

54  
А 82



Химический факультет

На правах рукописи

Г. И. ЧУПРИНА

**ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ОКИСЛЕНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**

(580 — история науки и техники)

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1971

СК

Работа выполнена на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Научные руководители: профессор, доктор химических наук Н. А. Фигуровский, старший научный сотрудник, кандидат химических наук Т. А. Комарова.

Официальные оппоненты: доктор химических наук Г. Е. Зайков (ИХФ АН СССР), кандидат химических наук В. А. Крицман (ИИЕТ АН СССР).

Ведущее предприятие: Московский химико-технологический институт им. М. И. Менделеева.

Автореферат разослан « » 1971 года.

Защита диссертации состоится « » 1971 г. на заседании специализированного Ученого совета № 2 отделения физической химии химического факультета МГУ по адресу: Москва, В-234, Ленинские горы, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Ученый секретарь совета  
кандидат химических наук

(Е. Н. Росоловская)

54

А 82

Окисление углеводородов – важная проблема современной химической теории и практики. Исследования в этой области представляют интерес как с чисто научной, так и с практической производственной точки зрения.

В настоящее время окисление углеводородов является комплексной проблемой, решаемой с помощью различных химических и физических методов. Новые методы исследования: хроматография, ИК- и Уф-спектроскопия, ЭПР, ЯМР, метод хемилюминесценции, обусловили высокий уровень экспериментальных работ. Некоторые теоретические положения относительно механизма окисления углеводородов в настоящее время не получили общего признания. Для лучшего их осмысливания полезно рассмотреть эволюцию проблемы окисления углеводородов. В историко-химической литературе этот вопрос затрагивался до последнего времени лишь косвенно. Некоторые вопросы истории окисления углеводородов нашли отражение в специальной литературе (Н.Н.Семенов, В.Н.Кондратьев, Н.М.Эмануэль, В.Я.Штерн). Основная задача настоящего исследования заключается в историческом анализе развития теоретических представлений об окислении углеводородов в сопоставлении с общими проблемами химии. В связи с этим рассматриваются важнейшие экспериментальные и теоретические достижения в области окисления углеводородов.

Реферлируемая диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы.

## I

В первой главе рассмотрены истоки возникновения проблемы окисления углеводородов. Первым изучавшимся окислительным процессом явилось горение. Сложившееся в древности представление о горении как о распаде тел господствовало в течение многих столетий и было положено в основу теории флогистона (начало ХУШв). Накопление экспериментальных данных, особенно благодаря работам М.В.Ломоносова и в дальнейшем химиков-пневматиков, привело к открытию кислорода и созданию А.Л.Лавуазье в 80-е годы ХУШв кислородной теории горения.

1-2022

## I

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

Во второй, третьей, четвертой и пятой главах диссертации рассматриваются исследования окисления углеводов от начала XIX в. и до настоящего времени. Основные периоды развития этих исследований следующие: 1. Аналитические исследования окисления углеводов (начало XIX в. – конец 50-х годов XIX в.). 2. Структурные представления об окислении углеводов (60-е годы XIX в. – конец 20-х годов XX в.). 3. Кинетический период изучения механизма окисления углеводов. В третьем периоде выделены два этапа: 1) определение общих кинетических закономерностей окисления углеводов согласно развивающимся представлениям о радикально-цепных реакциях (20-е годы – конец 40-х годов XX столетия); 2) исследования макроскопических стадий и количественных закономерностей элементарных реакций радикально-цепного процесса окисления углеводов (начало 50-х годов – настоящее время).

В шестой главе диссертации рассмотрена история каталитического окисления углеводов.

## II

Первый период в исследованиях окисления углеводов совпал с началом развития органической химии. Важную роль в становлении органической химии как самостоятельной дисциплины играл количественный анализ, проводимый сжиганием органических веществ с окислителями. По словам А.М.Бутлерова, "...анализ органических соединений был первым шагом к суждению о том, какова их химическая натура в смысле состава". Одновременно были созданы предпосылки для наблюдений хода реакций горения углеводов. Еще в 1804 г. Дж. Дальтон предложил первый механизм сгорания углеводов, заключающийся в распаде углеводорода на C и H и соединении этих элементов с кислородом, причем углерода преимущественно по сравнению с водородом.

