

Окисление молекулярным кислородом тройной системы бутилглицидиловый эфир – гидрохинон – пиридин в растворе водного *трет*-бутанола

Б. Л. Психа, Л. В. Петров,[@] В. М. Соляников

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432 Черногловка, Россия

[@]E-mail: plv@icp.ac.ru

Посвящается члену-корреспонденту РАН Г.Н. Ворожцову к 90-летию со дня рождения

В растворе водного трет-бутанола, $t\text{-BuOH:H}_2\text{O} = 80:20$ (% об.), волюмометрически исследовано поглощение молекулярного кислорода трехкомпонентной синергетической системой бутилглицидиловый эфир – гидрохинон – пиридин. В отсутствие воды система не окисляется. С увеличением концентрации воды в растворе скорость поглощения кислорода тройной системой увеличивается, а период индукции окисления уменьшается. Скорость окисления прямо пропорциональна концентрациям бутилглицидилового эфира и пиридина, гетероциклических компонентов системы. Пиридин в ходе реакции не расходуется, т.е. действует каталитически. Расходование бутилглицидилового эфира, гидрохинона и накопление бензохинона в ходе реакции окисления отражает сложность механизма превращения эпоксида – бутилглицидилового эфира. С уменьшением концентрации гидрохинона концентрация промежуточного продукта его превращения, бензохинона, вначале растет, а затем быстро уменьшается. Скорость расходования бутилглицидилового эфира прямо пропорциональна концентрации бутилглицидилового эфира. Скорость поглощения кислородаратно выше скорости расходования эпоксида. Для объяснения предложен механизм с участием в окислении лабильного заместителя $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$ при оксирановом цикле бутилглицидилового эфира. Окисление заместителя предположительно протекает как внутримолекулярная реакция.

Ключевые слова: Окисление, молекулярный кислород, катализ, эпоксиды, бутилглицидиловый эфир, пиридин, гидрохинон, *трет*-бутанол, вода.

Oxidation by Molecular Oxygen of the Ternary System Butyl Glycidyl Ether - Hydroquinone - Pyridine in a Solution of Aqueous *tert*-Butanol

Boris L. Psikha, Lev V. Petrov,[@] and Vyacheslav M. Solyanikov

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Russia

[@]Corresponding author E-mail: plv@icp.ac.ru

In a solution of aqueous tert-butanol, $t\text{-BuOH:H}_2\text{O} = 80:20$ (vol.%), the absorption of molecular oxygen by a three-component synergistic system of butyl glycidyl ether – hydroquinone – pyridine was volumetrically studied. In the absence of water, the system is not oxidized. With increasing concentration of water in the solution, the rate of oxygen absorption by three-component system increases, and the oxidation induction period decreases. The oxidation rate is directly proportional to the concentrations of butyl glycidyl ether and pyridine, the heterocyclic components of the system. Pyridine is not consumed during the reaction, i.e. it acts catalytically. The consumption of butyl glycidyl ether, hydroquinone and the accumulation of benzoquinone during the oxidation reaction reflect the complexity of the mechanism of butyl glycidyl ether epoxide conversion. As the concentration of hydroquinone decreases, the concentration of the intermediate product of its transformation, benzoquinone, initially increases and then rapidly decreases. The rate of butyl glycidyl ether consumption is directly proportional to the concentration of butyl glycidyl ether.

The rate of oxygen absorption is several times higher than the rate of epoxy consumption. To explain this, a mechanism involving the oxidation of the labile substituent $C_4H_9OCH_2$ in the oxirane cycle of butyl glycidyl ether is proposed. The oxidation of the substituent presumably occurs as an intramolecular reaction.

Keywords: Oxidation, molecular oxygen, catalysis, epoxides, butyl glycidyl ether, pyridine, hydroquinone, *tert*-butanol, water.

Введение

Новизна данной работы связана с применением бутилглицидилового эфира (Схема 1) в качестве компонента окисляемой тройной системы.

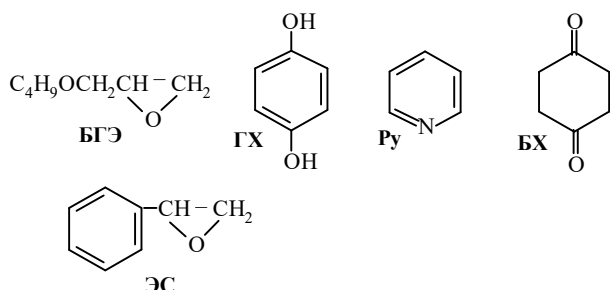


Схема 1. Структуры соединений БГЭ, ГХ, Ру, БХ, ЭС.

