

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Л.А. Тавадян

Институт химической физики им.А.Б.Налбандяна НАН Республики
Армения, Ереван

Поступило 22. У. 1996.

Рассмотрены три подхода достижения высоких выходов целевых продуктов цепных реакций жидкофазного окисления воздействием гетерогенных катализаторов:

- а) избирательное стимулирование стадии вырожденного разветвления цепи;
- б) развитие цепного процесса с участием активных форм поверхности катализатора (передача цепи на поверхность);
- в) избирательный "отрицательный" катализ многоцентровых цепных процессов. Приводятся примеры моделирования активных форм поверхности эффективного катализатора с учетом их участия в сложном цепном превращении.

Табл.1, библи. ссылок 35.

Введение

Гетерогенный фактор (стенки реакционного сосуда, поверхность введенного в реакционную систему гетерогенного контакта) существенно влияет на развитие цепного процесса как в газовой, так и в жидкой фазах [1-10]. Тем не менее, основная причина, значительно сдерживающая использование гетерогенного фактора для решения важнейшей задачи химии - достижения высокой селективности химической, в частности, цепной радикальной реакции, высоких выходов целевых продуктов, заключается в ограниченности сведений о связи структуры, химической природы поверхности гетерогенного контакта с его каталитическим действием в условиях цепного превращения веществ.

Подобная постановка вопроса особо актуальна для каталитических реакций окисления в жидкой фазе, где, в отличие от газофазных каталитических реакций окисления, доминирует гетерогенно-гомогенной цепной механизм превращения. Это, как нам представляется, обусловлено следующими основными причинами:

- а) высокие концентрации реагентов в объеме жидкости, обычно в

10^2 раз превышающие эти величины в условиях газофазного катализа;

б) способствование растворителя десорбции радикалов, зародившихся на поверхности катализаторов, инициирующих цепную радикальную реакцию в объеме.

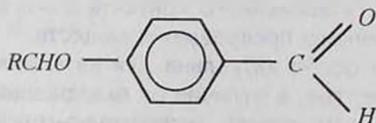
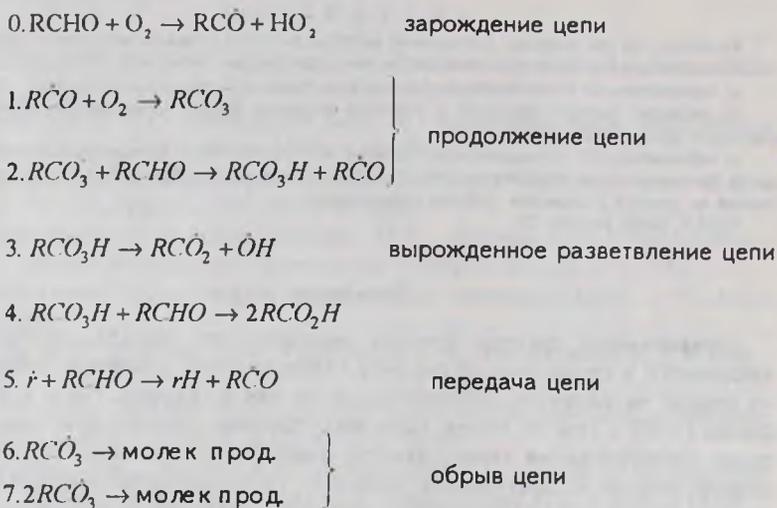
В настоящей работе предлагается ряд подходов достижения высокой селективности цепных реакций жидкофазного окисления, основанных на конструировании активных форм поверхности катализатора с учетом их роли в сложной (многостадийной) реакционной системе цепного превращения. При этом модельные реакции выбирались из соображений более выпуклого освещения возможностей предлагаемых подходов.

Подходы гетерогенно-каталитического регулирования реакций жидкофазного окисления

1. Избирательное стимулирование стадии

Вырожденного разветвления цепи.

Рассмотрим механизм реакции каталитического автоокисления бензальдегида, который представляется совокупностью следующих основных стадий [10, 11]:



\dot{r} - радикалы $\dot{O}H, R\dot{C}O_2, HO_2$.

Обычно целевым продуктом реакции окисления бензальдегида является пербензойная кислота.