Важные сведения были получены в результате начатого в I-ой половине XIX в. выяснения генетической связи органических веществ посредством ступенчатого превращения углеводов в кислородсодержащие вещества. Основополагающими в этом отноше-

нии явились работы Ю.Либиха (1835 г.), показавшего, что спирты, альдегиды и кислоты являются различными степенями окисления соответствующих углеводов. Результаты этих исследований в сочетании с возможностью синтеза углеводов из элементов (М.Бертло, 1851 г.) привели к тому, что углеводороды были положены в основу классификации органических веществ (О.Лоран, Ш.Жерар, К.Шореммер).

Накопление экспериментального материала в этот период представляется необходимой, естественной стадией развития, подготовившей почву для структурных представлений об окислении углеводов. Одним из исходных моментов таких представлений можно считать заключение Бутлерова о сложности процессов окисления и необходимости изучать отдельные "фазы" этих превращений. К этим выводам он пришел в результате попытки обобщения и систематизации фактов окисления органических веществ в первой половине XIX в. (Магистерская диссертация, 1851 г.).

## III

В третьей главе анализируются структурные теории окисления углеводов (второй период). Соответствующие исследования в этом периоде велись по трем направлениям. Одним из направлений исследований явилось деструктивное окисление углеводов связанным кислородом в растворах. Эти работы проводились во взаимосвязи с разработкой основ классической теории химического строения и ее практическим применением: установление строения углеводов, исследования явления изомерии и взаимного влияния атомов в молекулах (А.М.Бутлеров, В.В.Марковников, А.Н.Попов, А.Кекуле, Е.Е.Вагнер, К.Харрис, Н.А.Прилежаев и др.). В результате были сделаны попытки предсказания хода реакции деструктивного окисления углеводов с помощью некоторых правил, носивших, однако, сугубо качественный характер. Кроме того, эти правила имели много исключений и сильно зависели от условий проведения реакций. Важнейшим следствием таких работ было подтверждение представления об окислении углеводов как о сложной последовательности отдельных стадий.

Этот вывод следовал также из исследований медленного

окисления молекулярным кислородом углеводородов и других органических веществ, взятых в качестве простейших моделей для выяснения сущности окислительных процессов, протекавших в организме (Х.Шенбайн, Ф.Роппе-Зайлер, Я.Г.Зант-Гофф, М.Траубе). В предложенной в 1897г. А.Н.Бахом и независимо К.Энглером перекисной теории медленного окисления особая роль отводилась первичному продукту окисления - перекиси, образовавшейся в результате присоединения активированного кислорода (-O-O-) к окисляемому веществу. Важная роль промежуточных продуктов была подчеркнута и в работах Н.А.Шилова (1905г.) по сопряженному окислению органических веществ.

Третьим основным направлением работ этого периода явились исследования медленного (незрывного) окисления углеводородов в газовой фазе\*. Эти исследования получили особенное распространение в конце XIXв, чему в немалой степени способствовало развитие кинетики. Одновременно это была практически важная задача. Исследователи привлекали перспективы синтеза кислородсодержащих веществ на базе нефтяного сырья, а также необходимо было выяснить сущность предпламенных процессов, протекающих при сгорании топлива в широко внедряемом в то время двигателе внутреннего сгорания. В результате было выдвинуто несколько теорий окисления углеводородов в газовой фазе: гидроксидационная (В.Бон, 1905г), перекисная (Н.Каллендер, 1927г), дегидрогенизационная (Д.Льюис, 1927г), альдегидная (Дж.Поуп, Е.Дикстра, Р.Эдгар, 1929г). Эти теории отразили попытки рассмотреть окисление углеводородов как процесс, включающий последовательность различных стадий, приводящих к образованию промежуточных (спиртов, перекисей, алкенов, альдегидов и др.) и конечных (окислов углерода и воды) продуктов.

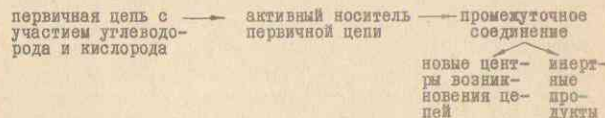
Однако полученный при изучении газофазного окисления большой экспериментальный материал (в том числе феноменологические особенности, кинетические закономерности) не укладывался в рамки ни одной из предложенных теорий, что вызвало поиски более совершенных схем. Вместе с тем экспериментальный и теоретический материал, накопленный в этот период, явился

\*Процессы взрывного окисления в диссертации не рассматриваются.

фундаментом для последующих кинетических представлений о механизме окисления углеводородов.