Обнаружение катализа окисления тройной системы, включающей эпоксид, связано с окислением тройной системы эпоксид стирола (ЭС) – гидрохинон – пиридин.^[1] Одним из следствий экспериментального обнаружения явления поглощения молекулярного кислорода тройной системой на базе фенилоксирана было обращение к данным ранних литературных публикаций, посвященных реакциям эпоксидов в присутствии пиридина, устойчивого к окислению амина. Особое внимание привлекли обстоятельно выполненные работы^[2,3] с результатами изучения кинетики кислотно-каталитического превращения окиси этилена в слабо полярной среде чистого пиридина, в которой протон катализатора – кислоты прочно связан с растворителем, сухим пиридином. В этих публикациях внимание привлекала особая тщательность очистки рабочих веществ от следов воды.^[2,3] В ходе выполнения эксперимента, послужившего исходным материалом для нашей статьи, упомянутая тщательность стала понятной: исследователи^[2,3] хорошо представляли потенциальную вариативность влияния воды в изучавшейся ими системе. Уникальность химического поведения H_2O в различных реакциях гетеролитического раскрытия цикла эпоксидов отмечена в обзорах.^[4,5] Авторы изложенной ниже статьи в свою очередь, зафиксировали способность воды ускорять окисление тройной системы бутилглицидиловый эфир (БГЭ) – гидрохинон (ГХ) – пиридин (Ру) в растворе водного трет-бутанола; в отсутствие воды окисление не идет.

Экспериментальная часть

Бутилглицидиловый эфир («Aldrich», 95%) очищался двукратной вакуумной перегонкой в атмосфере аргона. Пиридин («Aldrich»), перегонялся дважды. Без дополнительной

очистки в работе использовался «Hydrohinon reinst», произведенный компанией AppliChem (Germany). Смешиванием трет.бутанола марки «ЧДА» с водным бидистиллатом получали водно-спиртовые растворы, в частности БУВ, основной рабочий растворитель (80 % об. *t*-BuOH и 20% об. H_2O).

Величины начальных скоростей определяли по тангенсам углов наклона касательных к начальным участкам кривых окисления тройной системы в кварцевом реакторе манометрической установки (ИПХФ РАН) при постоянном давлении кислорода. Скорости расходования компонентов тройной системы ТрС (БГЭ – ГХ – Ру) рассчитывали по данным хроматографии, полученным из опытов в термостатируемой барботажной стеклянной ячейке. Для определения содержания пиридина, гидрохинона, бензохинона в пробах оксидатов использовалась жидкостная хроматография на колонке Serapion SGX C18 и элюент состава: метанол:вода:ацетонитрил (60:30:10, % об.). Эпоксид БГЭ анализировали при 357 К на газо-жидкостном хроматографе: колонка 5 % SE-30 на инертоне AW-DMCS, ПИД, температура испарителя 433 К.

Обсуждение результатов

Кинетика поглощения кислорода тройной системой (ТрС) бутилглицидиловый эфир (БГЭ) – гидрохинон (ГХ) – пиридин (Ру) представлена кривой 1 (Рисунок 1). Из данных этого рисунка следует, что совместные растворы трех пар компонентов ТрС: БГЭ – ГХ, ГХ – Ру, БГЭ – Ру окисляются медленно. Пара БГЭ – ГХ практически не окисляется. Сумма скоростей поглощения кислорода трех пар реагентов, т.е. сумма величин тангенсов углов наклонов начальных участков кривых 2, 3, 4 (Рисунок 1), $\Sigma V \approx (0.0 + 1.8 + 3.1) \cdot 10^6 \approx 5 \cdot 10^6$ моль/(л·с). Скорость $V_{ТрС} = 40.0 \cdot 10^6$ моль/(л·с) (кривая 1 Рисунок 1) восьмикратно превышает сумму скоростей окисления пар компонентов ТрС. Следовательно ТрС (БГЭ – ГХ – Ру), как и тройная система эпоксид ЭС – ГХ – Ру,^[1] является четко выраженной системой – синергистом. Изучение зависимости скорости окисления ТрС (БГЭ – ГХ – Ру) от $[H_2O]$ в смесях воды с *t*-BuOH показало: в отсутствие воды ТрС кислорода практически не поглощает (Рисунок 2, кривая 1). Окисление в водно-спиртовых растворах идет с индукционным периодом ($\tau_{инд.}$). Уменьшение величины $[H_2O]$ в растворе увеличивает $\tau_{инд.}$ и снижает скорость окисления (Рисунки 2 и 3). Наличие $\tau_{инд.}$ окисления ТрС – существенный момент новизны в изучении систем каталитического превращения, первый случай в практике изучения этой области химии.

