

УДК 541.128.2+547.024

**ИНГИБИРОВАНИЕ АВТООКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ****К. Ингольд*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1107
II. Индивидуальные реакции, происходящие в процессе автоокисления	1109
А. Иницирование	1109
Б. Продолжение цепи	1112
В. Разложение перекисей	1112
Г. Индуцированное разложение перекисей	1115
Д. Самопроизвольный обрыв цепи	1128
Е. Ингибирование, вызывающее обрыв цепи	1129
III. Прибавление антиоксидантов в процессе автоокисления	1137
IV. Синергизм и антагонизм	1140

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько лет появился ряд обзоров, касающихся автоокисления органических веществ в жидкой фазе, т. е. окисления молекулярным кислородом, не сопровождающегося воспламенением¹⁻⁵. Нормальная кривая поглощения кислорода в процессе автоокисления включает период иницирования, называемый также периодом индукции, в течение которого происходит лишь очень незначительное окисление. Затем следует быстрое увеличение скорости, обусловленное автокатализом, который вызывается промежуточными продуктами разветвления цепи, образовавшимися в течение периода индукции. Скорость окисления быстро достигает максимума, а затем медленно начинает падать. Автоокисление можно ингибировать, т. е. предотвратить или замедлить прибавлением некоторых соединений, известных как антиоксиданты, которые удлиняют период индукции или понижают максимум скорости поглощения кислорода (в период развития цепи).

Недавно появились два обзора по ингибированию автоокисления^{6, 7}, но они освещают лишь отдельные аспекты этой проблемы. Цель настоящего обзора — суммировать все методы, при помощи которых автоокисление в жидкой фазе может быть ингибировано, и обсудить механизм происходящих при этом реакций. Обзор литературы был сделан до 1960 г., однако при этом не делалось попыток перечислить тысячи соединений, приводимых в патентной литературе в качестве антиокислителей.

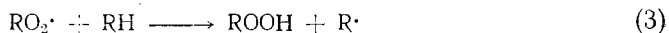
Автоокисление, о котором идет здесь речь, основано на свободно-радикальных процессах, которые описываются следующими реакциями:

* Перевод с англ. С. Л. Сосина из Chemical Reviews, **61**, 563 (1961).

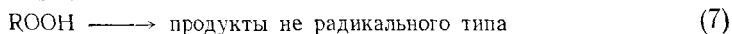
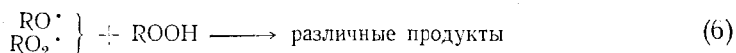
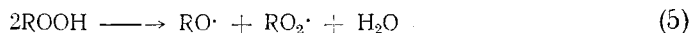
Иницирование:



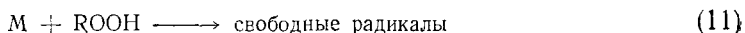
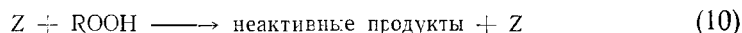
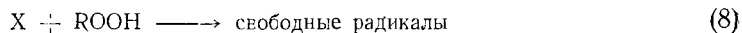
Развитие цепи:



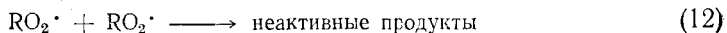
Разложение перекиси:



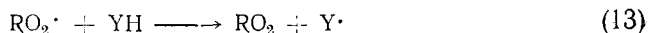
Иницированное разложение перекиси:



Столкновение перекисных радикалов:



Столкновение, приводящее к обрыву цепи:



RH представляет собой органический субстрат, RO_2^\cdot — соответствующий пероксирадикал и ROOH — гидроперекись; X, Y и Z — представляют собой три различных типа веществ, разлагающих органические перекиси; M — металл, YH — обрывающий цепь ингибитор или ингибитор свободных радикалов, а Y представляет собой стабильный, относительно нереакционноспособный радикал. Остается до сих пор дискуссионным вопрос о том, включает ли стадия окисления в приведенной выше схеме прямое дегидрирование, или она заключается в передаче электрона к окисляющему агенту с последующей передачей протона^{8,9}. Однако так как в любом случае конечный результат один и тот же, то эти соображения не отражаются на приведенных выше элементарных реакциях.

Окисление органических веществ обычно исследуют измерением скоростей поглощения газообразного кислорода, но для этого успешно применяются и другие методы, например, измерение скоростей образования гидроперекиси или кислых продуктов химическими методами, или методом ИК спектроскопии. Место окислительной атаки зависит от структуры RH. Наиболее легко удаляется водород, находящийся в α -положении к двойной связи, или к конъюгированной системе, затем в убывающем порядке следуют третичный, вторичный и первичный атомы водорода. Вторичные продукты, получаемые из первоначально образовавшейся гидроперекиси ROOH были идентифицированы для многих типов органических субстратов. Особенно полезным методом идентификации этих вторичных реакций является добавка к окисляющему субстрату небольших количеств окисленных продуктов, меченых C^{14} ^{4, 10, 11}. Подобная же техника применяется для установления

и ингибирования причин возникновения углеродистых отложений, образующихся в двигателях внутреннего сгорания^{12, 13, 14}.

Из-за исключительно большого числа реакций, которые могут участвовать и обычно участвуют как в ингибированном, так и в неингибированном окислении, кинетические данные, полученные обычным методом при установившихся условиях, не приводятся в этом обзоре. Для того, чтобы получить не слишком сложные уравнения, которые могут соответствовать скоростям и энергиям активации элементарных реакций, обычно необходимо делать далеко идущие допущения и упрощения¹⁸. Хотя абсолютные скорости и энергии активации нескольких элементарных реакций, которые встречаются при неингибированном автоокислении и были подсчитаны^{1, 2, 4, 10-23}, однако имеется очень мало данных об абсолютных, как противоположных относительным, скоростях или энергиях активации элементарных реакций ингибирования^{21, 24}. Читателю, интересующемуся специальными аспектами ингибирования, следует обратиться к оригинальным статьям, примерно в половине из которых приводятся кинетические данные, более или менее подходящие для применявшихся условий. Опубликовано также несколько более общих кинетических исследований ингибирования^{7, 21, 25-27}, но в них также имеется тенденция к чрезмерному упрощению.

Одна из других проблем, обусловленных сложностью конечной реакции,— трудность подбора подходящего метода испытаний антиокислителей в лабораторных условиях. В практическом применении многих органических веществ может потребоваться их способность противостоять окислению в мягких условиях в течение многих месяцев или лет. Поэтому необходимо исследовать антиокислители ускоренными методами, которые обычно связаны с повышением температуры и давления кислорода, или с добавкой катализатора окисления. Однако ни один из этих методов не может ускорить все индивидуальные реакции в одинаковой степени; поэтому многие из ранее предложенных методов лабораторных испытаний показали весьма плохое соответствие с результатами, получающимися в практике использования этих веществ.

Методики, разработанные в последнее время, более удобны в этом отношении, однако окончательный ответ может дать лишь испытание антиокислителя в реальных условиях эксплуатации.

Другой опасностью ускоренных испытаний является то, что окисление при очень высоких скоростях может определяться диффузией, а в этом случае природа поверхностной пленки может влиять на скорость²⁸. Однако в большинстве исследований по автоокислению, диффузия не была критическим фактором.

Так как на скорость окисления влияют изменения в скорости любой элементарной стадии процесса, то эти стадии рассматриваются ниже отдельно и подробно, причем особое внимание уделяется методам снижения итоговой скорости автоокисления.

II. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ПРОЦЕССЕ АВТООКИСЛЕНИЯ

А. Иницирование

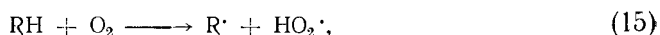
Реакция (I) представляет собой общее выражение для процесса иницирования. Эта реакция прототируется свободными радикалами [так, например, (3)]; поэтому соединения, которые могут легко распадаться на свободные радикалы (гидроперекиси, перекись бензоила, α, α' -азо-бис-изобутиронитрил и др.) прототируют автоокисление. Соединения подобного типа называются инициаторами. В отсутствие инициаторов энергия, необходимая для образования радикала R^{\cdot} может

получаться в результате действия тепла, света или ионизирующей радиации. Два последних источника энергии обычно вызывают мономолекулярное разложение субстрата, как, например, при фотоокислении альдегидов^{17, 20}:



Вредное действие света обычно устраняется простым изолированием вещества от освещения. Окисление можно замедлить также прибавлением веществ, поглощающих свет. Примером такого рода является добавка черной сажи к некоторым полимерам. С другой стороны, могут быть прибавлены ингибиторы свободных радикалов, но при этом необходимо учитывать, что некоторые из веществ такого типа промотируют фотоокисление²⁹.

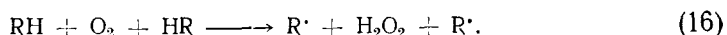
Термическое инициирование может включать реакцию



так как этот процесс требует значительно меньшей энергии (~ 30 — 45 ккал/моль²¹), чем процесс прямого термического крекинга (70 — 100 ккал/моль). Инициирование при помощи реакции (15) трудно наблюдать экспериментально вследствие более высокой эндотермичности (~ 10 ккал/моль для насыщенных углеводородов²¹) этой реакции, по сравнению с реакцией (4), которая становится поэтому основным способом инициирования, протекающим в присутствии даже ничтожных следов гидроперекиси. По мере возрастания концентрации перекиси, роль реакции (5) в инициировании увеличивается^{30, 31, 32}. Поэтому хотя скорость термического инициирования может быть измерена непосредственно³³, ее обычно легче определить путем прибавления ингибиторов свободных радикалов, которые подавляют вторичные реакции^{17–20, 34}.

Однако энергии активации, вычисляемые таким путем, имеют величину обычно^{17, 19, 20}, хотя и не всегда²¹, значительно меньшую, чем отвечающие эндотермичности реакции¹⁵. Поэтому расчет скоростей термического инициирования дает величины на несколько порядков меньше, чем экспериментальные данные, полученные при прибавлении ингибиторов¹⁹.