#### IV

В 20-е годы нашего столетия начался пересмотр воззрений на природу процессов окисления в связи с открытием реакций с неразветвленными цепями (М.Боденштейн, 1913г) и разветвленными цепями (Н.Н.Семенов, С.Н.Хиншелвуд, 1927-1930гг). В 1924г И.Христиансен, исходя из установленного резкого ингибирующего действия следов примесей, пришел к выводу о цепном характере реакций окисления. Через три года Х.Бекстрем дал экспериментальные доказательства цепной природы окисления органических веществ в жидкой фазе. Эти работы позволили переборщить мост между прежними представлениями о роли промежуточных продуктов в реакциях окисления и цепной теорией. На основании некоторых экспериментальных наблюдений, и прежде всего влияния стенок сосуда и добавок незначительных количеств некоторых примесей, исследователи в конце 20-х годов XXв. отнесли окисление углеводородов в газовой фазе к классу цепных неразветвленных реакций (Р.Пиз, С.Хиншелвуд, Г.Кистяковский, Р.Спенс, С.Ленер, Х.Тейлор и др.). Н.Н.Семенов с сотр., начав с 1931г. интенсивные исследования реакций окисления углеводородов, противопоставил существовавшим взглядам свое мнение. "Мы утверждаем, что в этих реакциях цепи разветвляющиеся в нестационарные" (Н.Н.Семенов, 1933г). Для объяснения кинетических закономерностей окисления углеводородов Н.Н.Семенов выдвинул теорию вырожденного разветвления. Согласно этой теории автосускоренный цепной процесс окисления углеводородов был рассмотрен как совокупность взаимосвязанных элементарных стадий и представлен принципиальной схемой:



Открытие Н.Н.Семеновым нового типа цепных реакций яви-

лось огромным успехом в выяснении сущности механизма окисления углеводородов. Этот успех был подготовлен общим ходом развития учения о цепных процессах и рассмотрением результатов изучения механизма окисления углеводородов с точки зрения развивающихся цепных представлений. На основании предложенного кинетического механизма была выяснена природа периода индукции, автоускорения, введено понятие о пределах воспламенения в вырожденно-разветвленных реакциях (критические явления) и объяснена их сущность.

Важное значение при разработке цепной теории имел вопрос о способе распространения цепи. При введении понятия о цепных реакциях М.Боденштейн в 1916г. предположил, что при этом роль переносчиков цепи играют возбужденные молекулы. Разлив это положение, И.Христиансен и Г.Краммерс в 1923г. выдвинули теорию энергетических цепей, согласно которой возбужденные молекулярные продукты реакции при соударениях передают энергию исходным молекулам, тем самым активируя их.

Однако уже в 1918г. В.Нерст предложил исключительно изящную схему, объясняющую ход фотохимической реакции  $H_2 + Cl_2$  чередующимся образованием атомов водорода и хлора. Представления Нерста не только стимулировали возникновение работ по изучению свободных радикалов в газовой фазе, но и определили верное направление в исследованиях способа распространения цепей. Окончательному отказу от теории энергетических цепей способствовало введение представлений о свободных радикалах как об активных носителях цепи, в том числе и в реакциях окисления органических веществ (Ф.Райс, Х.Тейлор, Ф.Габер, Ф.Лондон, Ф.Франк, К.Циглер и др.).

Представления о вырожденно-разветвленном цепном механизме и о свободных радикалах как носителях цепи явились основой для создания первых радикально-цепных схем окисления углеводородов в газовой фазе (Н.Н.Семенов, 1934г.; Р.Пиз, 1935г.; А.Убеллоде, 1935г.; В.Иост, 1936г.; Р.Норриш, 1937г.; В.Льюис и Г.Эльбе, 1937г.; А.Уолл, 1946г.). Эти работы можно рассматривать как первые попытки конкретизации кинетического механизма окисления углеводородов. Важным шагом вперед явился отказ от принципа, принятого ранее при описании механизма окисления угле-

водородов, и рассмотрение элементарных стадий этих процессов (зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепей). Предложенная в 1934г. Н.Н.Семеновым в классической монографии "Цепные реакции" радикально-цепная схема окисления металла явилась первым в развитии представлений о механизме окисления углеводородов "примером того, как должно проводиться совмещение предполагаемого химического механизма с кинетическими - и в этом ее неоспоримое прогрессивное значение" (В.Я.Штерн).

Однако первые радикально-цепные схемы во многом носили гипотетический характер, что было обусловлено отсутствием методов идентификации свободных радикалов в окислительных процессах. Предположение об их участии делалось на основе определяемых аналитически промежуточных и конечных молекулярных продуктов. Но и природа первичных промежуточных продуктов не была в то время определена достоверно в силу их нестабильности, а зачастую и незначительных концентраций. Семенов, Пиз, Норриш, Льюис и Эльбе считали такими промежуточными продуктами альдегиды, а Убеллоде - перекиси. Иост наряду с перекисью допускал возможность образования спирта в качестве первичного продукта окисления.