Кинетический анализ механизма реакции, который строится на выявлении кинетической значимости элементарных стадий в повышении селективности реакции, выхода целевого продукта, привел к следующему выражению [11] :

$$S = \frac{(k_2 k_3 / k_6 - k_4) [RCHO]_0 + k_3 K^{-1} \ln(1-K)}{(k_2 k_3 / k_6 + k_4) [RCHO]_0}, \quad (K \neq 0) \quad (1)$$

где $[RCHO]_0$ - исходная концентрация безальдегида,

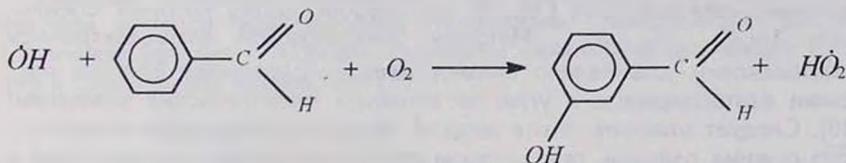
$$S = [RCO_3H] / \{ [RCHO]_0 - [RCHO] \} - \text{селективность,}$$

$$K = \{ [RCHO]_0 - [RCHO] \} / [RCHO]_0 - \text{конверсия.}$$

Прежде чем перейти к анализу уравнения (1), отметим, что необходимо считаться с ситуацией, когда уравнение для селективности реакций нельзя получить аналитическим путем. Тем не менее, это не препятствует разработке принципов целенаправленного воздействия на цепную реакцию, излагаемых в настоящей работе. Нами предложен универсальный "ценностный" метод выявления кинетической значимости элементарных стадий без ограничения на сложность (многостадийность) процесса [12-15].

Однако кинетический анализ приводит к аналогичным выводам и при учете квадратичной гибели радикалов (реакция 7). При выводе уравнения предполагалось доминирование линейной гибели радикалов в условиях каталитического окисления. Как следует из уравнения (1), для достижения высокой селективности реакции по перкислоте требуется реализация двух условий:

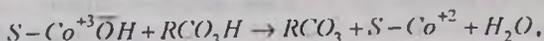
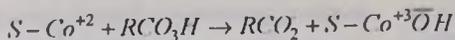
- интенсификация стадии вырожденного разветвления цепи;
- строго избирательное действие катализатора - он не должен катализировать превращение перкислоты по реакции Байера-Вилигера (стадия 4) и не должен стимулировать образование радикалов $\dot{O}H$, образующих в реакции с бензальдегидом фенольные соединения



Фенолы тормозят цепной процесс и одновременно, согласно (1), ухудшают показатели процесса.

Вторым этапом является *поиск каталитической системы*, соответствующей выводам кинетического анализа.

Известно, что переходные металлы, в частности ионы кобальта, катализируют распад перкислоты на радикалы по механизму Габера-Вейса без образования гидроксильного радикала [1, 16]



S - поверхность.

Ионы металлов обладают достаточной кислотностью, что может привести к ускорению нецелевого расхода перекислоты по реакции Байера-Вилигера. Отсюда следует вывод, что необходимо создать электронодонорное окружение иону металла, которое понизит его кислотность.

Одновременно электронодонорное воздействие приведет к тому, что ионы кобальта, участвуя в реакциях попеременного окисления-восстановления в реакционной системе, будут преимущественно находиться в высшем окисленном состоянии $S-Co^{+3}\overline{OH}$. Это, как показано нами в [17], в свою очередь пассивирует катализатор в реакции с пероксильными радикалами (стадия (6)). Напомним, что интенсификация стадии гибели радикалов приводит к падению длины цепи реакции, согласно (1), понижению выхода целевого продукта. Однако здесь следует подчеркнуть еще один существенный момент. Электронодонорное окружение может понизить скорость лимитирующей стадии генерации радикалов, сопровождающейся переходом $Co^{+3} \rightarrow Co^{+2}$. Последнее, как было отмечено выше, приводит к снижению селективности реакции. Не спасает ситуацию и использование иона металла с наибольшим окислительно-восстановительным потенциалом пары $Me^{+(n+1)} / Me^{+n}$.