Это привело Денисова¹⁹ к предположению, что поскольку тримолекулярные столкновения в жидкой фазе практически столь же часты, как и бимолекулярные, инициирование может рассматриваться как тримолекулярная реакция:



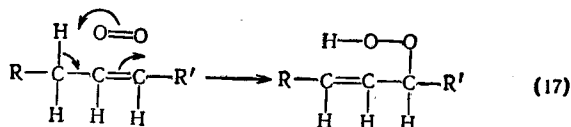
Эта реакция требует значительно меньшей энергии, чем реакция¹⁵ и поэтому может играть большую роль при окислении соединений, содержащих слабые RH -связи; так, например, если $D(R-H) = 90$ ккал/моль, $\Delta H_{15} = 43$ и $\Delta H_{16} = 36$ ккал/моль и если $D(R-H) = 80$ ккал/моль, $\Delta H_{15} = 33$ и $\Delta H_{16} = 6$ ккал/моль¹⁹. Хотя влияние пространственного фактора будет очень малым, более низкая эндотермичность дает расчетную величину скорости термического инициирования, находящуюся в хорошем соответствии с экспериментальными данными¹⁹.

Часто наблюдаемые кинетические данные говорят в пользу реакции (15); так как скорость автоокисления V органического вещества пропорциональна произведению $[RH][RO_2]$, т. е. пропорциональна произведению $[RH]$ на корень квадратный из скорости инициирования, то реакция (15) дает $V \sim [RH]^{3/2}[O_2]^{1/2}$, а реакция (16) дает $V \sim [RH]^2[O_2]^{1/2}$.

За немногими исключениями^{35, 36} наблюдалась лишь кинетика, отвечающая первому уравнению^{17, 20, 33, 37}. Еще большие возражения против реакции (16) возникают в результате прямых измерений скорости термического инициирования индена³³. Кинетика этого процесса находится в соответствии с реакцией (15), константа скорости которой может быть найдена, если принять стерический фактор 10^{-3} , число столкновений 10^{11} , а энергию активации равной эндотермичности реакции¹⁹.

Энергия связи R—H в индене будет меньше, чем в толуоле и может быть принята равной 72 ккал/моль, хотя по аналогии с циклопентадиеном³⁸ ее следовало бы оценить на 10 ккал/моль меньше. $D(H—O_2)$ составляет 47 ккал/моль и поэтому $E_{15} = \Delta H_{15} = 72 - 47 = 25$ ккал/моль. Кроме того, $K_{15} = 10^{-3} \cdot 10^{11} \exp(-25\,000/RT)$; таким образом при 50° $K_{15} = 1,2 \cdot 10^{-9}$ л·моль⁻¹сек⁻¹, что находится в хорошем соответствии с экспериментальной величиной $3,6 \cdot 10^{-11}$ мм⁻¹ час⁻¹, т. е. $1,7 \cdot 10^{-9}$ л·моль⁻¹сек⁻¹, если принять, что концентрация кислорода в растворе составляет 10% от концентрации его в газовой фазе. Отсюда следует, что, если даже $D(R—H)$ мало, то инициирование все же будет происходить преимущественно по (15). Отсюда возникает предположение, что более высокие скорости инициирования, получаемые для соединений, имеющих более сильные связи R—H^{17, 20, 34} могут быть обусловлены разложением гидроперекиси в гораздо большей степени, чем реакциями (15) или (16), хотя, если это действительно так, эти скорости не должны проявлять наблюдавшуюся зависимость от давления кислорода. В целом вопрос о термическом инициировании требует дальнейшего изучения.

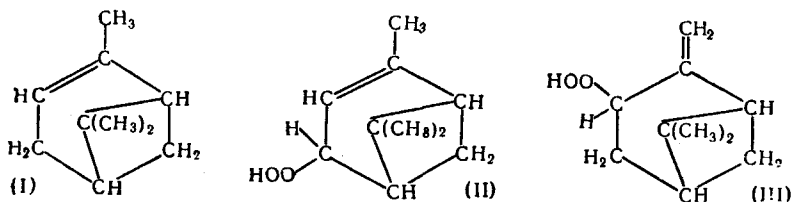
Возникло также предположение^{39, 40}, что термическое инициирование в случае ненасыщенных соединений происходит путем прямого присоединения кислорода к молекуле, без предварительного образования свободных радикалов, т. е.



Кислород может также, по-видимому, присоединяться непосредственно к двойной связи с образованием циклических перекисей^{1, 31, 41, 42}, однако более вероятно, что эти циклические перекиси являются продуктами изомеризации гидроперекисей⁴³. Тем не менее, ряд доказательств говорит в пользу предположения, что термическое инициирование окисления непалимеризующихся олефинов включает стадию образования радикалов или двух свободных радикалов³³.

Окисление, иницированное действием света, приводит, почти исключительно, к образованию гидроперекисей, в которых двойная связь подвергается миграции. Например⁴⁴, α -пинен (I) дает гидроперекись (II) при автоокислении, а при фотосенсибилизированном окислении образуется соединение (III).

Последнее, очевидно, образуется при фотоактивации по реакции (17).



В таких смесях углеводородов, как нефтяные масла, которые первоначально свободны от гидроперекисей, полезно удалять наименее устойчивые компоненты, т. е. такие, в которых имеется наиболее слабая связь С—Н. Однако, если термическое инициирование принимает хотя бы небольшую долю участия в общей скорости инициирования, то удаление наименее устойчивых компонентов может, действительно, понизить скорости окисления смеси (см. раздел II, Е).

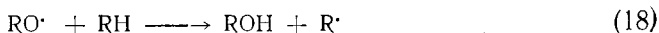
Б. Продолжение цепи

Реакция (2) протекает чрезвычайно быстро почти для всех углеводородных радикалов и поэтому только перокси радикалы играют важную роль в распространении и обрыве цепи, за исключением тех случаев, когда парциальное давление кислорода очень мало, или окислению подвергаются очень реакционноспособные органические вещества^{1, 2}.

При отсутствии сколько-нибудь серьезных пространственных затруднений, скорость реакции (3) зависит от резонансной стабилизации образующегося при этой реакции радикала^{1, 2}, т. е. зависит от силы связи углерод — водород и от доступности электронов при углерод — водородной связи, подлежащей разрыву^{45, 46, 47}.

Для любого данного вещества скорость реакции (3) может быть понижена только путем предоставления другого направления реакции перокси-радикала, в результате чего понижалась бы концентрация этого радикала в установившихся условиях. Это может быть достигнуто прибавлением более реакционноспособных соединений, таких как ингибиторы свободных радикалов.

Реакция (3), в своей основе подобна реакции отрыва атома водорода, производимой другими свободными радикалами, как например, алкоксирадикалы:



и поэтому относительная легкость окисления различных субстратов может быть приведена в соответствии с относительными скоростями реакции (18)^{48, 49}.

Пероксидные радикалы могут также отрывать атомы водорода особенно в β-положении, в результате внутримолекулярного процесса⁵⁰ и могут присоединяться к олефиновым двойным связям^{33, 37, 51-53}. По мере протекания процесса окисления пероксидные радикалы обычно имеют тенденцию реагировать в большей степени с уже окисленными продуктами, чем с молекулами, еще не подвергшимися окислению, потому что в окисленных продуктах часто содержатся более реакционноспособные связи углерод — водород¹¹.

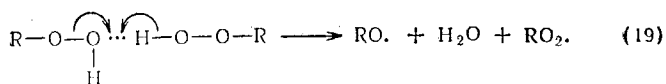
В. Разложение перекисей

Термическое разложение гидроперекисей обычно приводит к образованию свободных радикалов. Оно приводит, следовательно, к разветвлению цепи и именно этим процессом обусловлено автокаталитическое ускорение реакции, наблюдаемое во многих процессах окисления. Хотя скорость разветвления цепи пропорциональная концентрации гидроперекиси³⁴, итоговая реакция разложения очень сложна, так как при этом по крайней мере три реакции могут протекать одновременно. Кроме того, растворитель часто играет важную роль при разложении гидроперекисей⁵⁴ (см. II, Д) и по этой причине скорость разложения изменяется в процессе автоокисления по мере увеличения глубины окисления вещества⁵⁵.

При низких концентрациях гидроперекиси, начальная скорость разложения обычно имеет первый порядок по гидроперекиси, но при более высоких концентрациях имеются существенные отклонения⁵⁶, и видимая константа скорости возрастает^{57, 58}, по-видимому, вследствие возрастающей роли бимолекулярной и цепной реакций (5) и (6).

Зависимость скорости от концентрации часто может быть выражена в виде суммы скоростей первого и более высоких порядков реакции⁵⁸⁻⁶⁰, причем первый порядок обычно принимается для реакции (4) (см. также II, Д). Истинная константа скорости реакции первого порядка может быть получена экстраполяцией измеренной константы скорости до величины соответствующей нулевой концентрации гидроперекиси.

Скорость разложения гидроперекиси увеличивается в присутствии инициаторов, которые являются дополнительным источником свободных радикалов^{61, 62} и замедляется до воспроизводимой минимальной величины при прибавлении ингибиторов свободных радикалов^{21, 22, 23, 63}, включая также полициклические ароматические углеводороды⁶⁴. Для выражения реакций (4) и (5) обычно принимается минимальная скорость реакции, соответствующая полному ингибированию. В процессе автоокисления доля реакции (5), по сравнению с реакцией (4) уменьшается с возрастанием температуры и с уменьшением концентрации гидроперекиси²³, это согласуется с предположением³⁰, что в реакции (5) участвует димер гидроперекиси.



