

3. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975, 259 с.
4. Налбандян А. Б., Варданян И. А. — Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН АрмССР, 1986, 227 с.
5. Newitt D. M., Haffner A. E. — Proc. Roy. Soc., 1932, v. A-134, p. 591.
6. Newitt D. M., Szego P. — Proc. Roy. Soc., 1934, v. A-147, p. 555.
7. Newitt D. M., Gardner J. B. — Proc. Roy. Soc., 1936, v. A-154, p. 329.
8. Налбандян А. Б., Варданян И. А. — Кин. и кат., 1976, т. 17, № 4, с. 862.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 36—43 (1988 г.)

УДК 541.124+531.124

## ПОЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ ОТРЫВА АТОМА ВОДОРОДА С УЧАСТИЕМ ТРЕТИЧНЫХ БУТИЛПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Л. А. ТАВАДЯН, В. А. МАРДОЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

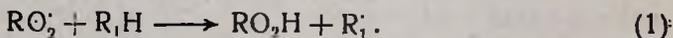
Поступило 10 XI 1987

Рассмотрены кинетические данные реакций третбутилпероксильных радикалов со стерически незатрудненными фенолами, ароматическими, предельными и непредельными альдегидами, пероксидными соединениями, полученные с помощью кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов.

Подтверждена высокая роль полярного эффекта и выявлен характер его проявления в реакциях отрыва атома водорода пероксильными радикалами.

Табл. 3, библиограф. ссылки 16.

Выяснение связи между строением молекул и их способностью вступать в различные химические реакции, в том числе и радикальные, является одной из актуальных проблем современной теоретической химии. В настоящее время поиски ответа на этот вопрос при исследовании радикальных реакций проводятся чаще всего путем эмпирического анализа экспериментальных значений констант скоростей элементарных реакций. Среди реакций этого класса по двум причинам особенно детально исследуются реакции отрыва атома водорода (ОАВ) от С—Н и О—Н связей органических соединений ( $R_1H$ ) пероксильными радикалами ( $RO_2$ ) [1—4],



Во-первых, данная реакция занимает одно из центральных мест в цепных свободно-радикальных процессах окисления [5—8]. Во-вторых, высокий уровень экспериментальных методов кинетических исследований позволяет изучить влияние свойств заместителей на реакционную способность (РС) молекул и пероксильных радикалов на основе измерений значений констант скорости реакции (1) ( $k_1$ ) при варьировании структуры реагентов для реакционных серий.

Одним из наиболее часто используемых в литературе эмпирических правил, связывающих РС молекул с их структурой, является уравнение

Поляни-Семенова [9]—линейное соотношение между энтальпией ( $\Delta H$ ) реакции и ее энергией ( $E$ ) активации.

$$E = \alpha + \beta \cdot \Delta H \quad (2)$$

Правомочность использования правила (2) проверена на многочисленных примерах радикальных реакций замещения и присоединения [9]. В частности, это соотношение хорошо соблюдается для реакций алкилпероксильных радикалов с углеводородами. Например, для реакций третичных алкилпероксильных радикалов с углеводородами в жидкой фазе получено корреляционное соотношение [10]:

$$E_1 = 0,55 D(R_1-H) - 144 \text{ кДж/моль}, \quad (3)$$

где  $E_1$ —энергия активации реакции (1),  $D(R_1-H)$ —энергия разрываемой в реакции C—H связи углеводорода  $R_1-H$ . Уравнение (3) может быть записано также через зависимость константы скорости  $k_1$  от  $D(R_1-H)$  [10], при температуре 303 К.

$$\lg k_1 [\text{л/моль} \cdot \text{с}] = 15,4 - 0,048 D(R_1-H) \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

При наличии в молекулах  $R_1H$  и радикалов  $RO_2$  полярных заместителей, содержащих гетероатомы O, N, Cl и т. д., обнаруживаются сильные отклонения от правила (2). Такие отклонения связаны с наличием полярного эффекта [11].

С целью описания влияния полярного фактора на PC замещенных в бензольном кольце органических соединений широко применяется уравнение Гаммета:

$$\lg k_1 = \lg k_0 + \rho \cdot \sigma_1,$$

где  $k_0$  и  $k_1$ —константы скорости реакций с участием соединений, выбранных за стандарт и содержащих заместители, соответственно,  $\sigma_1$ —постоянная заместителя,  $\rho$ —реакционная константа, характеризующая чувствительность реакции к замещению в бензольном кольце реагента.

