

и реальных ЯМР ^1H спектров мономеров: индена, дициклопентадиена, α -метилстирола. Результат сравнения показал возможность использования данной программы для получения ЯМР ^1H спектров, так как положение основных пиков и их интенсивность соответствовали реальным спектрам.

ЯМР ^1H -спектры экспериментальных образцов смол и рассчитанные ЯМР ^1H спектры модельных структур представлены на рис. 1, 2. При анализе спектров следует понимать, что рассчитанный спектр является спектром модельной молекулы с постоянным значением молекулярной массы, в то время как на спектры экспериментальных образцов влияет полидисперсность полученных смол. В рассчитанных спектрах исключается также возможность искажения вследствие отсутствия низкомолекулярных примесей.

Определение соответствия или подобия экспериментальных и расчетных ЯМР ^1H спектров осуществлялось с помощью корреляционного анализа данных содержания характеристических протонов (табл. 4). Получено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных спектров образцов. Коэффициент корреляции составляет для НПС_{сф} 0,98; а для НПС_{дппф} – 0,96.

Таким образом, на примере НПС, полученных из высококипящих фракций ЖПП прямогонных бензинов, установлена возможность идентификации их структуры с помощью сочетания модельных и расчетных спектров ЯМР ^1H . Результаты данных исследований имеют практическое значение, поскольку позволят более точно прогнозировать химические свойства НПС и возможности их дальнейшей модификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 142 с.
2. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. Полимеризация высококипящих фракций пироконденсата на каталитических системах типа Циглера-Натта // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 1. – С. 127–130.
3. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Новиков С.С., Приходько С.И. Исследование взаимодействия некоторых фракций пироконденсата с каталитической системой $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 10. – С. 101–104.
4. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
5. Одабашян Г.В., Швеиц В.Ф. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1992. – 240 с.

Поступила 11.12.2006 г.

УДК 541:537.523:66.011

ОКИСЛЕНИЕ $n\text{-C}_5\text{--C}_8$ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЦИКЛОГЕКСАНА В РЕАКТОРЕ С БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ. Ч. 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, Г.С.Щеголева, Е.Е. Сироткина, А.И. Суслов*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

*Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

E-mail: ks@ipc.tsc.ru

На примере реакции окисления циклогексана предложена численная модель кинетики окисления углеводородов в реакторе с барьерным разрядом. Результаты расчетов с использованием двухмерной модели барьерного разряда показали, что энергия электронов и другие характеристики разряда в чистом кислороде и в смеси кислорода с парами циклогексана отличаются незначительно, что позволило использовать для моделирования реакции окисления циклогексана упрощенную модель однородного разряда. Результаты расчетов показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

Введение

Данное сообщение продолжает серию публикаций по результатам экспериментов с газопаровыми смесями $n\text{-C}_5\text{--C}_8$ алканов и циклогексана с кислородом в барьерном электрическом разряде (БР) в условиях эффективного вывода продуктов реакции из зоны действия разряда. В предыдущей работе [1] было показано, что в результате окисления $n\text{-C}_5\text{--C}_8$ углеводородов образуются спирты, альдегиды и ке-

тоны с тем же числом атомов углерода, что и в исходном углеводороде. Основными продуктами окисления циклогексана являются циклогексанол, циклогексанон. Окисление смесей углеводородов приводит к образованию тех же продуктов реакции, что и для индивидуальных углеводородов.

Настоящая публикация посвящена моделированию реакции окисления циклогексана в БР. Под БР понимают разряд, возникающий в газе под дей-

ствием приложенного к электродам напряжения, при этом хотя бы один из электродов должен быть покрыт слоем жидкого или твердого диэлектрика.

Современное понимание физики БР достаточно полно отражено в литературе [2]. На рис. 1 схематично изображен фрагмент разрядной ячейки с БР. При подаче переменного напряжения на электроды разрядной ячейки в газовом промежутке протекает электрический ток. Если напряжение на газовом промежутке меньше, чем напряжение зажигания разряда, то ток, протекающий через разрядную ячейку, имеет емкостной характер; если выше, то к току смещения добавляется и активный разрядный ток.