Скорость газофазного разложения многих органических веществ также понижается до некоторой минимальной величины при прибавлении газообразных ингибиторов. Недавно было показано^{65, 66}, что полностью ингибированная реакция не является обязательно молекулярным процессом, но может представлять собой остаточную цепную реакцию, в которой ингибитор как возбуждает, так и прекращает реакционные цепи. Для того, чтобы скорость полностью ингибированной реакции не зависела от ингибитора, должны быть выполнены два условия равновесия:

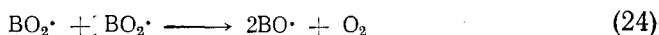
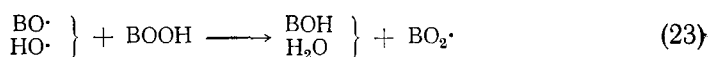


Второе равновесие было бы, по-видимому, очень мало вероятным в условиях низких температур, характерных для большинства процессов жидкофазного разложения гидроперекисей. Полностью ионный механизм с ионами вместо радикалов, в уравнении равновесия и на стадии развития цепи, также представляется маловероятным в органических растворителях. Поэтому, хотя полностью ингибированная реакция протекает с образованием свободных радикалов, она должна быть собственно молекулярным процессом — причем этот вывод соответствует тому факту, что кислород не оказывает влияния на скорость реакции⁶⁷.

Для того, чтобы ингибировать автоокисление, очевидно, желательно, чтобы начальная концентрация гидроперекиси была мала настолько, насколько это возможно и, таким образом, были бы снижены скорости реакций (4) и (5). Хотя скорость последней реакции может быть снижена путем прибавления соединений с сильными электроно-донорными и электроно-акцепторными свойствами³⁰, влияние таких добавок

на реакции (4) не исследовано, так как оно обычно маскируется общим увеличением скорости разложения гидроперекиси, обусловленным наличием индуцированного разложения^{1, 30, 68}. Например, скорость разложения трет.-бутильной гидроперекиси гораздо выше в спиртах, кетонах, простых эфирах, *o*-крезоле, анилине и ненасыщенных растворителях, чем в ароматических растворителях, циклогексане, четыреххлористом углероде, или хлороформе⁵⁴. Поэтому, за исключением, возможно, сульфоксидов (см. раздел II, Д), вероятно, невозможно понизить скорость реакции (4) путем образования комплексов гидроперекиси с аддуктами, так как реакция при этом ускоряется и направляется главным образом по новому пути. Будет ли эта новая реакция полезна или вредна, должно зависеть от того связана ли она с образованием свободных радикалов.

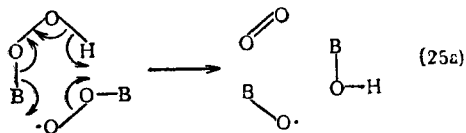
Гидроперекись трет.-бутила, растворенная в инертных растворителях, таких как хлорбензол и четыреххлористый углерод, дает количественный выход трет.-бутилового спирта и кислорода как при термическом разложении при температуре выше 100°⁵⁷, так и при фотохимическом разложении при комнатной температуре⁶⁹. В углеводородных растворителях свободные радикалы атакуют молекулы растворителя, и количество выделяющегося кислорода уменьшается⁶⁹. Для объяснения образования получающихся продуктов предложена следующая цепная реакция, где В — представляет собой трет.-бутильную группу:



Другой возможной реакцией, приводящей к более простой цепи, была бы реакция:

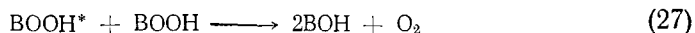


Эта реакция выглядит довольно сложной, однако возможна простая циклическая форма переходного состояния, причем движущей силой реакции является образование кислорода.



Термическое разложение при более низких температурах дает те же самые продукты, но может не включать начальную стадию разложения на свободные радикалы, так как на скорость этого разложения не оказывает влияния добавление ингибиторов свободных радикалов⁷⁰.

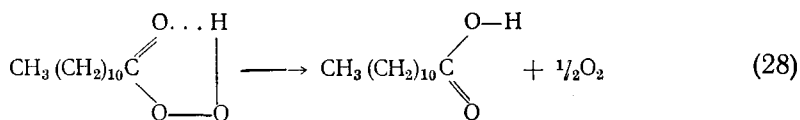
Кинетика разложения в додекане имеет первый порядок, поэтому предложен следующий не радикальный механизм реакции⁷⁰:



Переходное состояние второй реакции будет, по-видимому, подобно тому, которое изображено для реакции (25).

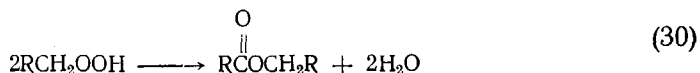
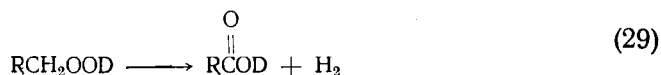
Некоторые другие гидроперекиси также могут разлагаться без образования свободных радикалов. Например, перлауриновая кислота

в некоторых растворителях разлагается на лауриновую кислоту и кислород, в результате нерадикальной реакции первого порядка, которая облегчается выгодным пространственным расположением перкарбокисильной группы ⁷¹:

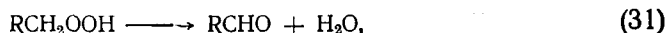


Надбензойная кислота разлагается с образованием свободных радикалов в бензольном растворе, чего не происходит в спиртовом растворе, по-видимому потому, что в спирте не образуется пятичленный цикл, связанный внутренними водородными связями ⁷².

В противоположность этому при разложении чистых первичных гидроперекисей выделяется водород, и образуются соответствующие кислоты и сложные эфиры ⁷³; при этом водород берется от перекисного атома углерода.



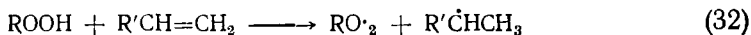
Предположенный механизм этой реакции ^{74, 75} предусматривает первоначальное образование альдегида



за которым следует конденсация альдегида со следующей молекулой гидроперекиси с образованием алкил-1-оксиалкил перекиси, которая в момент образования циклической переходной формы разлагается с образованием альдегида, кислоты и водорода (29), или сложного эфира и воды (30). Вопреки тому факту, что эта реакция, очевидно, не связана с участием свободных радикалов ⁷³⁻⁷⁵, прибавление альдегидов к углеводородам, обычно катализирует окисление последних, вероятно, потому, что любое положительное влияние приведенных выше реакций более чем уравновешивается действием свободных радикалов, образующихся при прямом окислении альдегидов. Реакция (31), по-видимому, ответственна за ингибирование окисления тетралина сильными дегидрирующими агентами ⁷⁶.

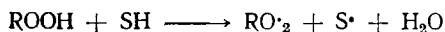
Г. Индуцированное разложение перекисей

Разложение гидроперекиси может быть ускорено многими соединениями различных типов. Ингибирование наступает в результате реакций (9) и (10) и окисление катализируется по (8) и (11). Точный механизм реакций, вызываемых многими различными типами соединений, разлагающих перекиси, и отмеченных в литературе (особенно в патентной ⁷⁷) не всегда ясен, однако изучены некоторые специфические примеры этих реакций. Реакция (8) связана с индуцированным разложением перекиси и образованием свободных радикалов, которое вызывается веществами, не содержащими тяжелых металлов. Для этой группы наиболее характерны такие вещества, как спирты ⁷⁸, кетоны и простые эфиры ⁵⁴, жирные кислоты ⁶⁸ и олефины ⁷⁹, так, например:



Наиболее удивительно, что на скорость разложения могут оказывать влияние различные типы насыщенных углеводородных растворителей²³, и даже в этих растворителях измеренная энергия активации обычно²¹⁻²³, хотя и не всегда⁶⁸ заметно, ниже величины, получаемой для соответствующих гидроперекисей в газовой фазе⁸⁰.

Было сделано предположение, что влияние насыщенных углеводородных растворителей (SH) обусловлено реакцией, подобной реакции (32)²³, т. е.



Доказательства того, что эта реакция служит основным источником свободных радикалов, весьма противоречивы. Например³⁴, при наблюдении за скоростью расходования α -нафтола как ингибитора свободных радикалов, который добавлялся в различные моменты времени при автоокислении *n*-декана, было найдено, что константа скорости для разветвленной цепи, т. е. константа скорости образования свободных радикалов из гидроперекиси составляет $1,9 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ при 130°. Зависимость этой константы от температуры дается уравнением:

$$K = 6 \cdot 10^8 \exp(-24\,800/RT) \text{ сек.}^{-1}$$

Здесь предэкспоненциальный фактор очень мал для истинно мономолекулярной реакции, а энергия активации гораздо меньше, чем энергия связи RO—OH (~ 35 ккал/моль).