Выраженная макростадийность окисления с индукционным периодом и последующим быстрым поглощением кислорода характерны для радикально-цепных процессов окисления с вырожденным разветвлением цепей, когда основным источником образования свободных радикалов в системе становятся реакции радикального распада промежуточных продуктов окисления, соответствующих гидропероксидов.^[6] Однако,

серия опытов окисления смесями O_2 и N_2 показала, что реакция не является простой радикальной (радикально-цепной): скорость окисления возрастает с увеличением объемной доли O_2 в газовой смеси вплоть до 100% содержания кислорода (Рисунок 3, кривая 3). Обычно при радикально-цепном окислении насыщение (запределение) кривой зависимости скорости окисления V от $[O_2]$ достигается при содержании кислорода в газовой смеси менее 15%.

На Рисунок 4 приведены зависимости скорости поглощения кислорода от $[БГЭ]$, $[ГХ]$ и $[Ру]$. Подтвер-

ждается синергетический характер взаимодействия трех компонентов системы: все кривые идут из начала координат. Вид зависимостей V от $[БГЭ]$ и $[ГХ]$ сложен. Изгибы в начале кривых 1, 2 (Рисунок 4) сменяются линейными участками. Корректное определение частных порядков реакции по БГЭ и ГХ невозможно, это еще одно экспериментальное свидетельство сложности окисления изучаемой ТрС. Необычно низка расчетная величина эффективной энергии активации окисления ТрС (БГЭ – ГХ – Ру), $E = 13.2$ кДж/моль (Таблица 1).

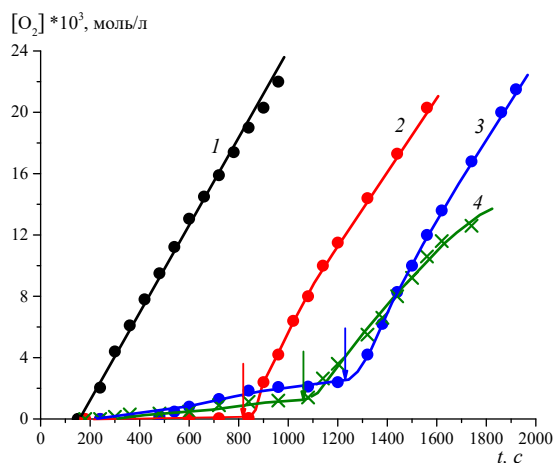


Рисунок 1. Кинетические кривые поглощения кислорода: 1 – тройной системой бутилглицидиловый эфир – гидрохинон – пиридин; 2–4 – соответственно после ввода (отмечено стрелками) в двойные системы БГЭ – ГХ, ГХ – Ру, БГЭ – Ру третьих компонентов: пиридина, эпоксида, гидрохинона. БУВ, 333 К, $[БГЭ]_0 = 0.56$, $[ГХ]_0 = 0.028$, $[Ру]_0 = 0.185$ моль/л.

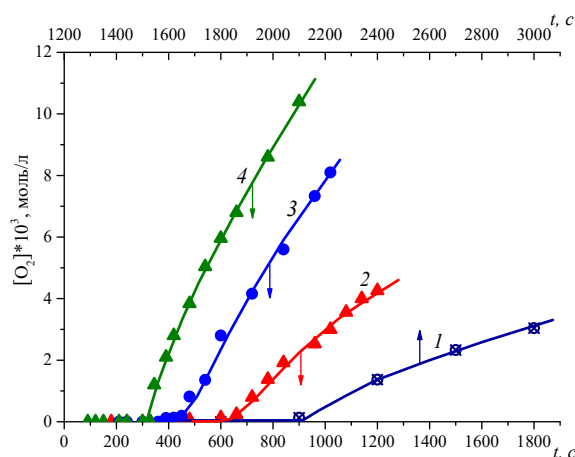


Рисунок 2. Кинетические кривые поглощения кислорода тройной системой БГЭ – ГХ – Ру в смешанном растворителе (t-BuOH + H_2O). Содержание воды, % об.: 1 – 3.7, 2 – 9.04, 3 – 12.2, 4 – 15.7. $[БГЭ]_0 = 0.56$, $[ГХ]_0 = 0.028$, $[Ру]_0 = 0.24$ моль/л, 333 К.