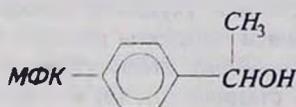
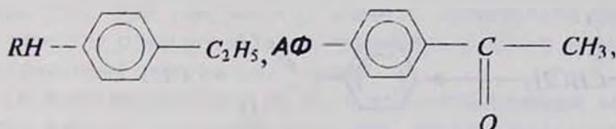
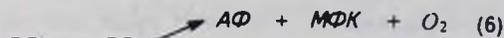
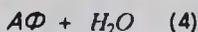
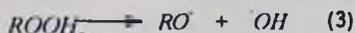
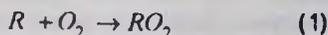
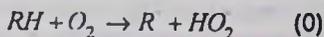
В металлоферментативных системах, в частности, в молекулах порфиринов, эта трудность преодолевается благодаря тому, что ион металла окружен развитой n, π -системой. Это создает высокую плотность энергетических уровней, что, в свою очередь, значительно повышает скорость электронного переноса при одинаковой разности потенциалов между донором и акцептором электронов [18].

Взяв за основу выше приведенные выкладки, в качестве эффективного катализатора получения пербензойной кислоты мы предложили металлокомплексное соединение азотсодержащего угля на основе кобальта (МКСАЗУ - Co) [10]. Данный катализатор относится к разработанному нами по принципу химической бионики новому классу гетерогенных катализаторов [19,20], химический состав которых следующий: $Me_1C_{26-32}H_{8-12}N_{5-8}$. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено сильное электронодонорное влияние подложки азотсодержащего угля на активный металлический компонент [10]. Следует отметить, что в жидкой фазе для реализации кинетического режима реакции, при котором реакция особенно чувствительна к химической природе поверхности катализатора, требуется интенсивное перемешивание раствора [6,9,10].

МКСАЗУ- Co наряду с повышением скорости реакции значительно увеличивает селективность процесса по пербензойной кислоте с 50 до 85 моль % при конверсии 98 моль%. Причем, как и предсказывалось, катализатор пассивен к реакции Байера-Вилигера и не способствует образованию ингибиторов цепной реакции.

II. Развитие цепного процесса с участием активных форм поверхности катализатора (передача цепи на поверхность)

Воспользуемся примером жидкофазного окисления этилбензола для иллюстрации данного подхода стимулирования цепной реакции [20]



Целевым продуктом промышленно важной реакции окисления этилбензола является гидропероксид этилбензола. Кинетический анализ механизма реакции с позиций повышения селективности реакции привел к следующему выражению [20]:

$$S_d = - \frac{d[RO_2H]/dt}{d[RH]/dt} = \frac{v - \delta^{-1}}{v + \alpha + I} \quad (II)$$

где S_d - дифференциальная селективность реакции,

v - длина цепи, равная $k_2[RH]/(k_6 v_i)^{1/2}$,

v_i - скорость генерации радикалов,

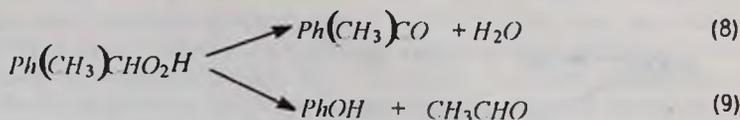
$\delta = k_3/k_4$ - доля радикалов, образующихся при распаде гидропероксида,

$$\alpha = k_7 / k_6.$$

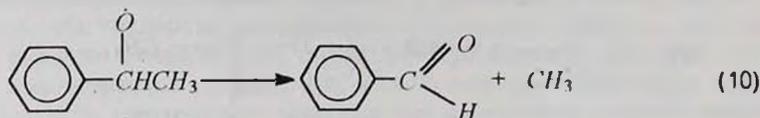
Расчеты, сделанные согласно (II), и экспериментальные результаты свидетельствуют, что при приемлемых скоростях окисления и в случае инициирования цепей извне, не затрагивая гидропероксид, максимально достигаемая селективность реакции по гидропероксиду составляет примерно 80 мол.%. Однако на практике имеется насыщенная необходимость получения более высокой селективности процесса.

Наиболее очевидный вывод, который следует из (II), заключается в возможности достижения высокой селективности реакции по гидропероксиду повышением длины цепи реакции.

При этом катализатор не должен стимулировать нецелевое расхождение гидропероксида. Особенно "губительно" для цепного процесса образование ингибитора-фенола.