Величина константы скорости при 130° равна $3 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹, была позднее получена теми же авторами при наблюдении за скоростью разложения гидроперекисей, однако энергия активации не была измерена⁶⁷. Весьма близкое соответствие между двумя величинами констант скоростей было истолковано как указание на то, что в этом случае не происходит разложение гидроперекиси на нерадикальные продукты. Если же при разложении тех же самых гидроперекисей в качестве растворителя используется хлорбензол (который рассматривается как инертный растворитель) и разложение ведется в присутствии добавленного углеводорода (R'H), то скорость разложения, измеренная по расходу α -нафтола, выражается уравнением $K_1[\text{ROOH}] + K_2[\text{R'H}][\text{ROOH}]$, в котором не содержится член, соответствующий концентрации гидроперекиси в квадрате $[\text{ROOH}]^2$ ⁸¹. Константа скорости K_1 составляет $0,28 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ при 130°; поэтому эта реакция играет гораздо меньшую роль, чем псевдомономолекулярная реакция при той же температуре. Величина K_2 увеличивается по мере уменьшения энергии связи R'—H. В противоположность предыдущему⁶⁰, проведенные при несколько более высоких температурах измерения скорости разложения гидроперекиси декана, экстраполированные к нулевой начальной концентрации (для того, чтобы исключить влияние реакций более высокого порядка), приводят к уравнению

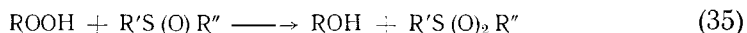
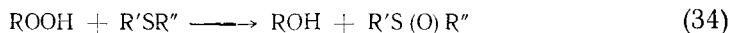
$$K = 10^{12} \exp(-31\,700/RT) \text{ сек.}^{-1}$$

с предэкспонентом, характерным для мономолекулярного разложения (т. е. к величине $K = 0,7 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ при 130°). Как предэкспоненциальный фактор, так и энергия активации, заставляют предположить в этом случае истинно мономолекулярный процесс, включающий разрыв связи RO—OH, причем обе эти величины находятся в хорошем соответствии с константами скоростей, полученными таким же путем другими исследователями в случае мономолекулярного разложения насыщенных гидроперекисей в насыщенных растворителях^{21, 22, 23}. В заключение следует сказать, что, по всей вероятности, могут протекать

обе реакции и что протекающий с низкой энергией активации псевдомолекулярный процесс будет доминировать при более низких температурах и для веществ, содержащих слабые углерод-водородные связи. Прямые, характеризующие изменение энергии активации (с температурой) должны иметь некоторый изгиб, хотя об этом и не было сообщено в литературе. Весьма вероятно также, что даже высокотемпературные константы скоростей разложения в насыщенных углеводородах складываются с участием реакции (33), за счет которой может быть отнесена разница между фактически найденной величиной энергии активации, составляющей 30—32 ккал/моль, и ожидаемой величиной 35 ккал/моль и выше.

Увеличение отношения поверхности к объему реакционного сосуда или прибавление твердых порошков может увеличивать⁸² или уменьшать⁸³ скорость окисления или не оказывать на нее никакого влияния³⁰. Увеличение скорости указывает на то, что реакция (8) протекает на поверхности, а уменьшение — на то, что поверхность промотирует или реакцию (10), или разложение радикалов.

Реакция (9) представляет собой стехиометрический процесс, как это было вначале предположено для некоторых соединений серы^{84, 85} и селеновых соединений⁸⁶, при реакциях, с которыми гидроперекиси превращаются в соответствующие спирты.



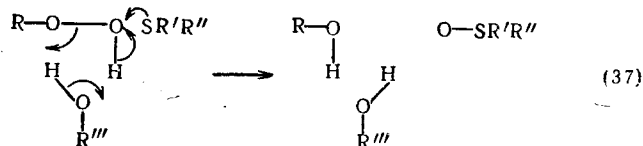
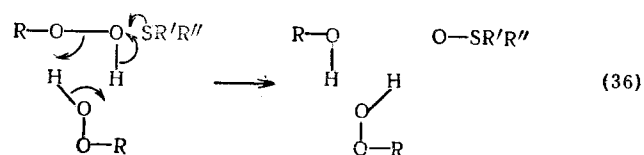
Моносulfиды, которые содержат, по крайней мере, одну алифатическую или циклоалифатическую группу, присоединенную к атому серы — более эффективны как антиокислители, чем меркаптаны или дисulfиды, в то время, как диарилsulfиды и sulfоны в качестве антиоксидантов не активны⁸⁵. К наиболее активным относятся sulfиды, содержащие одну трет.-бутильную группу, присоединенную к сере, а в качестве второй группы — изопропильную, трет.-бутильную — $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHR}$ или $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COR}$ ⁸⁷. Требования к структуре для активных дисulfидов не столь жестки⁸⁷.

Хотя многие sulfиды вполне устойчивы в отношении окисления, как sulfоксиды, так и sulfоны быстро подвергаются автоокислению; среди продуктов окисления обнаружены сильные кислоты — вероятно, sulfоновые. Это кислоты, которые всегда будут получаться при использовании sulfидов в качестве антиокислителей, способные вызывать дальнейшее разложение перекиси в результате каталитической ионной перегруппировки (50)^{88, 89}.

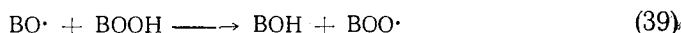
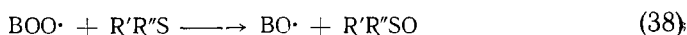
Содержащие серу соединения, присутствующие в системе, подвергаемой автоокислению, не являются инертной добавкой, так как они могут промотировать образование смолистых соединений и осадков^{84, 90–92}. Некоторые возникающие в связи с этим неудобства применения sulfидов, могут быть преодолены путем использования селенидов⁸⁵, в присутствии которых загрязняющие примеси образуются в меньшем количестве и которые разлагают перекиси более эффективно, например, дицетилселенид в десять раз более активен, чем дицетилsulfид. При реакции с гидроперекисями селениды превращаются в селеноксиды, но последние вместо того, чтобы превращаться в соединения с шестивалентным селеном, подвергаются далее разложению с образованием ~50% исходного селенида. Регенерация исходного, разлагающего перекись, соединения является, по-видимому, причиной сильного ингибирующего действия селенидов. Разложение перекисей sulfидами — процесс более сложный, чем представлено реакцией (34). Реакция насыщенных sulfидов с гидроперекисями циклогексе-

нила или трет.-бутила бимолекулярна в углеводородных растворителях и мономолекулярна в спиртовых растворителях⁹³.

Эти два механизма представлены следующим образом:

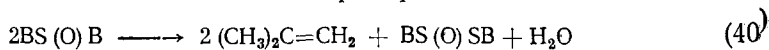


и весьма удовлетворительно объясняют, как происходит извлечение кислородного атома из середины формально линейной молекулы гидроперекиси. Хотя эта простая схема применима при различных условиях также и для вторичных гидроперекисей^{93, 94}, в случае трет.-бутильной гидроперекиси (BOOH) протекают некоторые другие реакции. Так, например, реакция с этой перекисью может проходить как двухстадийный процесс с участием в качестве окислителя комплекса гидроперекись — растворитель⁹³. Цепная реакция, которая появляется в этом процессе в присутствии кислорода, также может происходить с насыщенными сульфидами:



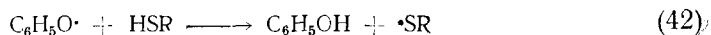
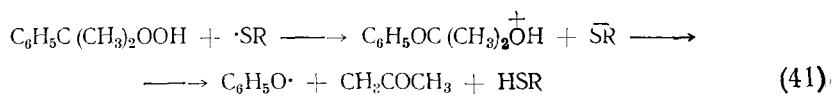
Развитие цепной реакции подавляется в ненасыщенных растворителях или в присутствии ненасыщенных сульфидов⁹⁴. Однако сульфиды, получаемые из ненасыщенных сульфидов при реакции (34), или путем их прямого автоокисления⁹⁵, могут реагировать далее с гидроперекисью и сульфидом с образованием дисульфида, воды и неидентифицированной перекиси⁹⁴. Дисульфид сам служит ингибитором образования свободных радикалов⁹⁴ и также может быть, вероятно, источником образования сильных кислот, ответственных за каталитическое разложение гидроперекисей.

Как моно-, так и дисульфиды обязаны большей частью своей антиокислительной активности по отношению к олефинам — промежуточным продуктам их окисления, т. е. сульфоксидам и тиосульфатам^{87, 96}, так как эти продукты оказывают мгновенное антиокислительное действие, в то время, как исходные соединения для проявления антиокислительных свойств должны предварительно абсорбировать небольшое количество кислорода. Сульфоксиды образуют комплексы с гидроперекисями и могут ингибировать частично окисленный субстрат, но их ингибирующая активность исчезает при одновременном прибавлении кислотных веществ, таких как стеариновая кислота⁸⁷. Активность серосодержащих соединений не может быть полностью обусловлена их действием, разрушающим перекиси, и, хотя они подавляют автоокисление, инициированное перекисями, они не ингибируют процесс, инициированный азо-бис-изобутиронитрилом⁸⁷. Из этого казалось бы, следует, что комплекс сульфоксид — гидроперекись задерживает разложение гидроперекиси на свободные радикалы. Однако активные сульфоксиды разлагаются очень легко, например:



и поэтому лучше использовать в качестве добавки исходные сульфиды, так как они служат как бы «резервуарами», поставляющими активные ингредиенты.

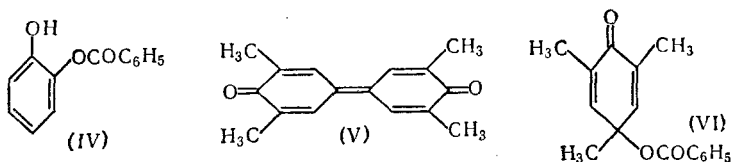
Кеннерли и Паттерсон⁹⁷ испытали множество серусодержащих соединений в качестве агентов, разлагающих перекиси в окисленных минеральных маслах и гидроперекиси кумола в минеральном масле. Реакция имеет первый порядок по перекиси, что неудивительно для окисленного масла, где продукты разложения перекисей такие, как спирты, могут действовать как доноры водорода [например, (37)], но, в свете приведенных выше результатов, это удивительно для гидроперекиси кумола. Однако вполне возможно, что в этом случае механизм реакции изменился, так как кинетика первого порядка наблюдалась при 150°, когда концентрация димера гидроперекиси должна быть малой; в то время, как бимолекулярная кинетика наблюдалась при 50°⁹³. Скорости разложения гидроперекиси кумола при 150° в л·моль⁻¹·мин⁻¹, полученные со следующими дифенилсульфидами, составили для незамещенного дисульфида 0,6; для 4-оксисульфида 6,0; для 4,4'-диоксисульфида 60 и для 4,4'-диметоксисульфида 0,00. Получение при этом с высокими выходами фенола говорит в пользу предположения о наличии процесса ионной перегруппировки, катализируемого сульфоновой кислотой [реакция (50) см. ниже]. Было сделано заключение, что сульфиды — только предшественники активных агентов разложения, но так как не существует каких-либо очевидных процессов для превращения феноло-сульфидов в сульфоновые кислоты, которые соответствовали бы приведенной выше зависимости активности от структуры, то было сделано предположение, что активной частицей служит меркапильный радикал или феноксисульфидный радикал:



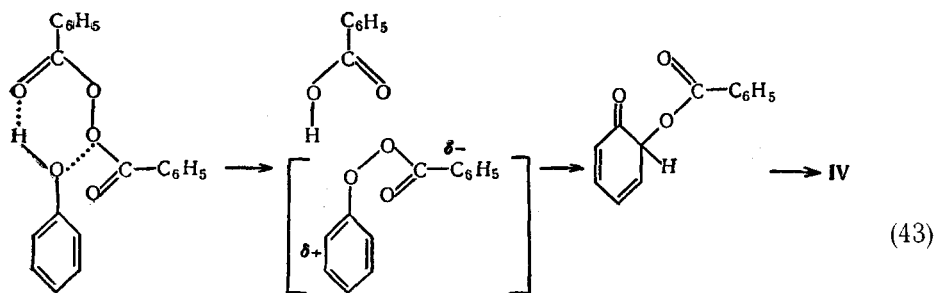
Учитывая последние работы по разложению перекисей замещенными фенолами^{96, 99}, этот механизм кажется сомнительным. Различная активность дифенилсульфидов может быть обусловлена присутствием или отсутствием фенольных групп, что становится ясно при сравнении 4,4'-тиобис-(2,6-ди-трет-бутилфенола) и 4,4'-тиобис-(2,6-диметилфенола) как веществ, вызывающих разложение перекисей. Скорости реакций в присутствии этих двух сульфидов должны были бы быть близкими, если бы при этом шла реакция (34) или процесс передачи электрона, но они были бы весьма различны, если бы в реакции участвовала фенольная группа, так как в первом случае она должна быть очень неактивной из-за больших пространственных затруднений^{63, 99}. Высокий выход фенола может быть, вероятно, обусловлен реакцией кумилового спирта, катализируемой в присутствии кислоты, как ожидаемого начального продукта распада с непрореагировавшей гидроперекисью¹⁰⁰. Следует отметить в заключение, что серусодержащие антиокислители реагируют с гидроперекисью по молекулярному механизму при низких температурах и, по-видимому, по ионному механизму при высоких температурах. При этом сами антиокислители окисляются до кислот, которые служат промоторами конкурирующей реакции каталитического разложения гидроперекисей.

Разложение перекиси бензоила в инертных растворителях протекает первоначально за счет мономолекулярной реакции разрыва связи O—O; образовавшийся бензоатный радикал может реагировать с растворителем или вызывать цепной распад перекиси. Так как эта перекись очень быстро исчезает, будучи растворенной в жидком феноле, то пер-

воначально принималось, что при этом протекает цепная реакция^{101, 102}, хотя было сделано также предположение, что при этом может происходить быстрая нерадикальная реакция между перекисью и фенолом¹⁰³. Во многих случаях были идентифицированы продукты реакции¹⁰⁴. Фенолы со свободными орто-положениями дают главным образом монобензоаты пирокатехина (IV), 2,6-диметилфенол дает 3,3,3-тетраметилдифенохинон (V) и 2,4,6-триметилфенол дает 4-бензоилоксо(бензоат)-2,4,6-триметилциклогекса-2,5-диенон (VI):

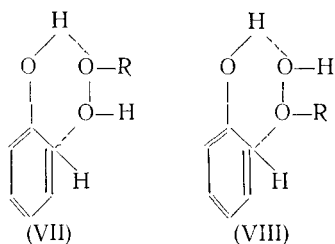


В каждом случае большая часть оставшейся перекиси бензоила, не присоединившейся к ароматическому ядру,— выделяется в виде бензойной кислоты. Аналогичные продукты были получены также с перекисью ацетила¹⁰⁵. Образование этих продуктов было объяснено¹⁰⁴ как результат радикальной рекомбинации и диспропорционирования, происходящих, возможно, в то время, когда радикалы еще находятся в «клетке» молекул растворителя^{106, 107}. Однако недавно был предложен⁹⁹ подтвержденный экспериментами⁹⁸ с меченым O¹⁸ более простой «четырёхцентровый» механизм, который не включает реакции свободных радикалов:



Реакция не ускоряется ни при кислотном, ни при щелочном катализе, однако на ее скорость заметно влияет растворитель, причем реакция протекает медленно в среде с сильными водородными связями. Она ускоряется в присутствии электроно-донорных групп в феноле, и, хотя здесь и не выполняется простое гамметовское соотношение $\rho\sigma$ ¹⁰⁸, реакция замедляется при введении в орто-положение молекул растворителя замещающих групп большого объема⁹⁹. Измерение скорости реакции в дейтерированных фенолах дает соотношение $K_H/K_D = 1,32 \pm \pm 0,03$ в различных системах⁹⁹.

Гораздо меньшее внимание привлекали молекулярные реакции фенолов с гидроперекисями. При исследовании образования и распада гидроперекисей активными частицами обычно были перокси-радикалы^{109–111}, причем единственным исключением было краткое сообщение о скорости реакции трет.-бутильной гидроперекиси с метоксифенолом⁹⁹. Однако нет оснований сомневаться, что здесь обычно действует механизм, подобный реакции (43). Фенолы со свободными орто-положениями могут давать либо пирокатехин (VII), либо простой моноэфир пирокатехин (VIII):

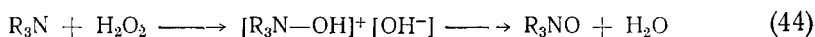


В любом случае будет происходить реакция с новыми количествами гидроперекиси, так как активность промежуточного продукта будет возрастать в результате присоединения электроно-донорных OH и OR групп к исходному фенолу. Таким образом, каждая молекула фенола может разлагать две или более молекул гидроперекиси.

Были широко исследованы продукты и кинетика реакции перекиси бензоила с первичными, вторичными и третичными аминами¹¹⁰. Вначале перекись бензоила подвергается нуклеофильной атаке аминами с образованием ионной пары, последующие реакции которой значительно усложняются и могут привести к образованию свободных радикалов. В случае вторичных алифатических аминов образующиеся ионы передают протон с образованием бензойной кислоты и стабильного, N,N-диалкил-О-бензоилоксиамины⁹⁸, но в случае вторичных ариламинов или алкиламинов последнее соединение перегруппировывается далее с образованием оксисбензанилида⁹⁸. Такого же типа реакции протекают, по-видимому, с первичными аминами с образованием сложной смеси продуктов¹¹². Ни первичные, ни вторичные ариламины не проявляют изотопного эффекта дейтерия, и только очень небольшой процент радикалов образуется из ионной пары^{110, 113}. Значительная часть продуктов, имеющих строение ионной пары, полученных из третичных аминов, разлагается с возникновением свободных радикалов, хотя может идти конкурирующее образование четвертичных аминов¹¹⁴ или енаминов¹¹⁵.

Реакции гидроперекисей с аминами, по аналогии, также, вероятно, протекают через начальную стадию полярной (ионной) реакции, продукты которой подвергаются перегруппировке с образованием или устойчивых продуктов (9), или свободных радикалов (8). Таким образом, N,N-диметиланилин действует иногда как слабый катализатор^{116, 117}, а иногда как слабый ингибитор реакций автоокисления углеводородов¹¹⁸; это приводит к предположению, что этот амин при реакции с гидроперекисью может давать или свободные радикалы, или устойчивые продукты, так же как это происходит при реакции с перекисью бензоила¹¹⁴. Ароматические первичные и вторичные амины, которые служат ингибиторами свободных радикалов, по-видимому, разлагают гидроперекиси без образования свободных радикалов¹¹⁹ (см. раздел IV). Имеются лишь спорные доказательства того, происходит ли при реакциях большинства алкиламинов образование свободных радикалов. Полиэтилен и полипропилен полиамины должны давать радикалы при реакции с третичными гидроперекисями (гидроперекись кумола), так как эта реакция инициирует эмульсионную полимеризацию стирола¹²⁰, но они не могут давать радикалы со вторичными гидроперекисями (см. раздел IV). Первичные, вторичные и третичные амины не инициируют полимеризации стирола при реакции с третичными гидроперекисями¹²⁰. Вместо этого гидроперекиси превращаются с высоким выходом в соответствующие карбинолы, причем скорость реакции уменьшается в следующем порядке: трет.-амины > вторичные амины > первичные амины^{121, 122}. При этом, весь кислород, содержащийся в гидроперекиси, превращается в воду. Однако окиси аминов не были идентифицированы, что удивительно, так как обычным

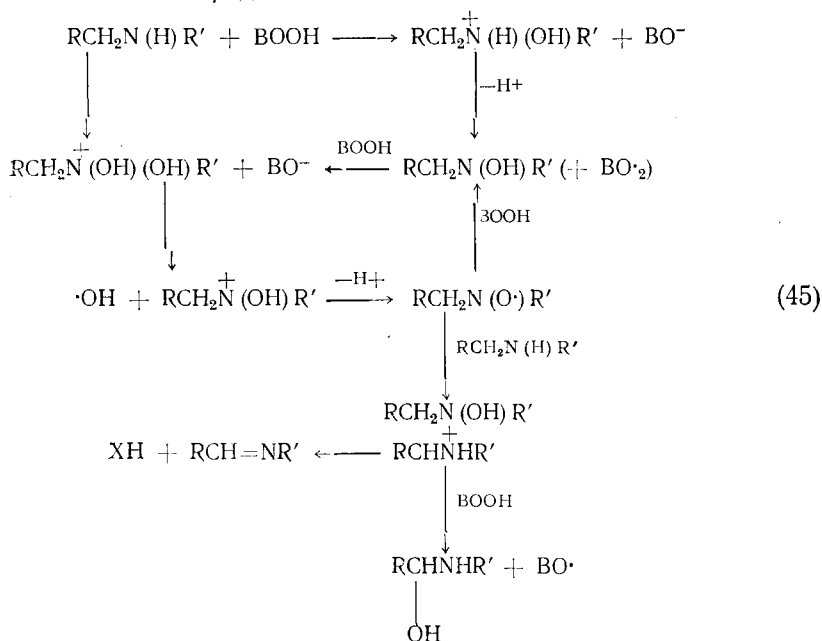
методом получения окисей аминов служит их реакция с перекисью водорода:



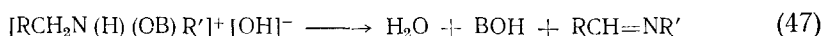
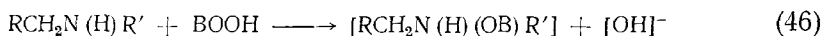
Тем не менее, отсутствие окисей аминов в продуктах реакции может быть обусловлено дальнейшей реакцией их с гидроперекисями, так как, по крайней мере, одна окись амина проявила себя более активным агентом, разлагающим перекись, по сравнению с исходным амином. Так, относительная эффективность ингибирования автоокисления бензина термического крекинга при помощи N,N' -дифенильных производных p -фенилендиамина, p -хинондиимина и N,N' -диоксида p -хинондиимина составила 1,0 : 0,79 : 0,91 соответственно¹⁸⁴. Первое соединение действует, по-видимому, как ингибитор, обрывающий цепь¹¹⁰, и в меньшей степени как агент, разлагающий перекиси, в противоположность двум следующим соединениям.