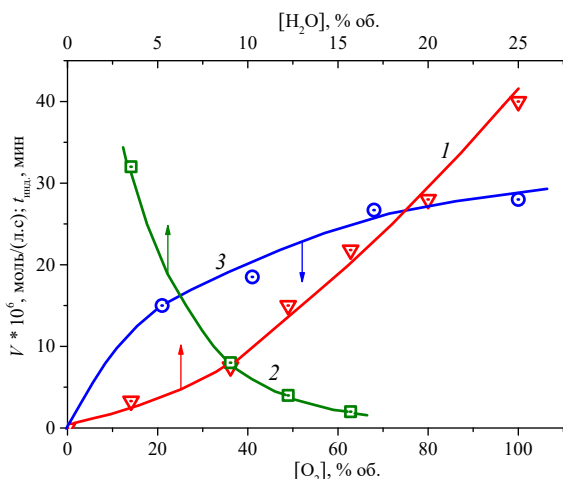


Рисунок 3. Зависимости: скорости окисления (V) (1) и индукционного периода τ (2), от содержания воды (% об.) в смеси с *трет*-бутанолом; V в растворителе БУВ от содержания кислорода (% об.) в смеси его с азотом (3). Тройная система БГЭ – ГХ – Ру, $[БГЭ]_0 = 0.56$, $[ГХ]_0 = 0.028$, $[Ру]_0 = 0.24$ моль/л, 333 К.

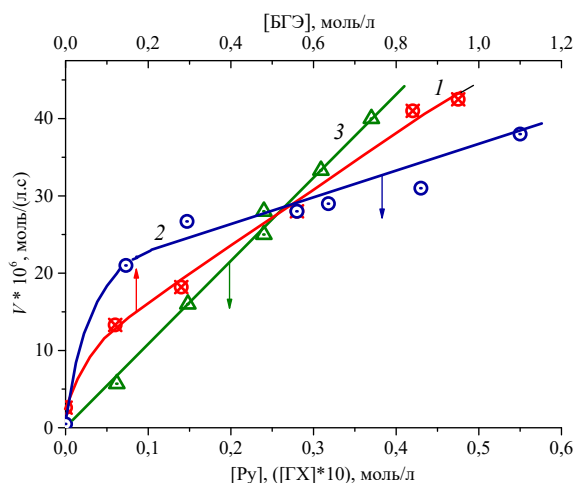


Рисунок 4. Зависимости скорости поглощения кислорода тройной системой БГЭ – ГХ – Ру от концентраций компонентов: 1 – эпоксида при $[ГХ]_0 = 0.028$, $[Ру]_0 = 0.24$ моль/л; 2 – гидрохинона при $[БГЭ]_0 = 0.56$, $[Ру]_0 = 0.24$ моль/л; 3 – пиридина при $[БГЭ]_0 = 0.56$, $[ГХ]_0 = 0.028$ моль/л. БУВ, 333 К.

Таблица 1. Данные к расчету, $E = 13.2$ кДж/моль, величины эффективной энергии активации окисления ТрС (БГЭ – ГХ – Ру). БУВ, $[БГЭ] = 0.56$, $[ГХ] = 0.028$, $[Ру] = 0.24$ моль/л.

Температура, T, K	323.5	328	333	338.5
$10^3/T$	3.091	3.049	3.003	2.954
$6 + \lg V$	1.456	1.477	1.505	1.540
$10^6 V$, моль/(л·с)	28.6	30.0	32.0	35.1

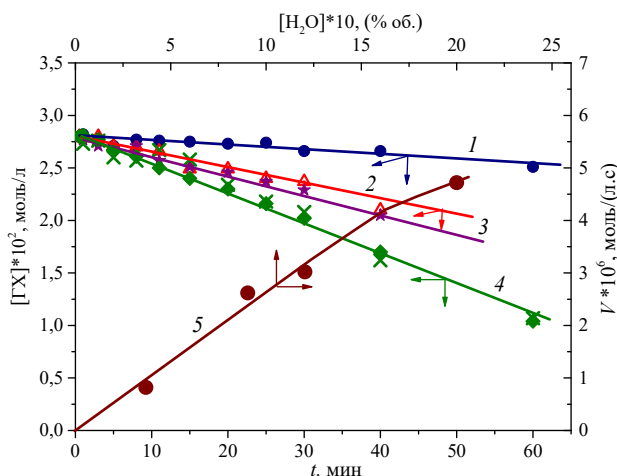


Рисунок 5. Кинетические кривые расходования гидрохинона в тройной системе БГЭ – GX – Py при содержании воды (% об.) в смеси с *трет*-бутанолом: 1 – 3.7; 2 – 9.04, 3 – 12.24, 4 – 20.0. Зависимость расходования гидрохинона от $[H_2O]$ (% об.) – 5. $[BGЭ]_0 = 0.56$, $[GX]_0 = 0.028$, $[Py]_0 = 0.247$ моль/л, барботаж кислорода, 333 К. Крестами на кривой 4 отмечены данные опыта в атмосфере аргона.