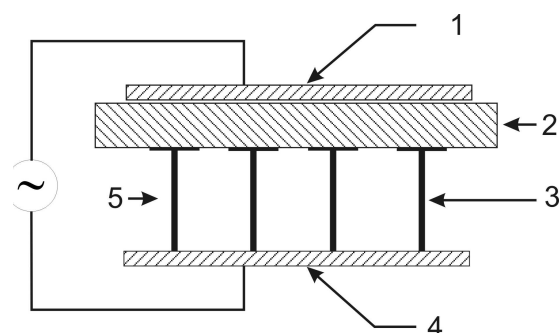


Рис. 1. Фрагмент разрядной ячейки с барьерным электрическим разрядом: 1, 4) металлические электроды; 2) диэлектрический барьер; 3) микроразряд; 5) газовый промежуток

На рис. 2 приведены осциллограммы импульса напряжения и тока разряда в плазмохимическом реакторе, в котором авторы проводили окисление циклогексана кислородом [1].

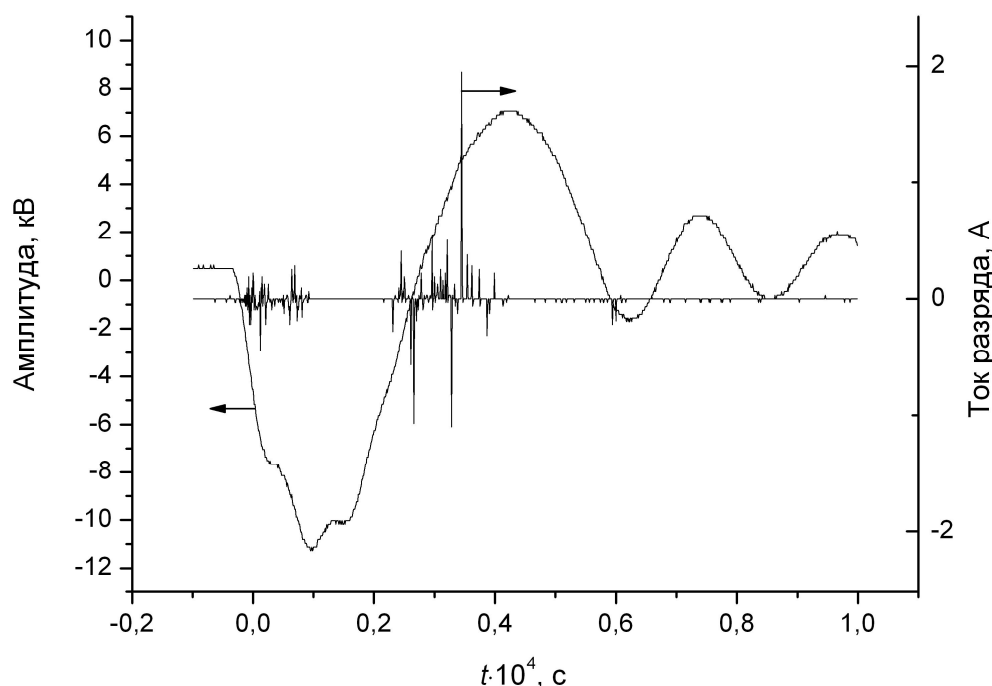


Рис. 2. Осциллограмма импульса напряжения и тока разряда

Импульсы тока (рис. 2) в БР связаны с появлением в разрядном объеме светящихся каналов — микроразрядов, распределенных по площади электродов, в которых и происходит активный перенос заряда, инициирующий протекание химических реакций.

Характерное время жизни микроразряда ~25...30 нс [2], и это затрудняет экспериментальное исследование его характеристик. По этой причине при использовании БР в качестве плазмохимического реактора для проведения химических превращений актуально математическое моделирование.

1. Моделирование микроразряда

Моделирование микроразряда проводили с использованием двухмерной модели, описываемой системой уравнений [3, 4]:

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (1)$$

$$\frac{\delta n_i}{\delta t} + \text{div}(n_i v_i) - \text{div}(D_i \cdot \text{grad} n_i) = S_i, \quad (2)$$

где φ — потенциал электрического поля, ε_0 — электрическая постоянная, ρ — полная плотность заряда, n_i — концентрация i -ых частиц, v_i и D_i — скорость дрейфа и коэффициент диффузии, S_i — сумма источников и стоков i -ых частиц.

Пространственное распределение заряда между диэлектрическими барьерами и концентрации частиц определяются путем совместного решения уравнения Пуассона (1) и уравнений непрерывности (2) для всех компонент плазмы.