Разложение гидроперекиси трет.-бутила (ВООН) триоксизетиленамином¹²¹, 4-метил-2-пентиламином¹²² или три- n -пропиламином¹²² приводит к образованию с выходом свыше 80% трет.-бутилового спирта, но не ацетона. Можно было бы предположить, что трет.-бутоксильный радикал ($BO\cdot$) не образуется, так как он легко перегруппировывается в ацетон и метильный радикал. Однако значительные количества ацетона образуются при реакции с трет.-октиламином, не имеющим α -водородных атомов и реагирующим медленнее других аминов¹²². Это заставляет предположить, что трет.-бутоксильные радикалы $BO\cdot$ образуются во всех случаях, но если в амине содержатся α -водородные атомы, то этот радикал, отрывая их, быстро превращается в трет.-бутиловый спирт. Эта точка зрения подтверждается тем, что разложение гидроперекиси, индуцированное аминами, содержащими α -водородные атомы, ингибируется кислородом и агентами, ингибирующими образование свободных радикалов. Тем не менее, идентификация 2,6-ди-трет.-бутил-4-трет.-бутилперокси-4-метилциклогексадиенона в продуктах реакции, ингибированной 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенолом, подтверждает участие в этой реакции также и трет.-бутилпероксирадикала¹²² [см. (67a)].

Радикалы типа $R(R')NO$ были также идентифицированы методом ЭПР¹²². Предложенный механизм реакции¹²² допускает образование как ионных, так и свободнорадикальных промежуточных частиц; так, для вторичных аминов предложена схема:

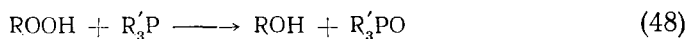


кетимин ($\text{RCH}=\text{NR}'$) подвергается ряду дальнейших превращений¹²². В качестве конкурирующих с приведенным могут протекать также другие процессы, не включающие образование свободных радикалов:

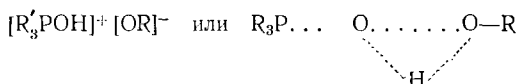


Вероятно, гидроперекись может кроме того прямо реагировать с аминами, содержащими α -водородные атомы, через стадию переходного состояния (в циклической форме), с последующим образованием кетимина, спирта и воды. Имея в виду, что некоторые свободные радикалы должны вовлекаться в реакцию, удивительно, что алкиламины лишь изредка проявляют каталитическое действие при автоокислении¹¹⁶. Однако в ряде примеров, отмеченных в литературе, указывается, что эти амины или неактивны¹²³, или представляют собой слабые ингибиторы^{117, 124}. Весьма возможно, что их ингибирующая активность обусловлена тем обстоятельством, что преимущественно протекают реакции разложения перекисей, которые не приводят к образованию свободных радикалов [так, например, (52)] и компенсируют каталитический эффект тех реакций разложения, которые связаны с образованием свободных радикалов. Легкая передача α -водородных атомов к свободным радикалам может также служить слагаемым в ингибирующем эффекте аминов, однако эта передача приводит также к появлению процессов передачи цепи, причем участвующие в этих процессах новые частицы — переносчики цепи ускоряют процесс окисления¹¹⁶.

Реакции гидроперекисей с тризамещенными фосфинами¹²⁵ и триалкилфосфитами¹²⁶ служат другими примерами реакции (9), при этом образуются окиси фосфинов и триалкилфосфатов и соответствующий спирт.



Для этих реакций могут быть предложены два различных переходных состояния¹²⁷:

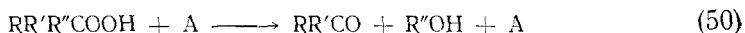


Циклическое переходное состояние того же типа, как для реакции сульфида с гидроперекисью, можно представить также для образования продуктов этой реакции. Триалкилфосфиты разлагаются также в результате прямой реакции с перокси-радикалами с образованием фосфитов и алкоксирадикалов¹²⁶. Такая же реакция, вероятно, происходит с тризамещенными фосфинами.

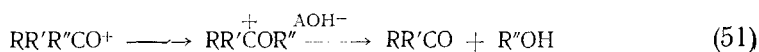
В заключение следует отметить, что реакция (9) является, по-видимому, общей для многих соединений, содержащих элементы V и VI групп Периодической системы, однако необходима дальнейшая работа для уточнения деталей механизма реакции, которые изменяются не только от одного элемента к другому, но зависят также и от температуры и типа ингибирующего соединения, т. е. от заместителей, связанных с реакционноспособным элементом. Хотя реакция не является каталитической, стехиометрическое соотношение реагентов, в отношении гидроперекиси, часто превышает единицу; кроме того, продукты реакции могут способствовать конкурирующей реакции каталитического разложения гидроперекиси. Многие соединения, отмеченные в литературе как агенты, вызывающие разложение перекисей, или

ингибиторы в патентной литературе⁷⁷ содержат два или более из этих реакционноспособных элементов. В то время как большинство этих соединений, несомненно, действует как агенты, вызывающие разложение перекисей, другая значительная часть является активной также в качестве ингибиторов коррозии и как детергенты¹² — см ниже.

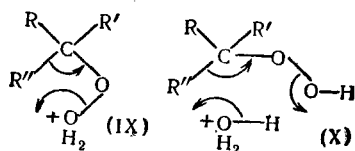
Реакция (10) представляет собой наиболее разумный механизм разложения перекиси в целях ингибирования окисления. Наиболее хорошо известным примером этого механизма служит ионная перегруппировка этого типа, катализируемая сильными кислотами Льюиса (например, хлорное железо в бензоле⁸⁹):



Мигрирующая группа (R'') будет арильной или аллильной, но не алкильной или водородной. Среди замещенных арилов мигрируют группы с наибольшим электроно-донорным эффектом¹²⁸. Эта реакция первоначально формулировалась как цепная реакция, включающая перегруппировку алкоксикатиона⁸⁹, т. е.



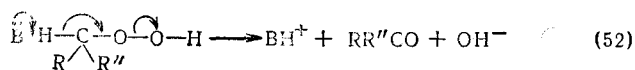
Однако отсутствие обмена между 1-фенилэтилгидроперекисью и H_2O^{18} в кислом растворе свидетельствует о том, что стабильный алкоксикатион при этом не образуется¹²⁹. Реакция может протекать через стадию образования переходного четырехчленного циклического соединения (IX) в отсутствие воды или через шестичленное кольцо (X) в присутствии воды¹³⁰.



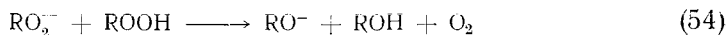
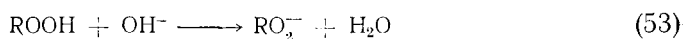
Хотя кислоты могут замедлить окисление, они часто ведут окисление в направлении образования нежелательных продуктов, таких как смолы⁸⁴, осадки^{91, 92}, соединения, вызывающие коррозию¹⁴, и темно-окрашенные продукты. По этой причине смазочные масла и крекированные дистиллаты перед использованием часто обрабатывают щелочью^{91, 131, 132} и сохраняют подщелоченными путем прибавления сильно щелочных добавок в течение всего времени до их полного использования^{133–136}.

Скорость окисления смазочных масел¹³⁷, кумола^{138, 139, 140}, тетралина^{76, 139}, альдегидов и кетонов¹⁴¹ возрастает при повышенной щелочности. Однако в этих условиях осадки и окрашенные продукты или вообще не образуются¹³⁷, или селективно окисляются¹⁴². Вещества, вызывающие коррозию, нейтрализуются щелочью с образованием продуктов, обладающих высокой моющей способностью (детергенты)^{133, 135, 142}. Увеличение скорости окисления этих субстратов в присутствии оснований, вероятно, обусловлено каталитическим разложением гидроперекисей с образованием свободных радикалов. Эта реакция может включать образование комплекса между щелочной солью гидроперекиси ($ROOM$) и второй молекулой гидроперекиси, причем этот комплекс реагирует с RH , давая начало цепной реакции¹⁴⁰. Предположено также, что $ROOM$ образует комплекс с RH , который перегруппировывается в кислородсодержащие продукты без образования свободных радикалов¹³⁹.