Ввиду недостаточных знаний о природе жидкого состояния до конца 30-х годов XXв. отсутствовали кинетические исследования окисления углеводородов в жидкой фазе. Первая радикально-цепная схема, описывающая неглубокие стадии этих процессов, была предложена в 1945г. (Е.Фармер, В.Уотерс, Дж.Джи, Дж.Болланд и др.).

В результате исследований механизма окисления углеводородов (20-е - 40-е годы XXв.) был внесен важный вклад в химию свободных радикалов и в теорию окисления. С помощью радикально-цепных представлений была объяснена ранее неизвестная природа взаимодействия углеводорода с кислородом. Показано, что оно сводится к воздействию свободной валентности радикала R на молекулу кислорода. Образовавшийся перекисный радикал  $RO_2$  является первичным промежуточным продуктом окисления углеводородов. Таким образом получила развитие перекисная теория Баха-Энглера.

В целом рассмотренный этап явился временем быстрого, "автокаталитического" роста знаний, в ходе которого были заложены основы современных представлений о механизме окисления углеводородов. Тем не менее, многие принципиальные вопросы не были решены. Не ясными оставались механизмы зарождения и исчезновения свободных радикалов, природа первичного молекулярного продукта и пути его дальнейшего превращения. Для решения этих задач оказались недостаточными старые экспериментальные методы классической химии, а также исследования кинетики процесса по одному фактору (изменению общего давления в системе или накоплению одного из промежуточных продуктов). Разработка новых методов исследования: физических, химических и специальных кинетических, определяла уровень теоретических и экспериментальных работ в области окисления углеводородов в 1940-60-х годах.

у

В 40-х годах исследования окисления углеводородов вступает в новый этап. Потребности химии высокомолекулярных соединений и органического синтеза сосредотачивают внимание исследователей на создании промышленных процессов окисления углеводородного сырья. Одновременно развитие теории цепных процессов характеризуется переходом от простых модельных реакций к более сложным объектам исследований, главным образом, к цепным выродженно-разветвленным реакциям окисления углеводородов. Ввиду отсутствия прямых методов регистрации свободных радикалов в реакциях окисления углеводородов (до 1960гг.), конкретизация механизма этих превращений стала осуществляться на основе полной химической идентификации системы и установления последовательности образования молекулярных продуктов окисления. Особое значение при этом имели кинетические методы и приемы исследования, многие из которых были разработаны под руководством Н.Н.Семенова: кинетический изотопный метод (М.Б.Нейман, 1954г.), кинетический метод открытых систем (Н.М.Эмануэль, 1962г.) и др. В 1951г. Н.Н.Семенов, анализируя теоретические и экспериментальные данные о механизме окисления углеводородов, предположил, что направление, а следовательно и состав продуктов этих

8

процессов зависит от конкуренции двух реакций перекисного радикала: мономолекулярной реакции изомеризации и распада —  $RO_2^* \rightarrow KCHO + R^*O^*$  (1) с бимолекулярной реакцией с исходным углеводородом —  $RO_2^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$  (2). На основании энергетических данных Н.Н.Семенов показал, что реакция (2), являющаяся к образованию перекиси, может протекать достаточно эффективно лишь при низких температурах. При высоких температурах первичным продуктом, определяющим выродженное разветвление, является альдегид (р-н I). Этот теоретический вывод вскоре получил экспериментальное обоснование при исследованиях окисления метана в широком интервале температур (А.Б.Надбандян, Н.С.Евиколюпов, Р.Норриш и др.), пропана и пропилена (В.Я.Штери, С.С.Поляк) и др.

Исследования окисления углеводородов в газовой фазе сопряжены со многими известными трудностями (широкий интервал температур и концентраций, влияние гетерогенных факторов и т.п.). Этим в некоторой мере объясняется отсутствие однозначных сведений о механизме этих превращений. В 1960г. Дж.Нокс выдвинул новую теорию, согласно которой окисление предельных углеводородов идет через радикальные реакции дегидрогенсации в алкены и их дальнейшего окисления. Эта точка зрения в настоящее время дискутируется и нуждается в тщательной проверке.