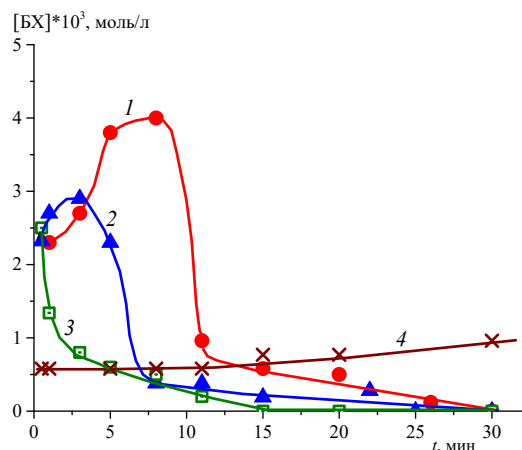


Рисунок 6. Кинетические кривые изменения концентрации бензохинона в тройной системе БГЭ – GX – Py при $[BGЭ]_0 = 0.56$, $[GX]_0 = 0.028$ и $[Py]_0$: 1 – 0.08, 2 – 0.16, 3 – 0.247 моль/л; 4 – кинетика накопления бензохинона в отсутствие БГЭ при $[GX]_0 = 0.028$, $[Py]_0 = 0.247$ моль/л. Барботаж O_2 , 333 К.

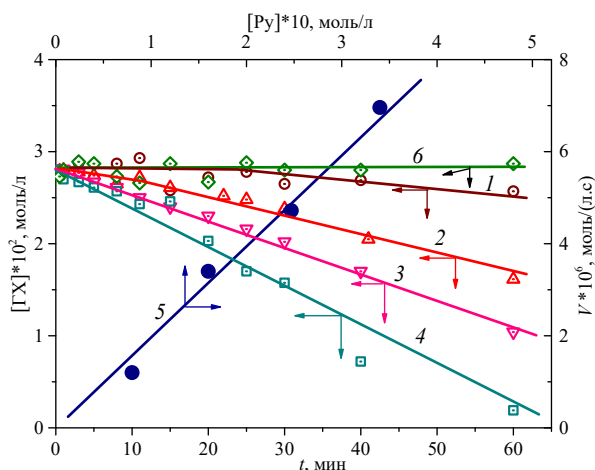


Рисунок 7. Кинетические кривые расходования гидрохинона в тройной системе БГЭ – GX – Py при $[Py]_0$: 1 – 0.08, 2 – 0.16, 3 – 0.247; 4 – 0.34 моль/л; 5 – расчет по данным кривых 1 – 4; зависимость скорости расходования гидрохинона от $[Py]$; 6 – иллюстрация отсутствия расходования гидрохинона в двойной системе гидрохинон – пиридин. $[BGЭ]_0 = 0.56$, $[GX]_0 = 0.028$, $[Py]_0 = 0.247$ моль/л, БУВ, барботаж O_2 , 333 К.

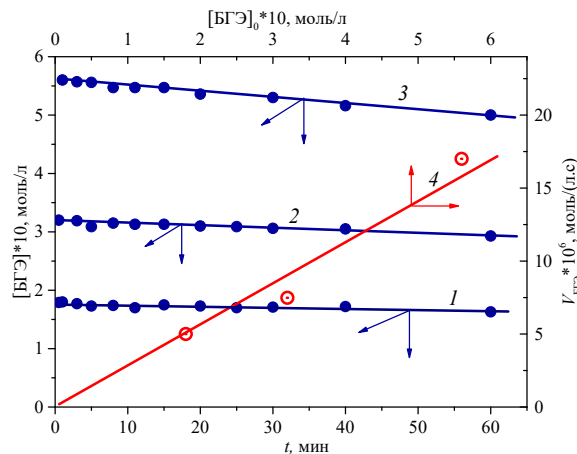


Рисунок 8. Кинетические кривые расходования БГЭ в тройной системе БГЭ – GX – Py при $[BGЭ]_0$: 1 – 0.18, 2 – 0.32, 3 – 0.56. Зависимость скорости расходования БГЭ от $[BGЭ]_0$ – 4 (расчет по данным кривых 1 – 3). $[GX]_0 = 0.028$, $[Py]_0 = 0.247$ моль/л, БУВ, барботаж O_2 , 333 К.

Таблица 2. Расходование пиридина в ходе опытов окисления ТрС (БГЭ – GX – Py) с различной $[BGЭ]_0$: 0.56, * – 0.32, ** – 0.18. БУВ, 333 К, $[GX]_0 = 0.028$.