Расчет электрического поля и пространственно-временных распределений частиц проводился в

аксиально-симметричной геометрии микроразряда в плоскопараллельном промежутке с двумя диэлектрическими барьерами. Принятое допущение обусловлено слабым влиянием неоднородности электрического поля в неплоском газовом промежутке с малым зазором d (много меньше диаметра цилиндрического реактора) на выход конечных продуктов, что согласуется с прямыми экспериментальными измерениями [5]. Радиальные производные всех величин на границе $r=r_{\max}$ (верхняя граница области интегрирования по радиусу) и на оси канала приравнялись к нулю. Предполагалось, что диэлектрик поглощает электроны, положительные и отрицательные ионы нейтрализуются на границах газ-диэлектрик. Поэтому соответствующие плотности токов электронов, отрицательных и положительных ионов, j_e, j_- и j_+ , интегрировались по времени для определения поверхностных зарядов $\sigma(r, t)$ и соответствующего скачка смещения $\Delta D = \sigma$ на обеих границах раздела фаз. Концентрации ионов n_{+0} и электронов n_{e0} в газовом промежутке, обусловленные естественным радиационным фоном ($n_{e0} = n_{+0} \sim 10^3 \text{ см}^{-3}$), принимались в качестве их начальных значений на оси канала, с убыванием по закону Гаусса вдоль его радиуса к периферии. В остальном, граничные и начальные условия не имели существенных отличий от аналогичных условий, принятых в [4].

Полная модель микроразряда должна также включать уравнения Больцмана для определения функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) и расчета скоростей образования частиц. Однако, в связи с высокой скоростью релаксации средней энергии электронов в смесях молекулярных газов при атмосферном давлении, оценка коэффициентов скорости реакций электронов с частицами плазмы проведена функциями, зависящими только от приведенной напряженности электрического поля E/n [2].

Численные расчеты двумерной модели микроразряда проведены с использованием неявного итерационного алгоритма с равномерной сеткой [5]. Расчеты выполнены для плазмохимического реактора, использованного ранее для окисления алканов $n\text{-C}_5\text{-C}_8$ и циклогексана. Сечения электрон-молекулярных процессов взяты из работ [6, 7].

На рис. 3 приведены результаты расчетов распределения концентрации электронов и величины приведенной напряженности электрического поля вдоль оси канала микроразряда в различные моменты времени в смеси кислорода с парами циклогексана.

Видно, что неоднородное распределение электронов вдоль оси довольно быстро (в течение $\sim 1,5 \text{ нс}$) переходит к равномерному. Распределение электрического поля в промежутке между барьерами также становится постоянным (за исключением прикатодной области). Наблюдаемая картина характерна для плазмы тлеющего разряда, и она сохраняется вплоть до исчезновения микроразряда (рис. 3, а).

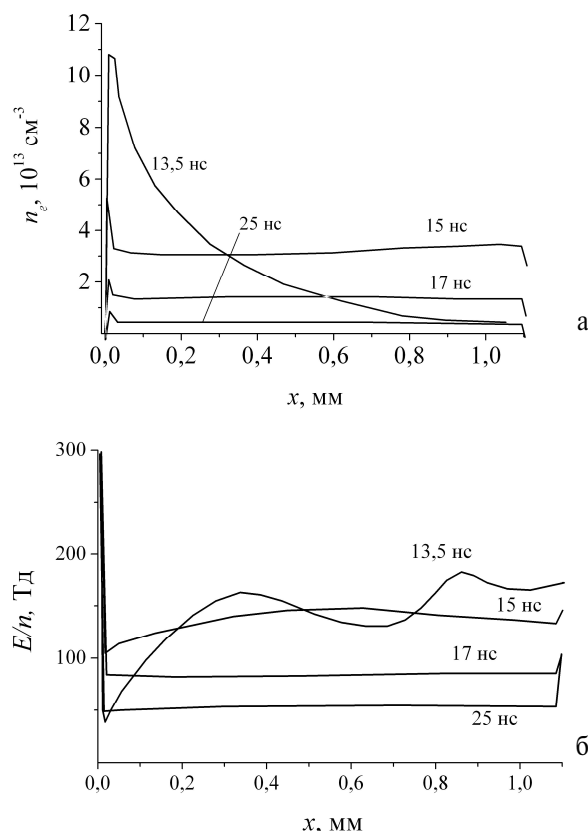


Рис. 3. Распределение: а) концентрации электронов; б) величины приведенной напряженности электрического поля вдоль оси канала микроразряда в различные моменты времени. $\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_{12}=9:1$

В целом, результаты, приведенные на рис. 3, 4, характерны для барьерного разряда в чистом кислороде [2].