Значительное развитие теория окисления углеводородов получила в связи с проведенными под руководством Н.М.Эмануэля детальными исследованиями кинетического механизма окисления многих конкретных углеводородов в жидкой фазе. В качестве модельных реакций были выбраны окисление n-декана, циклогексана, n-бутана и др. (И.В.Березин, Е.Г.Денисов, З.К.Майзус, Э.А.Блинберг, Д.Г.Кнорре). В результате был установлен механизм элементарных стадий в начальный период и основные закономерности процесса в разившейся системе. Определены константы скорости ряда элементарных стадий этих реакций. Исследования химизма и механизма окисления изопропилбензола (П.Г.Сергеев и др.), высших парафинов (А.Н.Евшкиров, В.В.Камзолкин, В.К.Цисковский) легли в основу разработки соответствующих технологических схем.

Расширению сведений о механизме окисления углеводородов способствовали исследования сопряженного окисления (Ф.Мейо,

9

Г.Рассед, Н.М.Эмануэль) выяснения роли среды и сравнительные исследования окисления углеводов в газовой и жидкой фазах (Г.Е.Заиков, К.Инголд и др.).

Понимание механизма цепных реакций окисления привело к необходимости более глубокого подхода к вопросу о формах накопления в системе энергии химического процесса. В настоящее время можно считать установленным, что большие скорости цепных реакций обусловлены химической энергией, запасенной в радикалах цепи. Концентрации радикалов в ходе разветвленного цепного процесса, как это следует из теории и впервые строго доказано В.Н.Кондратьевым, намного превышают равновесные. В последние годы свободные радикалы регистрируются в процессах окисления углеводов в газовой и жидкой фазах с помощью метода электронного парамагнитного резонанса. Самоускоренный характер окисления углеводов обуславливается разветвившимися агентами (перекисями, альдегидами и др.). Такие представления не исключают возможности участия в процессе возбужденных частиц, в частности, в актах разветвления. При этом предполагается, что возбужденные молекулы продукта непосредственно используют свою энергию в химических реакциях образования атомов и радикалов, начинающих новые цепи (Н.Н.Семенов, В.В.Воеводский, С.Типпер).

В результате полученных на этом этапе сведений о механизме отдельных стадий процесса были вскрыты новые глубокие закономерности и созданы предпосылки для обобщений. Предложенные в настоящее время общие кинетические схемы достаточно достоверно описывают механизм окисления углеводов в газовой и жидкой фазах. Исследования последних лет в области окисления углеводов характеризуются количественным изучением элементарных стадий окисления с участием свободных радикалов. Такое направление работ было подготовлено всем ходом предыдущих исследований, стимулируется как логическим развитием цепной теории, так и запросами практики.

#### VI

Влияние небольших количеств посторонних веществ (металлов, их окислов и солей) на взаимодействие кислорода с органи-

ческими соединениями привлекло внимание химиков уже в начале XIXв. Однако первые попытки объяснения такого влияния ограничивались рассмотрением физического аспекта действия металлического катализатора на процесс окисления (Х.Деву, И.Дёберейнер, М.Фарадей). Согласно другим химическим представлениям, разрабатываемым в 1830-1850гг., при каталитическом окислении происходит попеременное окисление-восстановление металла-катализатора. Образующийся при этом окисел металла является переносчиком кислорода (В.Генри, А.Де-ля-Ривз, А.И.Ходнев и др.).

Более глубоко определил сущность каталитического окисления органических веществ Ю.Либих (1839г), который считал, что "первая и главная причина всех преобразований и изменений, которым подвергаются органические атомы, заключается в химическом действии кислорода... тонко распыленный уголь, платина, ... усиливает притяжение к кислороду всех органических веществ и обуславливает их постепенное разложение". Дальнейшим шагом в развитии представлений о химическом действии кислорода явилось предположение Х.Шенбайна об активировании кислорода катализаторами как обязательного условия медленного окисления органических веществ (1845г). Начало разработки перекисной теории Баха-Энглера (1897г. - начало XXв) привело к конкретизации представлений о катализе в окислении. В рамках этой теории катализатор был рассмотрен как активатор и переносчик молекулярного кислорода (А.Н.Бах, К.Энглер, С.Фокин и др.). Передача активного кислорода перекисями - первичным продуктом аутооксидации, была там же рассмотрена как каталитический процесс (К.Энглер). Однако эти представления учитывали лишь одну функцию катализатора - ускорение процесса. В начале XX-го века отсутствовали предпосылки для выяснения истинной роли катализатора в процессах окисления. Причины этого заключались, главным образом, в интерпретации процессов окисления углеводов как простой последовательности стадий взаимодействия валентнонасыщенных молекул органических соединений различной степени окисления с кислородом, а также в представлениях формальной кинетики. В связи с этим в получивших распространение в 20-х годах XXв. практических работах по окислению углеводов поиски катализаторов (гомогенных и гетерогенных) велись эмпирическим

путем.