Время опыта, мин	0.5	1	3	5	8	11	15	20	25	30	40
$10 \cdot [Py]$, моль/л	2.47	2.50	2.43	2.43	2.48	-	2.47	2.49	-	2.45	2.45
$10 \cdot [Py]$, моль/л*	2.47	2.47	2.43	2.47	2.50	2.48	-	2.46	-	-	-
$10 \cdot [Py]$, моль/л**	-	2.47	2.44	2.47	2.48	-	-	2.48	2.50	2.48	2.48

Это самая малая из полученных нами величин E для случаев, когда окисление идет в системах – синергистах, а свободный радикал образуется из оксианового цикла при его каталитическом разрушении. Для сравнения, E в ТрС (ЭС – GX – Py) составляет 36 кДж/моль,^[1] что почти в 3 раза больше, чем в случае ТрС (БГЭ – GX – Py). Вряд

ли такая разница может быть объяснена в рамках одно-типного окислительного механизма.

Рисунки 5–8 представляют данные опытов проведенных в барботажном реакторе с целью изучения расходования двух компонентов ТрС, БГЭ и GX. Пиридин в ТрС не расходует (Таблица 2).

Кинетические кривые расходования ГХ при разных $[H_2O]$ в растворе и зависимость скорости расходования $V_{ГХ}$ от $[H_2O]$ представляет Рисунок 5. Вода ускоряет $V_{ГХ}$, но вид зависимости несколько иной, чем в случае влияния воды на V_{O_2} (Рисунки 2 и 5). Из кривой 4 (Рисунок 5) следует, что величины $V_{ГХ}$ при барботаже O_2 и Ag одинаковы. Этот результат, инертность ГХ в отношении O_2 , казался перспективным: измерение суммы скоростей расходования ГХ и накопления при этом бензохинона (БХ) позволило бы оценить начальную скорость образования свободных радикалов, т.е. скорость инициирования V_i , а сопоставление V_i с V_{O_2} ответило бы на вопрос о цепной или нецепной природе окисления TrC ; $(V_{O_2}/V_i) = \nu$, где ν – длина цепи. Однако изучение накопления бензохинона в этой ситуации не помогло. Бензохинон быстро накапливается в начале процесса и затем быстро расходуется по реакции, природа которой неясна (Рисунок 6). Кинетические кривые расходования ГХ при разных концентрациях Pu и зависимость $V_{ГХ}$ от $[Pu]$ представляет (Рисунок 7). При малых $[Pu]$, кривые 1 и 2 (Рисунок 7), расходование наблюдаемо и измеримо лишь по окончании индукционного периода. Скорость развившегося брутто-расходования $V_{ГХ}$, определенная по наклонам кинетических кривых 1–4 (Рисунок 7), прямо пропорциональна величине $[Pu]$, по аналогии с зависимостью V_{O_2} от $[Pu]$ (Рисунки 4 и 7). Кинетические кривые брутто-расходования БГЭ и зависимость скорости расходования V_p от $[БГЭ]_0$ представлены Рисуном 8. Простота кинетических кривых 1–3 (Рисунок 8) явно диссонирует со сложностью процесса окисления TrC : скорость расходования постоянна во времени, что отвечает нулевому временному порядку реакции по $[БГЭ]$. Кривая 4 (Рисунок 8) свидетельствует о прямо пропорциональной зависимости $V_p \sim [БГЭ]_0$, о первом концентрационном порядке реакции по эпоксиду. Сопоставление величин V_p (кривая 4, Рисунок 8) и V_{O_2} (кривая 1, Рисунок 4) позволяет наметить правдоподобные предположения о механизме поглощения O_2 в TrC ($БГЭ - ГХ - Pu$). Рассчитанные по данным Рисунков 4 и 8 величины отношений V_{O_2}/V_p при $[БГЭ]_0 = 0.18, 0.32$ и 0.56 моль/л равны соответственно 2.5, 2.6, и 1.6, т.е. при небольших $[БГЭ]$ на одну израсходованную молекулу эпоксида приходится 2–3 молекулы O_2 . Наибольший в нашей практике пятидесятипроцентный выход свободных радикалов для TrC ($ЭС - ГХ - Cu^{II}$)^[7] означает превращение в них половины израсходованных в реакции молекул эпоксида. Объяснить расходование трех молекул O_2 на одну прореагировавшую молекулу БГЭ, т.е. образование трех свободных радикалов из одной молекулы

кулы эпоксида, можно лишь допустив версию участия в окислении заместителя $C_4H_9OSCH_2$ при гетероцикле БГЭ.