Для замещенных ароматических соединений было установлено [4] наличие лучшей корреляции не с  $\sigma$  константами заместителей, а с  $\sigma^+$  константами заместителей. Последнее обстоятельство позволило предположить существование структуры с переносом заряда в переходном состоянии реакции (1) [4].



Появление новых экспериментальных методов кинетических измерений дало возможность определять значения  $k_1$  при широком варьировании структуры как молекул  $R_1H$ , так и радикалов  $RO_2$ , что стимулирует новые исследования в этой области. С точки зрения точности и надежности полученных значений  $k_1$  особо ценными являются экспериментальные методы непосредственного измерения абсолютных значений констант скорости реакций (1). С другой стороны, в отличие от традиционных кинетических методов измерений  $k_1$  такие методы по-

звolyют также получить надежные результаты о влиянии важнейшего фактора—реакционной среды на величину  $k_1$  [12]—и при этом получить дополнительную информацию о влиянии основных электронно-структурных факторов реагентов реакции (1) и его переходного комплекса на величину  $k_1$  [12]. Таким методом является разработанный нами кинетический метод ЭПР с импульсным введением реагентов [13, 14], с помощью которого были изучены реакции третичных бутилпероксильных радикалов ( $t\text{-BuO}_2\cdot$ ) со стерически незатрудненными фенолами, альдегидами, пероксидными соединениями [14—16].

В табл. 1 и 2 приведены значения аррениусовских параметров констант скорости исследуемых реакций, определенные в интервале температур  $210\text{K} < T < 273\text{K}$  и обработанные с помощью уравнения Гаммета.

Таблица 1  
Кинетические параметры реакции третбутилпероксильных радикалов с некоторыми фенолами. Растворитель — гептан [14]

Заместитель	$\lg A_1$ , [л/моль·с]	$E_1$ , кДж/моль	$\lg k_1^{**}$ , [л/моль·с]	$f^{***}$
$n\text{-CH}_3\text{O}$	$5,28 \pm 0,54$	$6,28 \pm 2,43$	3,92	$2,1 \mp 0,1$
$n\text{-(CH}_3)_3\text{C}$	$7,40 \pm 0,70$	$16,76 \pm 1,89$	3,77	$1,8 \pm 0,2$
$n\text{-CH}_3$	$5,93 \pm 0,23$	$11,86 \pm 1,05$	3,36	$1,8 \pm 0,15$
H	$6,25 \mp 0,40$	$15,75 \pm 1,80$	2,84	—
$n\text{-Ph}$	$5,69 \pm 0,23$	$11,31 \pm 1,05$	3,24	$1,9 \pm 0,15$
$n\text{-Cl}$	$6,66 \pm 0,60$	$16,89 \pm 2,72$	3,00	—
$m\text{-NO}_2$	$4,43 \pm 0,69$	$14,50 \pm 3,02$	1,29	—
2,6-( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub> C-4- $\text{CH}_3$	$6,10 \pm 0,21$	$12,44 \pm 0,96$	3,40	$2,0 \pm 0,1$
$n\text{-HO}^*$	$6,91 \pm 0,41$	$16,55 \pm 1,93$	3,32	$1,6 \pm 0,2$

\* Кинетические параметры реакции с участием гидрохинона приведены с участием статистического фактора.

\*\* Значения  $\lg k_1$  при 241 К.

\*\*\* Значения стехиометрического коэффициента реакции (1) определены методом титрования [14].

Для стерически незатрудненных фенолов получены корреляционные уравнения:

$$\lg (k_1/k_1^0) = (0,07 \pm 0,09) - (2,00 \pm 0,22) \sigma^+ \\ (s = 0,11; \quad r = 0,85),$$

$$\lg (k_1/k_1^0) = (0,37 \pm 0,10) - (2,73 \pm 0,32) \tau \\ (s = 0,26; \quad r = 0,64);$$

для бензальдегидов —

$$\lg (k_1/k_1^0) = (0,01 \pm 0,12) - (0,40 \pm 0,01) \sigma^+ \\ (s = 0,02; \quad r = 0,99),$$

корреляция с  $\sigma$  константами заместителей отсутствует; для алифатических альдегидов—

$$\lg(k_1/k_1^0) = (0,05 \pm 0,03) + (-0,95 \pm 0,10) \sigma^-$$

$$(s = 0,08; r = 0,97),$$

где  $k_1^0$  — значения константы скорости реакции радикалов  $t$ -BuO<sub>2</sub> с фенолом, бензальдегидом и ацетальдегидом.

Полученное относительно высокое абсолютное значение для фенолов согласуется с литературными значениями, полученными для реакций пероксильных радикалов с рядами замещенных фенолов [3].