Сравнение результатов расчета ФРЭЭ в чистом кислороде и в смеси паров циклогексана с кислородом (рис. 4, б) показывает, что пары циклогексана оказывают заметное влияние, в основном, на высокоэнергетическую часть ФРЭЭ. Ядро функции в области энергий $0...10 \text{ эВ}$, наиболее важной для процессов диссоциации кислорода и углеводородов, не претерпевает больших изменений.

Таким образом, добавление паров циклогексана в кислород не приводит к заметному росту потерь энергии электронов и изменению других характеристик микроразряда. Это позволяет использовать в расчетах более простые алгоритмы для определения концентрации радикалов, инициирующих процесс окисления циклогексана, и затрат энергии на их образование. Приведем два варианта таких расчетов:

1. Модель однородного разряда, согласно которой напряженность электрического поля в канале микроразряда считается постоянной. Средняя концентрация частиц, функция распределения электронов по энергиям и параметры плазмы газового разряда рассчитываются самосогласованно. Такая модель позволяет учитывать влия-

ние изменяющегося состава газовой смеси на скорость электронного возбуждения молекул в газовом разряде.

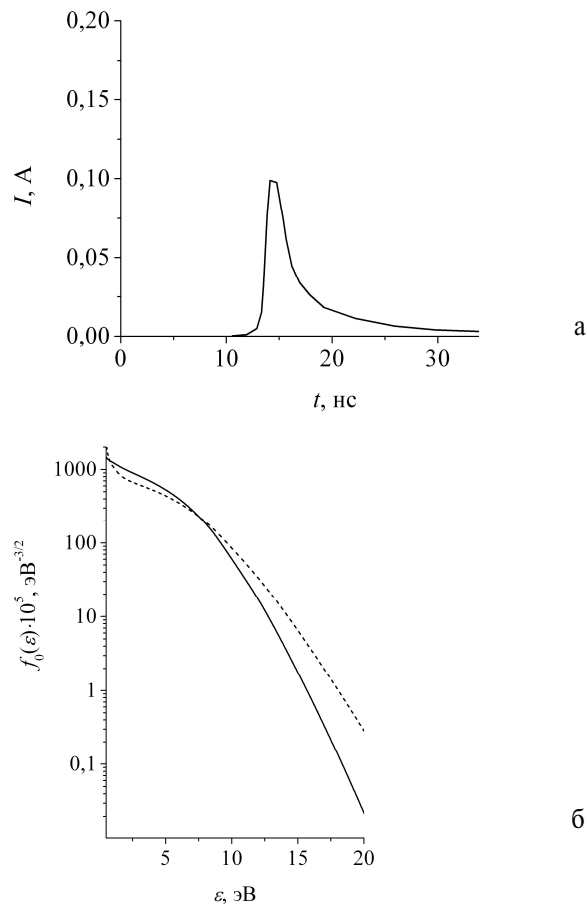


Рис. 4. Результаты расчетов: а) импульс тока микроразряда; б) ФРЭЭ в чистом кислороде (пунктир) и в смеси кислорода с парами циклогексана (сплошная линия). $O_2:C_6H_{12}=9:1$, $E/n=98,8$ Тд

2. В нашем случае, когда конверсия исходного углеводорода невелика и продукты реакции эффективно удаляются из газовой фазы, можно пренебречь изменением состава газовой смеси, существенно упростив однородную модель разряда. Тогда начальные концентрации частиц $\bar{N}_i$, необходимые для моделирования стадии химических реакций, можно рассчитать по формуле [8]:

$$\bar{N} = \eta_i \bar{W}_{ch}, \eta_i = \frac{\int_V N_i dV}{\iint j_{ch} E_{ch} dV dt}.$$

Здесь $\bar{W}_{ch}$ — величина удельной энергии, выделяемой в канале микроразряда, η_i — величина эффективности образования частиц, N_i — концентрация i -ых частиц по окончании импульса микроразряда, j_{ch} — плотность тока внутри канала, E_{ch} — величина напряженности электрического поля, V — объем канала микроразряда.