Полученный экспериментальный материал можно представить в виде гипотетического первого приближения механизма окисления TrC ($\text{BG}\ddot{\text{A}} - \text{GX} - \text{Py}$). Суть его в предположении о наличии двух локаций появления свободных радикалов в окисляемой TrC : в окислении вероятно участвует и гетероцикл $\text{BG}\ddot{\text{A}}$, и лабильный заместитель $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSCH}_2$. Первичная реакция – образование свободного радикала в комплексе трех компонентов системы, возможно, с участием воды. В пользу промежуточной экзотермической реакции комплексообразования, вероятно, свидетельствует малая величина энергии активации, всего около трех ккал/моль (Таблица 1). За отсутствием конкретики о строении комплекса ограничимся самой общей схемой реакции появления свободных радикалов в комплексе $\text{BG}\ddot{\text{A}} \dots \text{GX} \dots \text{Py}$ (Схема 2).

Корневая реакция в схемах окисления самых разных углеводородов и их производных $\text{RO}_2^\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\cdot$, в случае $\text{RO}_2^\cdot$, образующегося по реакциям (1) и (2), может протекать тремя способами: 1) с отрывом H-атома своей метиновой группы; 2) с отрывом H-атома метиленовой группы между метиновой группой и эфирным атомом кислорода; 3) с разрывом C–H связей молекул исходного БГЭ в растворе. Варианты 1 и 2 выглядят предпочтительнее: отрывы H-атомов метиновой и метиленовой групп удобны конформационно, C–H связи этих групп ослаблены из-за соседства кислородных атомов. Вторичные спирты легко окисляются по радикально-цепному механизму,^[8,9] поэтому атака метиновой группы радикалом $\text{RO}_2^\cdot$ плавно приведет к образованию пероксида водорода и продолжению процесса последовательного внутримолекулярного окисления (Схема 3).

В принципе можно предположить варианты реакций (3) и (4). Суть предложенной выше гипотезы от этого не изменится: реакция тройной системы в присутствии O_2 есть радикально-цепной внутримолекулярный процесс с образованием гидропероксидов ($ROOH$). Свободно-радикальный распад $ROOH$, к тому же, может убыстряться в присутствии пиридина^[10] с усложнением и ускорением процесса окисления TrC в целом. Вклад в окисление реакций радикального распада пероксидов, образующихся по реакциям (1–4) оценить невозможно. Проблемой является даже количественное определение концентраций гидропероксидных групп в окисляющемся растворе TrC , т.к. использование доступного, широко распространенного, надежного иодометрического анализа $ROOH$ (титрование иода тиосульфатом натрия) неприменимо из-за интенсивного красно-малинового цвета оксидатов TrC .

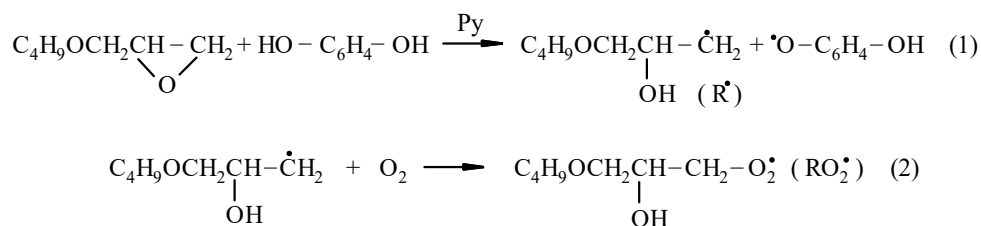


Схема 2. Общая схема реакции радикалообразования в комплексе БГЭ...ГХ...Рy.

