. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group 2 (Atomic and Molecular Physics) / Ed. H. Fischer. – Berlin: Springer-Verlag, 1984. – V. 13. – 431 p.

11. Howard, J. A. Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. XVII. The oxidation of some cyclic ethers / J. A. Howard, K. U. Ingold // Can. J. Chem., 1969. – V. 47, 3809–3815 p.

12. Синтезы органических препаратов: Сб. 1. – М.: ИЛ, – 1949. – 604 с.

13. Свойства органических соединений: справочник / Под ред. А. А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 500 с.

14. Физер, Л. Реагенты для органического синтеза / Физер Л., Физер М. – М.: Мир, 1970. Т. 111. – 478 с.

15. Карножицкий, В. Органические перекиси. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – С. 23.

16. Перкель, А.Л. Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при газохроматографическом определении гидроксил- и карбоксилсодержащих и сложноэфирных продуктов окисления органических веществ / А. Л. Перкель, Б. Г.Фрейдин, С. Г. Воронина // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48. – № 10. – С. 1697–1705.

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

18. Денисов, Е. Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е. Т. Денисов, Г. И. Ковалёв. – М.: Химия, 1983. – 272 с.

19. Денисов, Е. Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков. – Минск: Наука и техника, 1975. – 336 с.

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

21. Chenier, J.H.B. Absolute Rate Constants for Hydrocarbon autoxidation. Rate Constants for Hydrogen atom Abstraction from Alkanes by the tertbutylperoxy radical / J. H. B. Chenier, S. B. Tong, J. A. Howard // Can. J. Chem., 1978. – V. 56. – № 24. – P. 3047–3053.

22. Пучков, С. В. Реакционная способность СН-связей циклогексанола по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С. В. Пучков, Е. И. Бунеева, А. Л. Перкель // Кинетика и катализ, 2002. – Т. 43. – № 6. – С. 813–820.

23. Пучков, С. В. Реакционная способность СН-связей циклогексилоксильного фрагмента циклогексилацетата по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С. В. Пучков, Е. И. Бунеева А. Л. Перкель, // Кинетика и катализ, 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 828–835.

24. Пучков, С. В. Реакционная способность СН-связей циклогексанона и 1-трет-бутилпероксициклогексанола по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С. В. Пучков, Ю. В. Непомнящих, Е. С. Козлова, А. Л. Перкель // Кинетика и катализ, 2013. – Т. 54 – № 2. – С. 148–157.

25. Непомнящих, Ю. В. Влияние функциональных групп на реакционную способность СН-связей спиртов, карбоновых кислот и их сложных эфиров / Ю. В. Непомнящих, С. В. Пучков, О. И. Арнацкая, Е. Г. Москвитина, И. М. Борисов, А. Л. Перкель // Ползуновский вестник, 2011. – № 4–1. – С. 48–51.

Авторы статьи:

Котельникова Татьяна Сергеевна, к.х.н., доцент каф. технологии органических веществ и нефтехимии ИХНТ Тел. 3842-39-63-35	Воронина Светлана Геннадьевна, д.х.н., проф. каф. технологии органических веществ и нефтехимии ИХНТ Тел. 3842-39-63-35	Пучков Сергей Вениаминович, к.х.н., зав. каф. технологии органических веществ и нефтехимии ИХНТ Тел. 3842-39-63-35	Перкель Александр Львович, д.х.н., проф. каф. тех- нологии органических веществ и нефтехимии ИХНТ Тел. 3842-39-63-35 pal.toos@kuzstu.ru
--	--	--	--