Процессы окисления парафина¹⁴³, диэтиленгликоля¹⁴⁴ и катализируемое кобальтом окисление 1-децена¹⁴⁵ ингибируются основаниями; по-видимому, в этих случаях каталитическое разложение гидроперекиси не приводит к образованию свободных радикалов. При этом вторичные гидроперекиси, по-видимому, в большей степени теряют водород, присоединенный к углеродному атому, чем тот, который связан с кислородом, причем образуются главным образом спирты и кетоны^{128, 146}. Первичные гидроперекиси дают спирты и, вероятно, альдегиды⁷³, по-видимому, по тому же самому механизму:

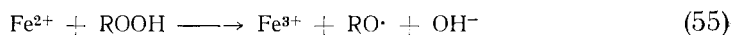


Третичные гидроперекиси разлагаются сначала на пероксианион, при последующих реакциях которого образуются соответствующий спирт и кислород^{128, 147}:



Переходное состояние в реакции (54), видимо, то же, что и (25а).

Реакция (11) представляет собой индуцированное разложение гидроперекисей тяжелыми металлами. Хотя эта реакция очень хорошо изучена, итоговый эффект автоокисления в присутствии металлов представляется весьма сложным. Ионы многих тяжелых металлов, особенно обладающих двумя и более валентными состояниями и соответствующими окислительно-восстановительными потенциалами (например, железо, кобальт, медь, марганец и т. д.), могут реагировать с гидроперекисями с образованием свободных радикалов^{1, 148, 149}. Ионы металлов могут действовать либо как восстановители:



либо как окислители:



Некоторые металлы (например, кобальт и марганец) могут действовать и как окислители и как восстановители, поэтому они катализируют разложение перекисей. Для этих металлов реакция (56) может определять скорость процесса, так как найдено, что эти металлы находятся в течение реакции главным образом в их максимально окисленном состоянии¹⁴⁹. При каталитическом окислении в присутствии Mn и Co часто наблюдается индукционный период, который может быть устранен добавкой гидроперекиси¹⁴⁸. Наличие индукционного периода обусловлено образованием промежуточного комплекса катализатор—гидроперекись, который далее разлагается с образованием ионов металлов, в их каталитически активном, высоковалентном состоянии^{148, 150, 151}. Какие либо ионы, оставшиеся после начальной стадии окисления в состоянии более низкой валентности,—действуют как ингибиторы, по-видимому, вследствие реакций обрыва цепи^{148, 150}. В противоположность этим результатам хлорное железо ингибирует окисление кумола и тетралина в ароматических растворителях¹⁵². Степень же ингибирования в этом случае увеличивается при первоначальном прибавлении гидроперекисей, по-видимому, потому, что они способны окислять соединения двухвалентного железа до трехвалентного. Хлор-

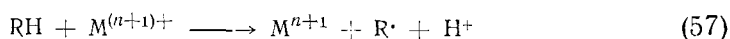
ное железо действует как инициатор в полярных растворителях¹⁵². Изменение характера действия хлорного железа в различных растворителях может быть обусловлено различными причинами; различием в реакциях хлорного железа в мономерной и димерной формах¹⁵², образованием ионов трехвалентного железа в полярных растворителях, изменением способности различных растворителей к образованию координационных комплексов с хлорным железом^{148, 153}, или сдвигом равновесия при образовании комплекса радикал — ион металла¹⁵⁴.

Было показано, что комплексы ионов металлов и гидроперекисей являются активными каталитическими агентами, реагирующими с новыми количествами гидроперекисей^{155, 156}; это вполне понятно, если принять во внимание сильный каталитический эффект некоторых хелатных соединений металлов при разложении гидроперекисей¹⁵⁷, окислении олефинов^{148, 153} и окислении алкилбензолов¹⁵⁸. Анионы, соединенные с металлами, могут влиять на их каталитическую активность или путем изменения их восстановительного потенциала, или путем «блокирования» — образования комплекса катализатор — гидроперекись, причем влияние данного аниона будет зависеть как от него самого, так и от металла, с которым связан этот анион¹⁴⁸. Координационные соединения растворителей с металлом также могут влиять на каталитическую активность^{148, 153}.

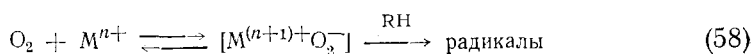
Обычно тяжелые металлы действуют как мощные ускорители процессов автоокисления органических соединений^{1, 149}. Каталитический эффект металлических поверхностей пропорционален их поверхности¹⁴⁵ и поэтому, за исключением коллоидально-диспергированных катализаторов, заметная активность проявляется лишь постольку, поскольку металл переходит в раствор^{159, 160}. Скорость растворения металла может быть понижена прибавлением «ингибиторов коррозии» или «пассиваторов металлов», которые в результате хемосорбции образуют прочную пленку на поверхности металла^{12, 14, 161}. Кроме того, продукты окисления некорродирующих субстратов также могут покрывать лаковой пленкой поверхности металлов¹⁶². Прибавление ингибиторов коррозии к смазочным маслам становится особенно важным, если в масле содержатся также «детергенты» и «диспергаторы», которые прибавляются для предотвращения образования твердых осадков, так как в присутствии этих добавок поверхность металла остается чистой и способной противостоять действию корродирующих агентов⁷⁷. Собственно говоря, термин «детергент» является ошибочным, так как большинство промышленных детергентов предотвращает образование осадков и смол в гораздо большей степени, чем пептизируют нерастворимые добавки¹⁶³. Образование защитных пленок на поверхности металлов также способствует уменьшению механического износа и истирания поверхностей, находящихся под большими нагрузками¹⁶⁴.

Растворение металлов органическими кислотами в углеводородных средах зависит от наличия кислорода, перокси-радикалов или перекисей^{84, 165}. Поэтому наиболее эффективными типами ингибиторов коррозии служили соединения, содержащие серу и фосфор (такие, как тиофосфаты и продукты конденсации пентасернистого фосфора с ненасыщенными углеводородами^{12, 14, 161, 166}), которые могут не только образовывать защитную пленку, но также и разлагать перекиси в субстрате. Некоторые ингибиторы свободных радикалов, такие как N,N'-дифенил-*p*-фенилендиамин также очень эффективны для подобных реакций¹⁶⁷.

Хотя реакции (55) и (56), по-видимому, ответственны за каталитическое окисление в присутствии ионов металлов, однако в некоторых случаях может происходить и прямое иницирование ионами металлов, т. е. ^{148, 168, 169}.

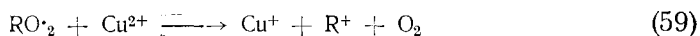


или ^{153, 170}:



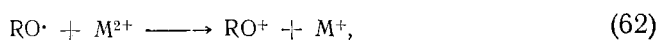
особенно при температурах ниже 100° ¹⁵⁸. Так, было сделано допущение, что инициирование автоокисления даже очищенных природных жиров может быть обусловлено следами металлов, действующими каталитически по реакции (58)¹⁵³. Обычно каталитическое действие солей металлов достигает постоянной величины при очень низких концентрациях катализатора. Это может быть обусловлено либо обрывом цепи при действии катализатора^{148, 150, 171, 172}, либо достижением концентрации гидроперекиси, характерной для установившегося состояния процесса, которое достигается, когда реакции (3) и (11) протекают с той же самой скоростью¹⁷³. В этих условиях не происходит никакого разветвления цепи, так как каждая реакция разложения ROOH приводит к образованию только одной новой молекулы ROOH. После начала окисления металл может полностью выпасть из раствора, причем это не оказывает влияния на последующую скорость окисления¹⁷⁴.

Стеарат меди ингибирует окисление тетралина, катализируемое стеаратом железа, и окисление нормальных парафинов¹⁷¹, катализируемое стеаратом кобальта, причем скорость окисления падает до величины, получаемой при прямой реакции катализируемой стеаратом меди. Хотя обрыв цепи катализатором может происходить в результате таких реакций^{51, 147, 175} как:



в последних работах предполагается, что свободные радикалы не являются полностью свободными в присутствии солей меди^{154, 176–178}. Образование комплекса радикал—ион меди приводит, по-видимому, к уменьшению реакционной способности радикала. Ингибирование окисления в присутствии железа и кобальта, вероятно, обусловлено существованием более устойчивого комплекса радикал—ион металла, когда металлом является медь, чем в случае двух других металлов.

Образование комплексов радикал—ион металла, так же, как и возможности обрыва при реакциях (59), (60) и (61) следует отнести за счет тех немногих случаев, когда окисление органических веществ ингибируется тяжелыми металлами. Так, скорость окисления толуола понижается в присутствии нафтената меди¹⁷⁹, окисление *p*-ксилола замедляется нафтенатами урана, ванадия и меди^{180, 181}, в то время, как относительно солей марганца известно, что они как катализируют¹⁸¹, так и ингибируют¹⁸⁰ окисление последнего соединения. Комплексы радикал—ион металла, вероятно, особенно важны в случае ароматических субстратов, где свободные радикалы уже в значительной мере связаны в виде комплексов с ароматическими молекулами^{182, 183}, причем имеется предположение, что эти комплексы стабилизируются далее ионами металлов¹⁵⁴. Другая реакция обрыва, также могущая играть важную роль в случае ароматических субстратов, это реакция



вслед за которой следует перегруппировка алкоксикатиона в соединение, действующее как ингибитор фенольного типа (51). Другие примеры ингибирования ионами металлов связаны со стеаратом кобальта, замедляющим окисление *n*-гептилальдегида¹⁷¹ солей меди,

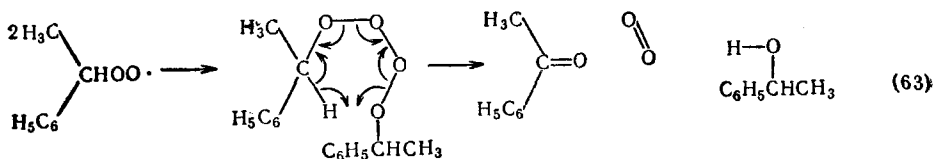
ингибирующих окисление очищенного газаolina¹⁸⁴ и жирных кислот соевого масла¹⁸⁵. Стеарат меди действует на *n*-декан¹⁸⁶ и нафтенат меди на *p*-ксилол¹⁸¹ как катализатор при низких концентрациях и как ингибитор — при высоких.