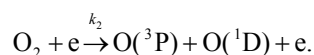
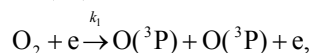
Второй вариант расчетов можно также использовать для оценки начальных концентраций атомов и радикалов, образующихся за один или серию им-

пульсов напряжения. При моделировании реакции окисления циклогексана был использован последний подход, поскольку он наиболее прост и существенно сокращает время расчетов.

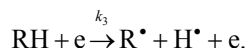
2. Моделирование реакции окисления циклогексана для одиночного импульса напряжения

При составлении возможного механизма окисления циклогексана были приняты следующие допущения: 1) окисление циклогексана рассматривается как цепная реакция, включающая в себя акты зарождения (инициирования), продолжения и обрыва цепей; 2) воздействию БР подвергаются только исходные соединения, промежуточные и конечные продукты реакции воздействию не подвергаются; 3) под действием БР подъем средней температуры газа не превышает 5°C [2]; 4) учитываются, в основном, реакции с нулевой (или почти нулевой) энергией активации.

Анализ работ, посвященных плазмохимическим методам очистки воздуха от органических загрязнителей в реакторах с БР, показывает, что основным первичным актом, инициирующим реакцию окисления, является возбуждение молекулярного кислорода электронным ударом с образованием атомарного кислорода в основном $O(^3P)$ и возбужденном $O(^1D)$ состояниях [2]:



Возбуждение молекулы углеводорода электронным ударом также имеет место и, судя по продуктам реакции, приводит, в основном, к образованию атомарного водорода и углеводородного радикала



Вклад данной реакции в процесс окисления менее значим, так как диссоциация молекулярного кислорода происходит при меньших значениях энергии электронов ~ 6 эВ [2], чем требуется для разрыва C-H- или C-C-связи молекулы углеводорода ($\sim 8...11$ эВ) [7].

Далее взаимодействие образовавшихся частиц с молекулой циклогексана протекает по радикально-цепному механизму, предложенному в [9].

Значения эффективности образования частиц η_i рассчитывали согласно [8]. Например, для $\eta_{O(^3P)}$ получено выражение

$$\eta_{O(^3P)} = (2k_1 + k_2) \frac{[O_2]}{n} / e_0 v_{дрейф} (E/n)_{эфф}, \quad (3)$$

где e_0 — элементарный заряд электрона, $v_{дрейф}$ — дрейфовая скорость электронов, n — число частиц в см^3 , $(E/n)_{эфф}$ — эффективная приведенная напряженность электрического поля.

По аналогии с (3) получаются выражения для $\eta_{O(^1D)}$, $\eta_{C_6H_{11}^\bullet}$ и $\eta_{H^\bullet}$.

При расчете $\eta_{O(^3P)}$ и $\eta_{O(^1D)}$ использовали значения $v_{дрейф.} = 1,8 \cdot 10^7$ см/с, $k_{1,2} = 3,9 \cdot 10^{-11}$ см³/с, полученные интерполяцией данных для чистого кислорода [8]. Значение k_3 в литературе не найдено, его оценку провели по формуле [10]:

$$k_3 = (2/m_e)^{1/2} \int_{\varepsilon_{пор.}}^{\infty} \varepsilon^{1/2} \sigma(\varepsilon) f_e(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4)$$

где $\sigma(\varepsilon)$ – эффективное сечение реакции, $f_e(\varepsilon)$ – ФРЭЭ, m_e – масса электрона, $\varepsilon_{пор.}$ – пороговая энергия реакции.

Считается, что вероятность диссоциации алканов из электрон-возбужденных состояний близка к единице. Поэтому при оценке величины k_3 использовали данные по сечениям возбуждения разрешенных электронных переходов в молекуле циклогексана электронным ударом [7]. Расчетное значение k_3 составило $4,6 \cdot 10^{-15}$ см³/с, ур. (4), что практически на 4 порядка ниже скоростей диссоциации кислорода электронным ударом k_1 , k_2 . Это позволяет не учитывать реакцию диссоциации циклогексана электронным ударом при составлении возможного механизма окисления.

Использованное в расчетах значение эффективной приведенной напряженности электрического поля $(E/n)_{эфф.} = 22$ Тд соответствует напряжению горения разряда и получено из вольт-кулоновской характеристики, измеренной ранее при окислении циклогексана [1].

Начальные концентрации $O(^3P)$, $O(^1D)$ и соответствующие им значения η_i приведены в табл. 1.