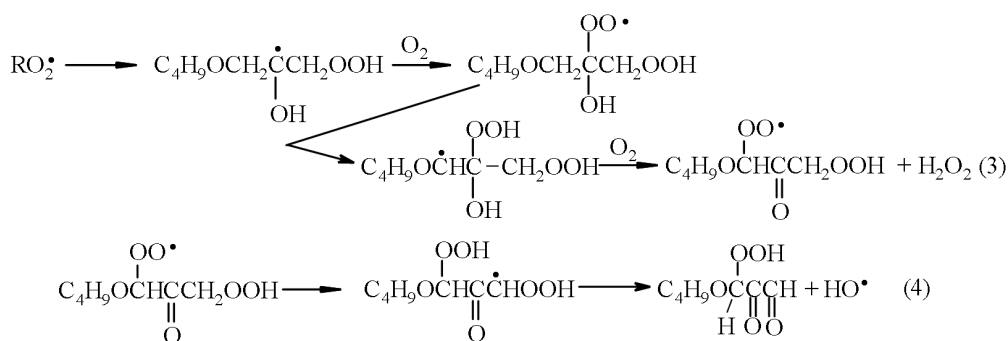


Схема 3. Продолжение процесса последовательного внутримолекулярного окисления

Таким образом замена инертного фенильного заместителя^[1,7,11] при оксирановом цикле на лабильный заместитель ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2-$) привела к неожиданному переходу окисления в режим сложной свободно-радикальной цепной вырожденно-разветвленной реакции. Фактология работы с ТрС (БГЭ – ГХ – Ру) заметно отличается от материала, полученного при изучении системы, включающей в качестве компонента ТрС устойчивый к радикально-цепному окислению фенилоксиран.^[1] Трактовка результатов исследований систем с фенилоксираном проще по объективной причине: фенильный заместитель химически инертен в окислении. Эфироподобный заместитель при гетероцикле БГЭ изначально должен был легко окисляться, что и подтвердилось экспериментально. Вклад реакции разрушения оксиранового цикла в окисление БГЭ на основании полученных данных оценить не удалось. Тем не менее, работа по окислению ТрС (БГЭ – ГХ – Ру), содержащей два различных гетероциклических компонента, оказалась полезной. Изучена окисляемость новой синергетической тройной системы. Доказан каталитический характер действия пиридина в ТрС: этот ароматический амин ускоряет окисление, не расходуясь в ходе его. Показано, что использование в качестве компонента ТрС эпоксида с лабильным заместителем при гетероцикле резко усложняет картину окисления, переходящего в режим радикально-цепной реакции. Бутилглицидиловый эфир в промышленности используется,^[12] в частности, как разбавитель эпоксидных смол. Оценка устойчивости такой продукции к возможному окислению в присутствии щелочных материалов и ингибиторов фенольного типа (потенциальной синергетической системы) может представлять интерес для практики. Начало соответствующей работы положено данной статьей.

Выводы

Исследована сложная кинетика поглощения кислорода и расходования компонентов тройной системы бутилглицидиловый эфир – гидрохинон – пиридин. Впервые при изучении разных систем типа эпоксид – гидрохинон – катализатор отмечено превышение ско-

рости поглощения кислорода над скоростью расходования эпоксида. Предложено объяснение этого факта: участие в окислении заместителя при оксирановом гетероцикле в ходе инициированной радикальной (радикально-цепной) реакции поглощения кислорода. Впервые установлено, что бензохинон является промежуточным продуктом окисления ТрС (БГЭ – ГХ – Ру). Механизм быстрого расходования образующегося в ходе окисления бензохинона неизвестен и несомненно интересен.

Благодарности. Работа выполнена по теме Государственного задания (124020500064-2).

Список литературы

References

1. Petrov L.V., Psikha B.L., Solyanikov V.M. *Chemical Safety Science [Химическая безопасность]* **2024**, 8(2), 128–139.
2. Eastham A.M., Darwent B.deB. *Can. J. Chem.* **1951**, 29, 585–596; DOI: 10.1139/v51-068.
3. Eastham A.M. *J. Chem. Soc.* **1952**, 1936–1945; DOI: 10.1039/JR9520001936.
4. Bonollo S., Lanari D., Vaccaro L. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2587–2598; DOI: 10.1002/ejoc.201001693.
5. Das S.K. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, 6, 243–256; DOI: 10.1002/ajoc.201600440.
6. Emanuel N.M., Denisov E.T., Maizus Z.K.. *Liquid – Phase Oxidation of Hydrocarbons*. New York: Plenum Press, **1967**, 350 p.
7. Petrov L.V., Solyanikov V.M. *Russ. J. Phys. Chem. B. (Engl. Transl.)* **2024**, 18, 1294–1300; DOI: 10.1134/S199079312470091X.
8. Denisov E.T., Kharitonov V.V. *Petroleum Chem.* **1963**, 3(4), 558–564.
9. Denisov E.T., Kharitonov V.V. *Kinet. Catal.* **1964**, 5, 781–786.
10. Zolotova N.V., Denisov E.T. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem.Sci.* **1966**, 4, 767–768.
11. Petrov L.V., Solyanikov V.M. *Petroleum Chem.(Engl. Transl.)*. **1999**, 39, 89–94.
12. Zagora A.G., Tkachuk A.G., Terekhov L.V., Mukhametov R.R. *Tr. VIAM. Kompoz. Mater.* **2021**, 7(101), 73–85; DOI: 10.18577/2307-6046-2021-07-73-85.

Received 14.09.2025

Accepted 31.10.2025