Решающее значение для развития теории каталитического окисления имела разработка цепных представлений о механизме окисления углеводородов. Цепная теория уже в начале своего создания оказалась тесно связанной с выяснением принципиальных вопросов катализа, в частности, явления замедления скорости реакции следами примесей ("отрицательный" катализ). В 1924г. И.Христиансен, разлив представление М.Боденштейна (1916г.) о торможении следами кислорода скорости цепной реакции фотохимического хлорирования водорода, предположил, что действие отрицательных катализаторов в процессах окисления органических соединений объясняется обрывом реакционных цепей. Однако такой обрыв был рассмотрен как результат каталитического рассеяния энергии активации, аккумулированной в продуктах процесса. В 1927-1929гг. Х.Бекстрем экспериментально доказал, что антиоксиданты тормозят превращения, вступая в реакции, конкурирующие с процессами распространения цепи, и при этом сами окисляются.

Новым шагом вперед в интерпретации механизма каталитического окисления углеводородов явилась теория вырожденного разветвления (Н.Н.Семенов). На основе этой теории было показано, что самоускоренный характер аутоокисления углеводородов обусловлен разветвлением цепей при распаде первичных продуктов (перекисей, альдегидов) с образованием активных центров цепи (автокатализ).

К решению вопроса о природе активных центров в жидкофазных цепных реакциях окисления одним из первых подошел Ф.Габер с соотр. В 1931г. Ф.Габер и П.Вилштеттер показали, что при окислении в присутствии солевого катализатора ион металла, меняя свое валентное состояние, инициирует свободные радикалы, ведущие цепи, по схеме:  $RH + [Fe^{+++}] \rightarrow R^{\cdot} + [Fe^{++}] + H^{\cdot}$ . Дальнейшим развитием этих представлений явились предположения о каталитическом влиянии стенки (иницирование и обрыв реакционных цепей) в процессах газофазного окисления углеводородов (Н.Н.Семенов, П.С.Шантарович, Р.Норриш, В.Льюис, Г.Элбе, А.Обе-лоде и др. 1930-1937гг.). Участие стенки в элементарных стадиях привело к выводу о гомогенно-гетерогенном характере окис-

ления углеводородов в газовой фазе. В конце 30-х годов ХХв. М.В.Поляковым было конкретизировано понятие о гомогенно-гетерогенном окислении газовых смесей: активные центры инициируются поверхностью и, переходя в объем, вызывает газофазную цепную реакцию. Вместе с тем стенку можно было рассматривать как катализатор, выполняющий двойственную функцию - инициирование и обрыв цепей. Выяснение роли стенки создало предпосылки для углубления представлений о функциях катализатора в процессах окисления углеводородов.

В 1945г. П.Джорж, А.Робертсон и У.Уотерс предложили радикально-цепную схему жидкофазного окисления углеводородов в которой катализатор начинает и останавливает цепную реакцию с последующим каталитическим разложением гидроперекиси.

В 1945-50гг. Дж.Болланд с соотр., исследуя кинетику жидкофазного окисления олефинов в присутствии перекиси бензоила, показали, что при разложении этой перекиси образуются радикалы, начинающие цепной процесс. С 1940-х годов были рассмотрены и другие способы генерирования свободных радикалов: действием света (К.И.Иванов, А.Б.Налбандян, проникающей радиации (М.Дюрю, Н.А.Бах, В.Е.Сараева, С.Я.Шежецкий и др.), газовыми добавками (Н.М.Эмануэль, Ф.Раст и др.). В результате не только расширились представления о механизме начального ускорения реакций, но и были показаны особенности механизма и практическое значение такого рода процессов окисления углеводородов.

Важнейшее практическое значение приобрели процессы жидкофазного окисления углеводородов в присутствии солей металлов переменной валентности. Солевой катализатор может обладать тремя функциями: инициирующей, регулирующей состав продуктов и ингибирующей. В зависимости от условий проведения процесса может обладать одна из функций катализатора, который при этом, в свою очередь, претерпевает сложные химические превращения (М.Каран, Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре, Майзус, Денисов, 1950-60гг.). К другому типу катализа соединениями переходных металлов принадлежат реакции окисления олефинов в растворах солей палладия в присутствии окислительной системы. Функции переходных металлов в этом случае связаны с образованием олефиновых  $\pi$ -комплексов (Я.К.Сиркин, И.И.Моисеев, Дж.Смидт, Дж.Хелпера).