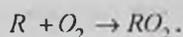
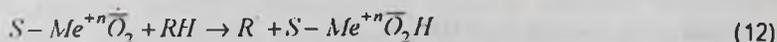
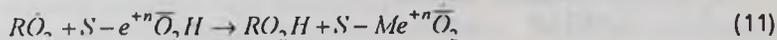
Рассмотрим еще один выигрышный аспект, связанный с повышением длины цепи реакции. При больших значениях V приемлемая скорость цепной реакции $W = v_i v$ осуществляется в случае сравнительно низкой скорости зарождения радикалов. Это имеет существенное значение, поскольку с увеличением v_i интенсифицируются стадии (3) и (7) образования алкоксильных радикалов, подверженных β -распаду [21]



Реакция (10) может в значительной степени ухудшить показатели процесса окисления, поскольку образующиеся продукты реакции являются источниками кислот (бензойной, муравьиной), стимулирующих нецелевое расхождение гидропероксида по стадиям (8), (9) и коррозию контактирующей аппаратуры.

Повышение длины цепи реакциями с помощью катализаторов является сложной, весьма нетривиальной задачей.

Наиболее реальным нам представляется поиск каталитических систем, где осуществляется передача цепи на поверхность с участием стадий:



Очевидно, что условием каталитического увеличения длины цепи реакции окисления является превышение скоростей стадий звена цепи с участием активных форм поверхности ($S-Me^{+n}\bar{O}_2$, $S-Me^{+n}\bar{O}_2H$) над скоростью лимитирующей стадии продолжения цепи (2) в отсутствие катализатора. Реализация данного условия не лишена оснований при температуре ниже $150^\circ C$, при которых, по видимому, может быть устойчивой гидропероксидная группа поверхности.

Действительно, рассматривая скорости стадий (2 и 12) можно прийти к выводу, что несколько меньшая реакционная способность ион-радикала кислорода по сравнению с пероксильным радикалом [22,23] может с лихвой перекрываться концентрационным фактором. В принципе возможно создание условия превышения в реакционной системе количества ион-радикала кислорода над пероксильным радикалом в $10^3 + 10^4$ раза.

Сравнивая скорости стадий (2 и 11), отметим, что низкие количества поверхностных гидропероксидных групп по сравнению с углеводородом (как минимум в 10^3 раза), могут быть компенсированы значительно более высокой реакционной способностью в реакции радикального отрыва атома водорода поверхностной гидропероксидной группы по сравнению с $C-H$ связью этилбензола. Так, значение константы скорости отрыва атома водорода пероксильным радикалом [24] этилбензола от $\alpha-C-H$ связи молекулы этилбензола при $90^\circ C$ примерно в 10^3 раза меньше величины константы скорости реакции третбутилпероксильного радикала с α -фенилэтилгидропероксидом и пероксидом водорода [25]. При участии в реакции поверхностной гидропероксидной группы это отношение будет значительно выше вследствие более низкого значения энергии OH -связи.

Поиск каталитических систем, удовлетворяющих выводам кинетического анализа, проводим на основе металлокомплексных соединений азотсодержащего угля. На самом деле, катализаторы этого класса могут привести к повышению селективности реакции окисления этилбензола. Электронодонорное влияние подложки на активный компонент катализатора способствует образованию комплексов кислорода [23,26]. При наличии последних, согласно вышеприведенным выкладкам, можно ожидать значительного увеличения длины цепи реакции. Пониженная кислотность ионов металлов на поверхности МКСАЗУ делает их инертными к нецелевым превращениям гидропероксида. По-видимому, по той же причине устойчивы поверхностные гидропероксидные группы, являющиеся необходимым атрибутом для передачи цепи на поверхность.

В работах [19,20] в качестве эффективных катализаторов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов был предложен ряд металлокомплексных соединений азотсодержащего угля. При этом был обнаружен значительный рост длины цепи каталитической реакции при отсутствии нецелевых превращений гидропероксида. В таблице приведены характеристики реакции окисления этилбензола в присутствии катализатора МКСАЗУ-Ni:

Кинетические параметры реакции жидкофазного окисления этилбензола в присутствии 15г/л МКСАЗУ-*Ni* и $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л азодиизобутиронитрила (АИБН). Конверсия составляет 16 мол.%. Температура 363К, $P_{O_2} = 90,7$ кПа.