Таблица 2

Кинетические параметры реакции третбутилпероксильных радикалов с некоторыми альдегидами и пероксидными соединениями.  
Растворитель — гелтан [15, 16]

R <sub>1</sub> H	lg A <sub>1</sub> , л/моль·с	E <sub>1</sub> , кДж/моль	lg k <sub>1</sub> , л/моль·с, при 241 К
PhCHO	5,20 ± 0,32	26,02 ± 1,47	-0,439
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PhCHO	3,19 ± 0,28	15,42 ± 1,22	-0,152
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPhCHO	5,54 ± 0,40	24,30 ± 1,76	0,273
<i>n</i> -ClPhCHO	3,01 ± 0,38	15,92 ± 1,68	-0,441
<i>o</i> -FPhCHO	—	—	< -1,7
CH <sub>3</sub> CHO	4,23 ± 0,30	18,27 ± 1,30	0,271
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	3,48 ± 0,15	15,13 ± 0,67	0,202
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	3,03 ± 0,54	12,57 ± 2,47	0,306
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	3,19 ± 0,10	12,74 ± 0,46	0,429
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO	3,69 ± 0,27	15,00 ± 1,22	0,439
CH <sub>2</sub> =CHCHO	3,27 ± 0,10	15,92 ± 0,50	-0,181
CH <sub>3</sub> CH=CHCHO	3,78 ± 0,15	16,76 ± 0,71	0,148
ГПФЭ	5,51 ± 0,21	18,90 ± 1,01	1,42
ГПФЭ*	4,60 ± 0,14	14,87 ± 0,63	1,39
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	4,98 ± 0,12	17,56 ± 0,54	1,19
CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	—	—	-0,60

\* Результаты получены в смеси толуола и бутилового спирта (5:1).

При анализе полученного массива данных обращает на себя внимание тот факт, что реакционная способность пероксильных радикалов однозначно не определяется энергией разрываемой связи (табл. 3). В данном случае реакционная способность реагентов определяется не только энтальпией реакции, но и полярными эффектами. Вклад полярного эффекта в РС реакции (1) для исследованных органических соединений можно оценить, сравнивая величины экстраполированных к температуре 303 К экстремальных значений  $\lg k^3$  со значениями величины  $\lg k_1^3$  при 303 К, определенными по уравнению (4). Оцененные значения величины полярного фактора в потенциал активации Гиббса  $\Delta G_{п.э.} = RT (\lg k_1^3 - \lg k_1^2)$  приведены в табл. 3.

Значения величин  $\lg k_1^p$ , рассчитанные по уравнению (4).  $\lg k_1^3$  — при 303 К (в скобках) и 241 К,  $D(R_1-H)$  — энергии разрываемой  $R_1-H$  связи,  $\Delta G_{п.з.}$  — вклада полярного эффекта в потенциал активации Гиббса и реакционной константы  $\rho^+$  для некоторых классов органических соединений

$R_1-H$	$D(R_1-H)$ , кДж/моль	$\lg k_1^{p*}$	$\lg k_1^{3*}$ , л/моль·с	$\rho^+$	$\Delta G_{п.з.}$ , кДж/моль
<i>n</i> -ХPhCOH	373	-2,8	-0,44 (0,72)	-0,4	18,5
ХСН <sub>2</sub> С(О)Н	373	-2,5	0,27 (1,08)	—	21,0
<i>n</i> -ХPhСН <sub>2</sub> Н	356	-1,7	< -3,00 —	-0,6** [4]	—
RO <sub>2</sub> H	377	-2,8	1,42 (2,26)	—	29,0
<i>n</i> -ХPhОН	369	-2,3	2,84 (3,54)	-2,0	33,8

\* Значения  $\lg k_1^p$  и  $\lg k_1^3$  приведены для незамещенных соединений.

\*\* Значение  $\rho^+$  получено при 303 К.

Полярный эффект условно определяется следующими факторами: а) в процессе реакции электронная плотность перемещается анти-батно движению ядер, что приводит к снижению энергии переходного состояния реакции; б) электростатические взаимодействия постоянных диполей молекул реагентов и их фрагментов существенно влияют на значение константы скорости реакции.

Проявление полярных эффектов в реакциях радикального отрыва с участием пероксильных радикалов связано как с их высоким значением сродства к электрону, так и высоким значением дипольного момента для радикалов RO<sub>2</sub> [7].