Параллельно с исследованиями катализа в 1940–60 гг. проходило изучение механизма действия антиоксидантов в процессах жидкофазного окисления, которое значительно расширило более ранние представления о функциях ингибиторов. Установление механизма действия многих конкретных антиоксидантов: обрывающих кинетические цепи окисления (фенолы, амины) и подавляющих разветвление цепей (фосфиты, серосодержащие соединения), а также обсуждение возможных механизмов действия их смесей, обнаруживающих эффекты синергизма, явилось основой для подхода к рациональному подбору и синтезу антиоксидантов (Дж. Болланд, Р. Тен-Хав, Н. Н. Семенов, Р. Хаммонд, К. Инголд, Е. Т. Денисов, К. И. Иванов, П. И. Левин).

Несмотря на достигнутые успехи в исследованиях механизма окисления углеводородов в жидкой фазе, до последнего времени не обращалось достаточного внимания на роль гетерогенных факторов в этих процессах. Впервые четкое каталитическое действие твердых поверхностей в жидкофазном окислении было установлено в начале 60-х годов Н. М. Змануэлем с сотр. при изучении окисления *n*-бутана в металлическом реакторе под давлением. В этом случае выявлена новая элементарная стадия – изомеризация и распад перекисного радикала, протекающая гетерогенно. В отличие от жидкофазных процессов, представления об участии стенки в элементарных стадиях газофазного окисления получили значительное развитие в 1940–60 гг. Было установлено, что стенку можно рассматривать как специфический катализатор, который участвует не только в стадиях зарождения и обрыва цепей (что было показано еще в 1920–30-х годах), но и в реакции продолжения и разветвления цепи (В. В. Воеводский, С. Бенсон, Дж. Нокс и др.). Представления о гомогенно-гетерогенном характере реакций окисления углеводородов в газовой фазе оказали влияние на развитие теории гетерогенно-каталитического окисления углеводородов.

В начале 1950-х годов Н. Н. Семенов, В. В. Воеводский и Ф. Ф. Волькенштейн, основываясь на электронных представлениях в области полупроводникового катализа, предложили механизм образования свободного радикала на стенке и твердом катализаторе. Катализатор имеет свободные валентности и в соприкосновении с реагирующими молекулами обладает свойством генерировать свобод-

ный радикал, инициируя цепную реакцию. Представления о радикально-цепном характере гетерогенного катализа были распространены на процессы окисления углеводородов (С. З. Рогинский). Методом раздельного калориметрирования, предложенным в 1946 г. А. А. Ковальским и М. А. Богоявленской, в ряде работ было показано, что при окислении некоторых углеводородов на металлическом катализаторе (платине) реакция начинается на поверхности катализатора и заканчивается в газовой фазе (П. Ю. Бутягин, С. Ю. Елович и др.).

С другой стороны, на катализаторах мягкого окисления при обычных температурах катализа имеет место, чаще всего, поверхностная реакция. При этом основными промежуточными продуктами могут быть лишь лабильные формы: радикалы, комплексы (С. З. Рогинский, Л. Я. Марголис). Были заложены основы построения стадийных схем окисления углеводородов на металлах и полупроводниках (Л. Я. Марголис, 1957 г.). Оставаясь во многом качественными, эти схемы способствовали установлению кинетического механизма, выяснению связи между физическими и химическими свойствами системы и разработке ряда рекомендаций по подбору катализаторов.

Исследования гетерогенного катализа развивались наряду с формированием ряда смежных областей химической кинетики, адсорбции и теории твердого тела. В последнее время в гетерогенном окислительном катализе получили распространение идеи химии комплексных соединений. Предполагается, что образованные на поверхности контактов заряженные кислород-углеводородные комплексы являются активной формой, ведущей окисление (С. Кембел, В. Дмитчевский и М. Фиркс, Л. Я. Марголис и др.). Особенности строения этих комплексов могут являться причиной различия мягкого и глубокого каталитического окисления углеводородов.

В силу сложности явлений, происходящих при гетерогенно-каталитическом окислении углеводородов, уровень теоретических знаний в этой области значительно отличается от представлений гомогенного окисления. В большинстве случаев не определены активные промежуточные продукты, природа элементарного акта, нет характеристики поверхности во время катализа. Дальнейшие исследования на основе современных методов (спектроскопии, рентгенограммы, кинетических), накопление, систематизация и анализ получаемой

при этом информации представляется весьма важным в связи с проблемой создания теории предвидения каталитического действия.