Длина цепи измерялась методом ингибиторов [1].

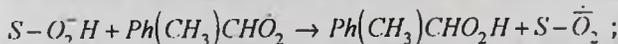
Опыт	МКСАЗУ- <i>Me</i>	$W_{O_2} \cdot 10^6$ моль/л.	<i>S</i> мол.%	<i>v</i>
1	<i>Ni</i>	2,0	96	40
2	<i>Ni</i> ^(*)	0,3	81	18
3	<i>Ni</i> ^(**)	0,2	70	12
4	АИБН	2,1	83	10

$Ni^* - P_{O_2} = 18$ кПа, $Ni^{(**)}$ - поверхность, термически обработанная в вакууме.

Обратимся к литературным данным. В ряде работ [27,28] методом ЭПР удалось зафиксировать наличие пероксильных радикалов в объеме реакционной смеси при гетерогенно-каталитическом жидкофазном окислении углеводородов. Показано, что скорость реакции в основном обусловлена гомогенной реакцией продолжения цепи с участием пероксильных радикалов (стадия 2). Иными словами, в изученных системах роль катализатора сводилась к интенсификации стадий зарождения радикалов. Напротив, при окислении алкилароматических углеводородов в присутствии МКСАЗУ методом спиновых ловушек показано, что меньшая концентрация радикалов в объеме по сравнению с их концентрацией в некаталитической реакции обеспечивает более высокую скорость превращения этилбензола [19]. Это является еще одним свидетельством увеличения длины цепи за счет передачи цепи на поверхность.

Ввиду принципиальности вывода об участии активных кислородных форм поверхности МКСАЗУ в развитии цепного процесса приведем ряд дополнительных экспериментальных свидетельств в пользу такого заключения:

а) методом стационарной фотохимии при низких температурах обнаружено образование гидропероксида в реакции пероксильного радикала с МКСАЗУ-*Mn* [29]



б) значения теплот адсорбции кислорода на поверхности МКСАЗУ [19] соответствуют теплоте образования ион-радикала кислорода;

в) методом йодометрического анализа идентифицированы гидропероксидные группы на поверхности МКСАЗУ вплоть до 10^{-2} моль/г (новые экспериментальные данные);

г) установлено уменьшение величины длины цепи и, соответственно, селективности реакции с понижением концентрации кислорода в реак-

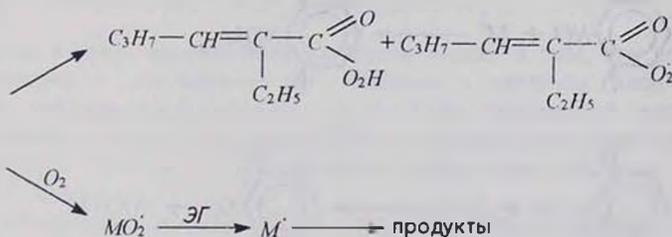
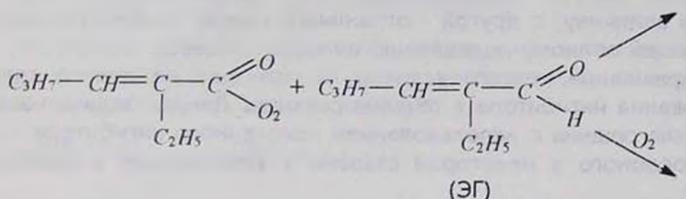
ционной среде (табл.1, опыт №2) и при термическом очищении поверхности от гидропероксидных групп (опыт №3);

д) показан отрицательный температурный коэффициент скорости окисления в присутствии ряда МКСАЗУ, связанный с "обескислороживанием" поверхности катализаторов с повышением температуры [19,20].

III. Избирательный "отрицательный" катализ многоцентровых цепных реакций

Формальная кинетика и теоретические основы избирательного ингибирования и инициирования цепных реакций изложены в наших предыдущих работах [12,13,30]. Вопреки общепринятым представлениям теории цепных реакций, показана возможность изменения относительной интенсивности цепных превращений по различным направлениям посредством генерирования или гибели определенных активных центров реакции (чаще, атомов, свободных радикалов).