Таблица 1. Начальные концентрации $O(^3P)$, $O(^1D)$ и соответствующие им значения η_i ($W_{имп.} = 5 \cdot 10^{16}$ эВ/см³, $(E/n)_{эфф.} = 22$ Тд, $T = 298$ К, $[O_2] = 2,2 \cdot 10^{19}$, $[C_6H_{12}] = 2,3 \cdot 10^{18}$ см⁻³)

Частица	$\eta_i \cdot 100$, мол./эВ	Концентрация, см ⁻³
$O(^3P)$	11,8	$5,9 \cdot 10^{15}$
$O(^1D)$	2,9	$1,5 \cdot 10^{15}$

Элементарные стадии возможного механизма окисления циклогексана и соответствующие им константы скорости представлены в табл. 2.

Таблица 2. Элементарные стадии возможного механизма окисления циклогексана и соответствующие им константы скорости

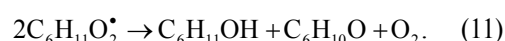
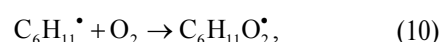
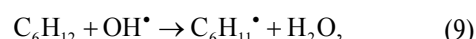
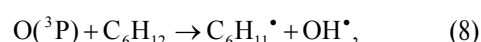
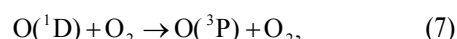
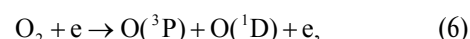
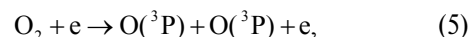
Процесс	Константа скорости, см ³ /с	Литература
$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	[1]
$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	[1]
$2O(^3P) + M \rightarrow O_2 + M$	$2,0 \cdot 10^{-14}$	[1]
$C_6H_{12} + O(^3P) \rightarrow C_6H_{11}^{\bullet} + OH^{\bullet}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	[12]
$C_6H_{12} + O(^1D) \rightarrow C_6H_{11}OH$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	Оценка по [11], [13]
$C_6H_{12} + OH^{\bullet} \rightarrow C_6H_{11}^{\bullet} + H_2O$	$3,7 \cdot 10^{-12}$	[14]
$2OH^{\bullet} + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	[11]
$C_6H_{11}^{\bullet} + O_2 \rightarrow C_6H_{11}OO^{\bullet}$	$2,7 \cdot 10^{-14}$	[15]
$2 C_6H_{11}OO^{\bullet} \rightarrow C_6H_{10}O + C_6H_{11}OH + O_2$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	[15]
$C_6H_{11}OO^{\bullet} + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}OOH + C_6H_{11}^{\bullet}$	$8,7 \cdot 10^{-20}$	[15]

Состав продуктов реакции, полученный математическим моделированием, показан в табл. 3. Удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными позволяет сделать вывод о достоверности предложенного механизма реакции.

Таблица 3. Состав продуктов окисления циклогексана

Вещество	Эксперимент [1], мас. %	Расчет, мас. %
Циклогексанол	49,4	47,1
Циклогексанон	40,8	44,5
Вода	9,5	8,4
Другие	0,2	–

Упрощенный механизм окисления циклогексана можно представить следующим набором реакций:



Реакции (5, 6) характеризуют начальные стадии инициации реакции БР.

Видно, что цепная реакция характеризуется короткой цепью – 3 звена, реакции (8–10). Обрыв цепи происходит по реакции диспропорционирования циклогексилперекисных радикалов (11) с образованием циклогексанола, циклогексанона.

Низкая температура в разрядной зоне реактора и практически «не цепной» характер реакции делают метод окисления циклогексана в реакторе с БР взрывобезопасным, что, безусловно, является преимуществом перед традиционными методами окисления, где взрывобезопасность является одной из основных проблем.

На рис. 5 показаны расчетные зависимости концентрации продуктов окисления циклогексана в БР от времени t .