## В ы в о д ы

1. Рассмотрена эволюция теоретических представлений об окислении углеводородов. Предложена историческая периодизация исследований окисления углеводородов. Первый период. - Аналитические исследования окисления углеводородов (начало XIX в. - конец 50-х годов XIX в.). Второй период. - Структурные представления об окислении углеводородов (60-е гг. XIX в. - конец 20-х гг. XX в.). Третий период. - Кинетический период исследования механизма окисления углеводородов. В этом периоде можно выделить два этапа: 1) определение общих кинетических закономерностей окисления углеводородов согласно развивающимся представлениям о радикально-цепных реакциях (20-е гг. - конец 40-х гг. XX столетия); 2) исследования макроскопических стадий и количественных закономерностей элементарных реакций радикально-цепного процесса окисления углеводородов (начало 1950-х гг. - настоящее время).
2. Показано, что теоретические представления об окислении углеводородов развивались в тесной связи с общим развитием химии. Состояние теории на различных этапах ее истории определялось, главным образом, уровнем экспериментальных и теоретических методов исследования, внутренней логикой развития самой теории и потребностями практики.
3. На протяжении всей истории развития представлений об окислении углеводородов неоднократно менялись взгляды на механизм процесса. В первой половине XIX в. получение продуктов различной степени окисления углеводородов рассматривалось как отдельные независимые друг от друга реакции. В свете структурных теорий окисление представлялось простой последовательностью различных стадий. В дальнейшем, на основе цепной теории был предложен качественно новый способ дифференцирования процесса. Окисление углеводородов было рассмотрено как совокупность взаимосвязанных и взаимозависимых элементарных свободно-радикальных стадий.
4. Установлено, что до 1920-х гг. проблема окисления углеводородов

родов решалась классическими методами органической химии. В последующие годы эта проблема приобрела комплексный характер и решается методами органической и физической химии и физики.

5. Дан анализ предпосылок возникновения и исторической значимости основных теорий окисления углеводородов. Показано, что основой для создания радикально-цепной теории окисления углеводородов явились представления о свободных радикалах как активных носителях цепи и созданные Н.Н.Семеновым в начале 1930-х годов теория вырожденного разветвления.

6. Показано большое значение для современного понимания механизма окисления углеводородов идеи Н.Н.Семенова о конкуренции двух реакций первичного промежуточного продукта - перекисного радикала: мономолекулярной реакции взаимодействия с исходным углеводородом и бимолекулярной реакции изомеризации и распада. Эти представления легли в основу вывода о том, что различия между механизмами окисления углеводородов в газовой и жидкой фазах не носят принципиального характера, а зависят от соотношений элементарных стадий.

7. Установлено, что представления о влиянии гомогенных катализаторов (ингибиторов) как комплекса отдельных эффектов (иницирования, регулирования, направления процессов и ингибирования) на различных стадиях развивались в тесной связи с выяснением механизма элементарных реакций радикально-цепного процесса окисления углеводородов.

8. Рассмотрено формирование представлений о стенке как о специфическом катализаторе гомогенного окисления углеводородов.

9. Показана роль представлений о гомогенно-гетерогенном характере реакций окисления для установления механизма элементарных реакций гомогенного и гетерогенного каталитического окисления углеводородов в газовой и жидкой фазах.

10. Рассмотрены современные представления о комплексообразовании в каталитическом окислении углеводородов.

\* \* \*

Материалы диссертации докладывались на XII и XIII научных конференциях аспирантов и младших научных сотрудников ИИЕТ АН ССР 1969 и 1970 гг. и на конференции молодых ученых "Современные проблемы химии", МГУ им.М.В.Ломоносова, 1970г.

Основное содержание диссертации изложено в  
следующих статьях:

1. Г.И.Чуприна. Труды XII научной конференции аспирантов и младших научных сотрудников. ИИЕТ АН СССР. М., изд-во ВИНТИ 1969, стр.88-94.
2. Г.И.Чуприна. Труды XIII научной конференции аспирантов и младших научных сотрудников. ИИЕТ АН СССР. М., изд-во ВИНТИ 1970, стр.43-51.

ПОП. К ПЕЧАТИ ЗВ/ХП-70 Г. Д-53881. Ф. 80x90/18  
ФИЗ. П. Л. 1,25. УЧ.-ИЗД. Л. 1,0. ЗАК. 2022. ТИР. 200

ОТПЕЧАТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ  
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