Поясним суть этого явления на примере реакции окисления 2-этилгексенала, формальную схему цепных превращений которого можно представить следующим образом:



M^\cdot - полипероксидный радикал.

Цепной процесс окисления 2-этилгексенала осуществляется двумя типами радикалов - ацильных ($\text{RCO}\cdot$, $\text{RCO}_3\cdot$) и полипероксидных (M^\cdot , MO_2). Такая ситуация обусловлена наличием в молекуле 2-этилгексенала двух реакционных центров - альдегидной группы и двойной связи. Ацильные радикалы приводят к образованию целевых продуктов (2-этилгексеновая кислота и перкислота). Напротив, полипероксидные радикалы ответственны за образование побочных продуктов реакции (полипероксид, насыщенные кислоты, CO_2 и др). Для удобства изложения не будем вдаваться в подробности кинетического анализа, а выделим

лишь основные кинетические условия осуществления принципа избирательного ингибирования в реакции окисления 2-этилгексенала [12,30].

$$1. v_{MO_2} < \bar{v}_{CP},$$

$$2. a_2 > [Inh] > a_1,$$

v_{MO_2} - составляющая длины цепи [12] образования целевого продукта,

инициируемого радикалами MO_2 ,

\bar{v}_{CP} - средняя длина цепи образования целевого продукта,

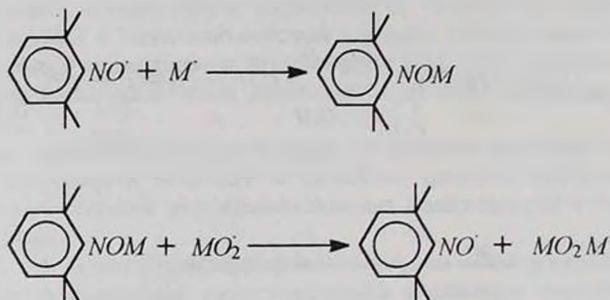
$[Inh]$ - концентрация ингибитора,

a_1, a_2 - кинетические параметры.

Принципиальным условием избирательного ингибирования является условие (1). В системах, содержащих альдегидную группу и двойную связь, условие (1) осуществляется вследствие малой интенсивности реакции превращения радикалов MO_2 в ацильные [12,30].

Второе условие относится, скорее, к реализации представленной возможности. Условие (1) очерчивает интервал действенной концентрации ингибитора: с одной стороны, концентрация ингибитора должна превышать некую необходимую для проявления ингибирующей функции величину, с другой - ограничена сверху концентрацией, соответствующей полному подавлению цепного процесса.

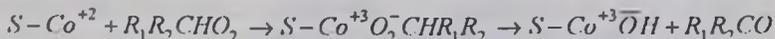
Выдерживание второго условия в практике не просто следствие расходования ингибитора в течение реакции. Данная задача на первом этапе была решена с использованием гомогенного ингибитора - танола [30], способного в некоторой степени к регенерации в реакционной системе,



Тем не менее, нам представляется привлекательным использование для избирательного ингибирования цепных реакций гетерогенных контактов - "отрицательных" катализаторов, способных многократно обрывать реакционные цепи. Здесь следует сделать существенную оговорку. Возможности выбора "отрицательных" катализаторов реакций жидкофазного окисления весьма ограничены. Экспериментальные исследования кинетическим методом ЭПР и соответствующий теоретический анализ [31] привели нас к следующему заключению: в жидкой среде, в отличие от газовой, не срабатывает механизм гетерогенной рекомбинации адсорбированных радикалов. Главная причина - "вымыва-

ние" адсорбированных радикалов в объем молекулами жидкой среды.

Гетерогенная гибель пероксильных радикалов в жидкой среде становится вероятной в результате переноса электрона от иона металла [17]



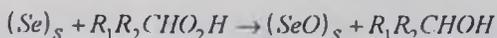
Однако при создании условий многократного обрыва цепи неизбежно приходится преодолевать проблему регенерирования (восстановления) активного компонента поверхности без образования свободных радикалов.

В настоящее время единственно известными гетерогенными ингибиторами многократного действия - "отрицательными" катализаторами в системах, не содержащих ароматических соединений, являются соединения селена (WSe_2 , $MoSe_2$ и др.) [32,33].