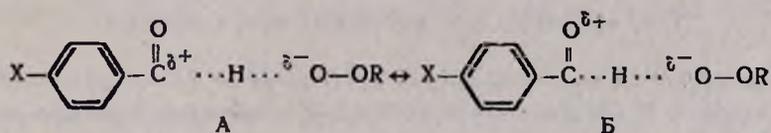
Более высокая реакционная способность фенолов и гидропероксидов по сравнению с углеводородами связана с более легкой поляризуемостью атакуемой С—Н связи, что приводит к образованию переходного состояния полярной природы (5).

На большой вклад структуры с разделением заряда (1) в переходном состоянии реакции радикалов *t*-BuO<sub>2</sub> с фенолами, а также с альдегидами указывает отмеченная выше лучшая корреляция констант скорости этих реакций с брауновскими  $\sigma^+$  константами заместителей, чем с  $\sigma$  константами Гаммета.

Высокая реакционная способность фенолов, по сравнению с углеводородами, обладающими близкими значениями энергий разрываемой С—Н связи, определяется также более высоким значением реакционной константы  $\rho^+$ .  $\rho^+$  характеризует как чувствительность к заместителям, стабилизирующим положительный заряд в реакционном центре, так и селективность реакционной способности радикала к реагентам с различными заместителями в бензольном кольце. Еще одна особенность проявления полярного эффекта заключается в следующем: чем выше реакционная способность радикала RO<sub>2</sub> в реакции (1), тем отчетливее проявляется его селективность в этой реакции [7]. Проявление данного эффекта наблюдается при более высоких значениях сродства к электрону атакуемого свободного радикала. Так, значение

$\rho^+ = 0,8$  [4] для реакции более активного ацилпероксильного радикала, но обладающего более высоким значением сродства к электрону [7], с бензальдегидами превышает значение  $\rho^+$  для радикала  $t\text{-BuO}_2\cdot$ , полученное в настоящей работе.

Значение реакционной константы  $\rho^+$  для реакции алкилпероксильных радикалов с альдегидами не превышает величину  $\rho^+$ , полученную для аналогичных реакций с участием толуола, изопропилбензола, соответственно равную 0,6 и 0,4 [4]. Тем не менее, на основании данного факта нельзя отрицать, что высокая реакционная способность альдегидов связана со спецификой структуры переходного состояния с переносом заряда, поскольку значение  $\rho^+$  в данном случае не может быть использовано в качестве меры реакционной способности. Атом кислорода молекулы альдегида, находящийся в непосредственной близости к реакционному центру, имеет возможность за счет неподеленных пар электронов в значительной степени нейтрализовать положительный заряд, образующийся в процессе реакции с образованием структуры Б.



Это может привести к повышению реакционной способности альдегидов и снизить чувствительность реакции к заместителям в бензольном кольце. Аналогичное снижение значения  $\rho^+$  для (более реакционноспособных по сравнению с алкилароматическими углеводородами) бензиловых спиртов [7], ароматических эфиров [4] наблюдается в реакциях радикального отрыва пероксильными ( $\rho = 0 \div 0,1$ ) и другими радикалами.

С целью выяснения роли неподеленных пар электронов кислорода карбонильной группы альдегида в снижении чувствительности реакции радикала  $t\text{-BuO}_2\cdot$  с бензальдегидом к *пара*-замещению в бензольном кольце исследовалось влияние на данную реакцию тех растворителей (*n*-бутанол, валериановая кислота, хлороформ), которые способны уменьшать вероятность образования структуры Б, связываясь с неподеленными парами электронов. Отсутствие изменения константы скорости реакции радикалов  $t\text{-BuO}_2\cdot$  с бензальдегидом в вышеупомянутых растворителях по сравнению с гептаном свидетельствует о незначительном вкладе структуры Б в переходное состояние данной реакции.

Таким образом, большая реакционная способность альдегидов по сравнению с углеводородами с примерно равными энергиями разрываемых С—Н связей связана главным образом с присутствием в альдегидах полярной карбонильной группы, которая вследствие электростатического взаимодействия с пероксильным радикалом в процессе реакции имеет возможность значительно снизить величину энергии активации реакции. Энергия взаимодействия диполей оценена из следующего выражения:

$$E_{\text{дд}} = \frac{\mu_{\text{RO}_2} \cdot \mu_{\text{RCHO}}}{\epsilon l^2} \gamma = 8,4 - 25,2 \text{ кДж/моль},$$

где  $\mu_{RO_2}$ ,  $\mu_{RCHO}$  — дипольные моменты соответственно радикала  $RO_2$  и альдегида,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $l$  — расстояние между центрами диполей,  $\gamma$  — функция, зависящая от взаимной ориентации диполей.