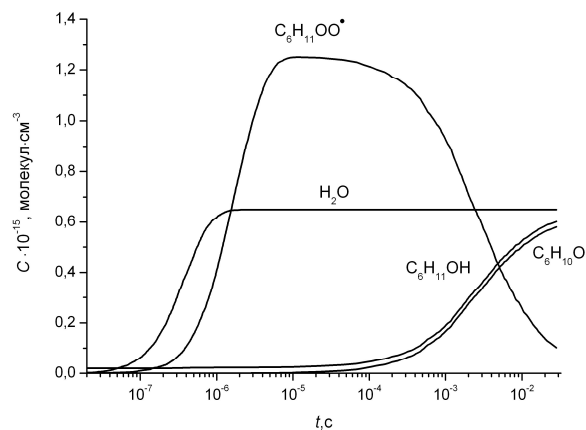
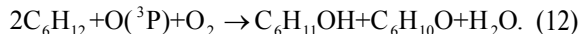


Рис. 5. Расчетные зависимости концентрации C продуктов окисления циклогексана в БР от времени t

Видно, что характерные времена образования циклогексанола и циклогексанона $\sim 10^{-2}$ с, воды $\sim 10^{-6}$ с.

Хорошее согласие между составами продуктов окисления циклогексана, полученными экспериментально и теоретически, позволяет записать брутто-уравнение этого процесса:



Поскольку при окислении углеводородов $\text{n-C}_5\text{-C}_8$ и циклогексана образуется смесь из спиртов и карбонильных соединений с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном углеводороде, а соотноше-

ние спиртов и карбонильных соединений в продуктах реакции $\sim 1:1$, аналогичные (12) брутто-уравнения можно записать и для процессов окисления углеводородов $\text{n-C}_5\text{-C}_8$.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что рассмотренный подход к моделированию реакции окисления циклогексана в БР позволяет достаточно адекватно описывать этот процесс. Результаты исследований представляют интерес при разработке процессов плазмохимической конверсии органических веществ в разрядах при атмосферном давлении, к примеру, в БР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Щеголева Г.С., Сироткина Е.Е., Суслов А.И. Окисление $\text{n-C}_5\text{-C}_8$ углеводородов и циклогексана в реакторе с барьерным разрядом. Ч. 1. Результаты экспериментальных исследований // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 6. — С. 92–96.
2. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. — М.: Изд-во МГУ, 1989. — 174 с.
3. Eliasson B., Egli W., Kogelschatz U. Modeling of dielectric barrier discharge chemistry // Pure and Appl. Chem. — 1994. — V. 66. — № 6. — P. 1279–1286.
4. Braun D., Gibalov V., Pietsch G. Two-dimensional modeling of the dielectric barrier discharge in air // Plasma Sources Sci. Technol. — 1992. — V. 1. — P. 166–174.
5. Okazaki K., Nozaki T., Uemitsu Y., Hijikata K. Direct conversion from methane to methanol by a pulsed silent discharge plasma // Proc. of 12th International Symposium on Plasma Chemistry. — Minneapolis, Minnesota, USA, 1995. — P. 581–586.
6. BOLSIG [Электрон. прогн.]. — <http://www.siglo-kinema.com/bolsig.htm>
7. Словеский Д.Н. Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. — М.: Энергоиздат, 1981. — Вып. 8. — С. 189–229.
8. McCulla W.C., Rososha L.A., Neely W.C., Clothiaux E.J., Kushner M.J., Rood M.J. Treatment of hazardous organic wastes using wet air plasma oxidation // Proc. 1st Idaho National Engineering and Environmental Laboratory Plasma Applications to Waste Treatment Workshop, Idaho Falls. — Idaho, USA, 1991. — P. 1–25.
9. Кудряшов С.В., Щеголева Г.С., Сироткина Е.Е., Рябов А.Ю. Окисление углеводородов в реакторе с барьерным разрядом // Химия высоких энергий. — 2000. — Т. 34. — № 2. — С. 145–148.
10. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. — М.: Наука, 1979. — 248 с.
11. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling [Электронный ресурс]. — <http://airsite.unc.edu/docs/specialdocs.html>
12. Herron J.T., Huie R.E. Rate Constants for the Reaction of Atomic Oxygen $\text{O}({}^3\text{P})$ with Organic Compounds in the Gas Phase // J. Phys. and Chem. Ref. Data. — 1973. — V. 2. — № 3. — P. 467–518.
13. Paraskevopoulos G., Cvetanovic R.J. Competitive Reactions of the Excited Oxygen Atoms, $\text{O}({}^1\text{D})$ // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — V. 91. — № 27. — P. 7572–7577.
14. Кондратьев В.Н. Константы скорости газозависимых реакций. — М.: Наука, 1970. — 351 с.
15. Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. — М.: Изд-во МГУ, 1962. — 302 с.
16. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. — М.: Наука, 1971. — 712 с.

Поступила 27.02.2006 г.