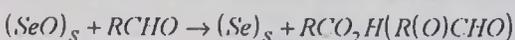
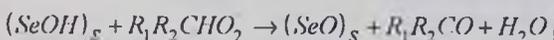
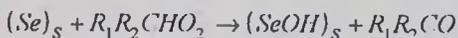
Как представляется, это связано с тремя причинами:

1. Восстановленные формы соединений селена, обладающих оптимальным значением потенциала ионизации, подвержены избирательному окислению со стороны наиболее сильного окислителя - пероксильного радикала;

2. При взаимодействии селенидов с гидропероксидом доминирует механизм безрадикального его превращения



3. Окисленная форма соединений селена имеет возможность регенерироваться - восстанавливаться по двухэлектронному механизму без образования свободных радикалов [34]:



Каталитический цикл

На наш взгляд, заслуживает внимания мысль о том, что возможно способностью к "отрицательному" катализу в какой-то степени обусловлены уникальные биохимические свойства соединений селена [35]. Тем не менее, интуитивно, представляется вероятным создание многокомпонентных систем с аналогичным принципом действия "отрицательного" катализа.

Вышеприведенные рассуждения позволили рекомендовать селенид вольфрама в качестве эффективного "отрицательного" катализатора цепной реакции окисления 2-этилгексенала. Посредством WSe_2 удалось повысить селективность реакции по 2-этилгексеновой кислоте от 45 до 72 мол.% при конверсии 46 мол.%.

Заключительные замечания

В настоящей работе не ставилась цель продемонстрировать все возможности гетерогенно-каталитического регулирования цепных реакций окисления. Тем не менее, из рассмотренных подходов можно сделать определенное заключение.

Решение задачи - достижение высоких выходов целевых продуктов

трудноуправляемых сложных свободнорадикальных цепных превращениях - во многом зависит от успешного преодоления следующих этапов:

- а) выявление кинетической значимости элементарных стадий;
- б) моделирование поверхности эффективного катализатора с точки зрения ее физико-химического участия в сложном химическом превращении.

**Օրգանական միացությունների եկզոկաֆազ օքսիդացման
շղթայական ռեակցիաների կարգավորումը եկզոերոգեն
կաթալիզատորների ներգործությամբ**

Լ. Ա. Թավադյան

Դիտարկված են եկզոերոգեն կաթալիզատորների ներգործությամբ եկզոկաֆազ օքսիդացման շղթայական ռեակցիաներում նախապակային արգասիքների բարձր ելքի հասնելու երեք մոլեկուլ:

- ա/ Շղթայի վերասերված ճյուղավորման փոփոխությունների խթանում:
- բ/ Շղթայական պրոցեսի զարգացում կաթալիզատորի մակերեսի ակտիվ ձևերի մասնակցությամբ (շղթայի փոխակցում մակերեսային վրա):
- գ/ Բազմակենտրոն շղթայական պրոցեսների ընկրողական «բացասական» կաթալիզ: Բերված են էֆեկտիվ կաթալիզատորի ակտիվ ձևերի մոդելավորման օրինակներ՝ հաշվի առնելով բարդ շղթայական փոխարկումներում կրանց ֆիզիկա-քիմիական մասնակցությունը:

**THE REGULATION OF ORGANIC COMPOUNDS LIQUID PHASE
OXIDATION REACTIONS BY AN INFLUENCE
OF HETEROGENEOUS CATALYSTS**

L.A. Tavadyan

Three approaches of achievement the high yield of special purpose products of the liquid phase oxidation chain reactions by the effect of heterogeneous catalysts are considered

- a) Selective stimulation of the chain degenerated branching stage.
- b) Development of the chain processes with the participation of catalysts surface active forms (the transfer of the chain on the surface).
- c) Selective "negative" catalysis of multlicentral chain processes.

Examples of simulation of the effective catalysts surface active forms are given with consideration of their physic-chemical participation in the complex chain conversion.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Семенов Н.Н. - Цепные реакции. Л., ОНТИ, 1934.
2. Налбандян А.Б., Варданян И.А. - Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН Арм.ССР, 1986.
3. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. - Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. - М., Наука, 1973.
4. Воеводский В.В. - ДАН СССР, 1953, т.90, №5, с.815.
5. Азатян В.В. - Усп. хим., 1985, т.54, №1, с.33.
6. Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Великян И.В. - Хим.физика, 1993, т.12, №4, с.466.
7. Гороховатский Я.Б., Корниенко Т.П., Шаля В.В. - Гетерогенно-гомогенные реакции. - Киев, Техника, 1972.
8. Лебедев Н.Н. - Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. - М., Химия, 1981.