О возможной роли электростатического взаимодействия диполей во время реакции свидетельствует тот факт, что при наличии полярной связи C—F в орто-положении бензольного кольца реакционная способность альдегида снижается более чем в 20 раз (табл. 2), что нельзя объяснить индукционным влиянием атома фтора.

Таким образом, приведенные результаты подтверждают тот факт, что при оценке реакционной способности пероксильных радикалов по отношению к органическим соединениям необходимо учитывать возможные существенные проявления в реакции (1) полярных эффектов.

### ԲԵԿԵՌԱՅԻՆ ԷՖԵԿՏԸ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՄԱՍՆԱԿՅՈՒԹՅԱՄԲ ԶՐԱՄԻ ԱՏՈՄԻ ՊՈԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ, Վ. Ա. ՄԱՐԴՈՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴԻԱՆ

Դիտարկված են տարածականորեն չդժվարացված ֆենոլների, արոմատիկ, սահմանային և ոչ սահմանային ալդեհիդների ու պերօքսիդային միացությունների հետ հրրորդային բուտիլպերօքսիդային ռադիկալների ռեակցիաների կինետիկական տվյալները, որոնք ստացվել են ռեազենտների իմպուլսային ներարկման կինետիկական էՊՌ մեթոդի օգնությամբ:

Հաստատված է բենոլային էֆեկտի մեծ դերը և բացահայտված է պերօքսիդային ռադիկալներով ջրածնի ատոմի պոկման ռեակցիաներում նրա հանդես գալու բնույթը:

### POLAR EFFECTS IN THE REACTIONS OF HYDROGEN ELIMINATION WITH PARTICIPATION OF TERT-BUTYLPEROXY RADICALS

L. A. TAVADIAN, V. A. MARDOYAN and A. B. NALBANDIAN

The kinetic data of the reaction of tert-butylperoxy radicals with sterically non-hindered phenols, aromatic, saturated and non-saturated aldehydes, peroxy compounds obtained by kinetic ESR-method with the pulse injection of the reagents are discussed.

The important role of polar effect has been confirmed, and the character of the display of latter has been revealed in the reactions of hydrogen elimination by peroxy radicals.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Денисов Е. Т. — Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971.
2. Landolt-Börnstein — Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. New Series, Group III Atomic and Molecular Physics, v. 13. Radical Reaction rates in Liquids. Subvol D. R.: Springer-Verlag, 1984.
3. Howard J. A. — Adv. Free Radical Chem., 1972, v. 4, p. 49.
4. Russel G. A. — Free Radicals, 1973, v. 1, p. 275.

5. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
6. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. — Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Мн., Наука и техника, 1975.
7. Опейда Н. А. — Совместное окисление алкилароматических углеводородов и их производных в жидкой фазе: Дисс. на соиск. уч. ст. д-ра хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982.
8. Налбандян А. Б., Мантяшян А. А. — Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975.
9. Семенов Н. Н. — О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1958.
10. Howard J. A., Furimsky E. — Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3738.
11. Багдасарян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966.
12. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1986, т. 5, с. 1377.
13. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 259, с. 1143.
14. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, с. 1107.
15. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, с. 945.
16. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, с. 473.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 43—50 (1988 г.)*

УДК 541.128.13+547.21

## ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ $ZnO$ и $ZnO$ , ПРОМОТИРОВАННОМ НАТРИЕМ ПРИ ОКИСЛЕНИИ $C_1—C_3$ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. А. МУРАДЯН, А. Т. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

На уровне свободных радикалов изучено взаимодействие  $C_1—C_3$  углеводородов с  $ZnO$  и 10%  $Na_2O/ZnO$  в интервале температур  $653 \div 948$  К, при  $P=13,3$  Па и составе смеси  $O_2 : 50RH : 250 He$ . Предложена гетерогенно-гомогенная схема окислительной конденсации метана.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 13.

Переработка низших парафинов ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ) и олефинов ( $C_2H_4$  и  $C_3H_6$ ) с целью удлинения углеводородного скелета имеет серьезное научное и прикладное значение.

Практическое осуществление реакции окислительной конденсации углеводородов возможно при условии активации углеводородов с образованием радикалов, которые могут свободно рекомбинировать на поверхности катализатора или в объеме. Обнаружение свободных радикалов и установление их роли в процессе окислительной конденсации углеводородов может помочь в выборе оптимальных условий и создании эффективных катализаторов этого процесса.

Ранее [1] нами было показано, что аллильные и аллилпероксидные радикалы не взаимодействуют с восстановленными катализатора-