9. *Блюмберг Э.А., Нориков Ю.Д.* - Гетерогенный катализ и ингибирование реакций жидкофазного окисления органических веществ. Итоги науки и техники. Кин. и кат. М., 1984, т.12, с.3.
10. *Тавадян Л.А.* Свободнорадикальные реакции в гетерогенном катализе и ингибировании жидкофазного окисления органических соединений. Автореферат дисс. на соиск. уч.ст.доктора хим.наук.М., 1988, 43с.
11. *Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е.* - Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск, Наука и техника, 1974.
12. *Тавадян Л.А.* - Арм.хим.ж., 1987, т.40, №2, с 81.
13. *Мартоян Г.А., Тавадян Л.А.* - Кин. и кат., 1992, т.33, №3, с.491.
14. *Tavadyan L.A., Martoyan G.A.* - Chem.Phys.Rep., 1994, v.13, p.783.
15. *Тавадян Б.А., Мартоян Г.А.* - Хим.ж.Армении, 1995, т.48, №1-3, с.3.
16. *Sheldon R.A., Kochi J.K.* - Metall-catalysed Oxidation of Organic Compounds. New York, Acad.Press, 1981.
17. *Тавадян Л.А., Мардоян В.А., Налбандян А.Б.* - Арм.хим.ж., 1986, т.39, №3, с.137.
18. *Лухтенштейн Г.И.* - Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты. М., Наука, 1979, с.216.
19. *Тавадян Л.А., Тоникян А.К.* - Арм.хим.ж., 1987, т.40, №10, с.610.
20. *Тавадян Л.А., Тоникян А.К.* - Кин. и кат., 1989, т.30, №1, с.128.
21. *Tavadyan L.A., Nalbandyan A.B., Vidoci T., Gal D.* - Oxid.Comm., 1983, №4, №1-4, p.189.
22. *Нориков Ю.Д., Салуквадзе Л.В., Розентуллер Б.В., Спиридонов К.Н.* - Кин. и кат., 1981, т.22, №1, с.252.
23. *Скибида И.Л., Сахаров А.М., Эмануэль О.Н.* - Гомогенно-каталитическое окисление органических соединений. Активация молекулярного кислорода. Итоги науки и техники. Кин. и кат., М., 1986, т.15, с.110.
24. *Эмануэль Н.М., Гал Д.* - Окисление этилбензола. М., Наука, 1984.
25. *Тавадян Л.А., Мардоян В.А., Налбандян А.Б.* - Арм.хим.ж., 1986, т.39, №3, с.137.
26. *Nishinaga A., Tomita H.* - J.Molec.Catal., 1980, v.7, №2, p.179.
27. *Гороховатский Я.Б., Евмененко Н.П., Кост В.М., Хижный В.А.* - ТЭХ, 1973, т.9, №3, с.373.
28. *Fukuzumi S., Ono J.* - J.Chem.Soc., Perkin trans. II, 1977, №6, p.784.
29. *Тавадян Л.А., Тоникян А.К.* - Кин. и кат., 1988, т.29, с.731.
30. *Тавадян Л.А., Маслов С.А., Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М.* - ЖФХ, 1977, т.51, с.1301.
31. *Тавадян Л.А., Тоникян А.К.* - Кин. и кат., 1988, т.29, №1, с.43.
32. *Смирнова А.Л., Тавадян Л.А., Блюмберг Э.А.* - Нефтехимия, 1982, т.22, №4, с.513.
33. *Тавадян Л.А., Карапетян А.П., Мадатовян В.М.* - Кин. и кат., 1987, т.28, №6, с.1307.
34. *Чижиков Д.М., Счастливый В.П.* - Селен и селениды, М., Наука, 1964.
35. *Абрамова Ж.Н., Оксенгендлер Г.И.* - Человек и противомокислительные вещества. Л., Наука, 1985, с.50.