Высказано предположение, что это изменение характера действия от каталитического до ингибирующего происходит потому, что при высоких концентрациях деструкция свободных радикалов по реакциям (59) — (62) становится достаточно заметной, чтобы понизить их концентрацию в условиях установившегося состояния и, таким образом, понизить скорость их атаки на субстрат.

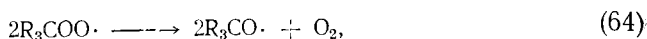
Обычно ускоряющее влияние металлов на окисление органических соединений может быть легко преодолено прибавлением хелатных (комплексобразующих) агентов, таких как этилендиаминтетрауксусная кислота или *N,N'*-дисалицилиден-1,2-пропандиамин^{120, 146, 184, 187} или, если присутствует металлическая поверхность, прибавлением пассиваторов металлов, как описано выше. Антиокислительная активность таких соединений проявляется, естественно, только в присутствии металлов. Эффективность комплексобразующих агентов обусловлена их пространственным влиянием, предотвращающим образование комплексов ион — металл — гидроперекись, а также изменением восстановительного потенциала иона, что также приводит к подавлению реакций (55) или (56)¹⁴⁸. Изменение последнего свойства может способствовать увеличению каталитической активности металла¹⁴⁸, даже если комплексобразующий агент может действовать как ингибитор в отсутствие металла¹⁸⁸. Кроме того, хелатные соединения металлов могут сами подвергнуться прямому окислению, даже если комплексобразующий агент неакционноспособен в отсутствие металла¹⁸⁹. Одной из интересных особенностей смазочных масел, в противоположность чистым углеводородам, является то обстоятельство, что они могут обычно «воспринимать» некоторое критическое количество металлического катализатора без заметного влияния на скорость их окисления¹⁹⁰, однако природа деактиватора, который в них содержится, не была установлена.

Д. Самопроизвольный обрыв цепи

Первичные и вторичные перокси-радикалы обрывают реакцию цепь путем образования циклического соединения в переходном состоянии¹⁹¹:

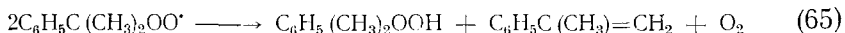


Третичные перокси-радикалы образуют реакцию цепь слабо, так как они не имеют атома водорода при α -углеродном атоме. Обычно считается^{57, 69, 192–194}, что эти радикалы взаимодействуют друг с другом с образованием алкоксирадикалов:

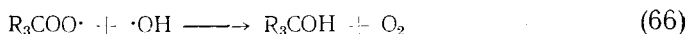


которые могут димеризоваться, особенно находясь еще в «клетке растворителя», диспропорционировать с передачей алкильной группы¹⁹⁵, разлагаться или отрывать водород от субстрата. В последних двух случаях не происходит обрыва цепи. При автоокислении кумола смесью

обычного кислорода и $O^{18}O^{18}$ было показано, что кислород, выделяющийся в этой реакции, происходит из обоих типов кумильных пероксид-радикалов, так как в нем содержится $O^{16}O^{18}$ ¹⁹⁴. Поэтому представляется мало вероятным, что перекисные радикалы диспропорционируют с потерей кислорода ¹⁹⁶ по реакции:



и предложенное циклическое переходное состояние для этой реакции ¹³⁰ (подобное тому, которое предложено для реакции (63), но включающее разрыв C—O-связи вместо связи O—O) не может быть правильным, так как при этом весь выделившийся кислород происходил бы из однотипных перекисных радикалов, т. е. должен был бы иметь состав $O^{16}O^{16}$ и $O^{18}O^{18}$. Было также предположено, что трет.-перекисные радикалы могут реагировать с гидроксильными радикалами с обрывом цепи ^{69, 197}:

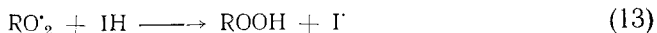


Абсолютные скорости самообрыва цепей многими перекисными радикалами были определены фотохимическими методами, включая метод вращающегося сектора ^{1, 17, 20}.

Поскольку вторичные (и первичные) перекисные радикалы обрывают реакционные цепи быстрее, чем третичные, то можно понизить скорость окисления соединения, образующего в процессе окисления третичные радикалы, путем прибавления соединения, образующего первичные и вторичные, даже если прибавленное соединение может быть более реакционноспособным в чистом состоянии ^{46, 198}. Например, скорость окисления кумола понижается при прибавлении небольших количеств более реакционноспособного углеводорода — тетралина ⁴⁶. Эта добавка приводит к тому, что среди перекисных радикалов, возникающих на стадии распространения цепи, значительную долю занимают вторичные радикалы. Эти радикалы обрывают цепь быстрее, чем кумильные перекисные радикалы, и поэтому понижают концентрацию радикалов в установившемся состоянии и снижают скорость окисления. Смеси чистых соединений могут, конечно, окисляться также и с более высокими скоростями, чем сумма отдельных скоростей, как например, бензальдегид и деканаль ²⁰, метиллинолеат и диметилбутадиен ¹⁹⁹.

Е. Ингибирование, вызывающее обрыв цепи

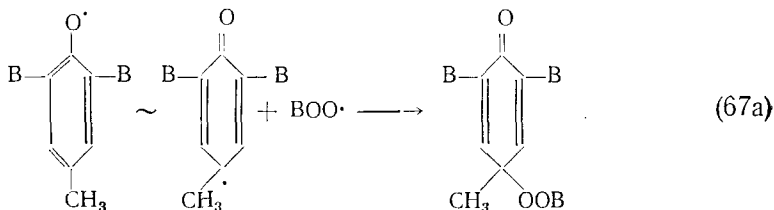
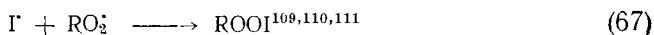
Стадия обрыва цепи, в результате которой ингибиторы свободных радикалов понижают скорость окисления органических соединений, обычно рассматривалась как реакция, связанная с отрывом водорода:



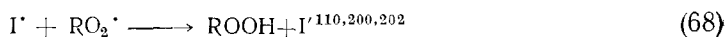
Эта реакция первоначально была предложена для фенольных ингибиторов ²⁰⁰, но вскоре была распространена также на замещенные анилины.

Свободный радикал $I\cdot$ обычно стабилизируется посредством резонанса и поэтому он недостаточно реакционноспособен, чтобы начать новую цепь окисления ²⁰⁰, особенно если фенольные или амино-группы окружены заместителями большого объема ^{116, 201}. Этот радикал может прекратить свое существование в результате реакции с другим свободным радикалом. Проведенный многими исследователями анализ

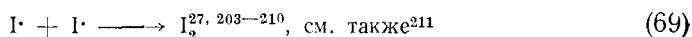
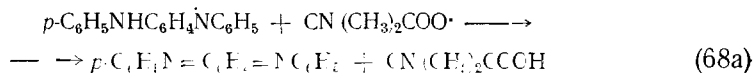
устойчивых продуктов взаимодействия перокси-радикалов и ингибиторов в различных условиях показал, что итоговая реакция может быть результатом протекания нескольких реакций по различным путям. Анализ продуктов был наиболее успешным в случае фенольных ингибиторов; из аминов был подробно исследован только один¹¹⁰. Было установлено протекание следующей радикальной реакции:



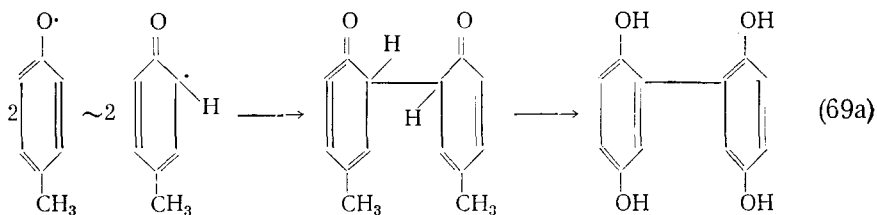
где В — представляет собой трет.-бутильную группу.



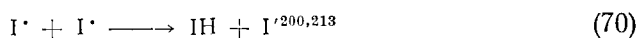
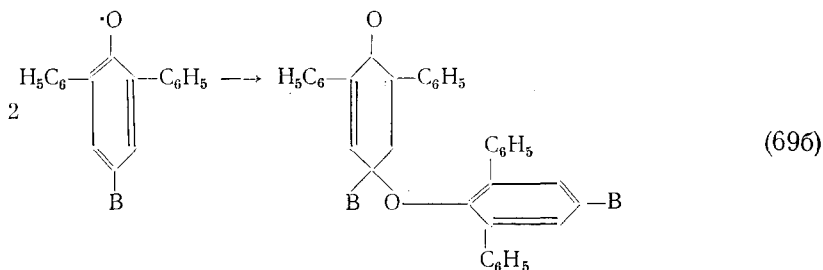
например, ¹¹⁰



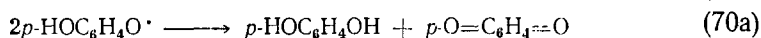
Например ²⁰⁸:



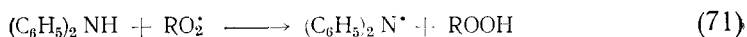
Подобные же продукты реакции были идентифицированы при реакции алкилфенолов с гидроксильными радикалами²¹². Хотя продукты димеризации этого типа будут подвергаться дальнейшим реакциям с перекисными радикалами, другие реакции димеризации могут привести к неактивным продуктам, т. е.²¹⁰:



Например ²⁰⁰:

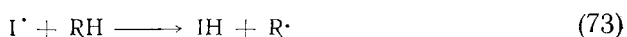


2,6-Диалкил-4-метилфенолы при некоторых условиях окисления образуют димеры соответствующих оксибензильных радикалов. Ранее предполагалось, что оксибензильные радикалы получаются в начальной стадии, т. е. по реакции (13)^{109, 203, 205, 208}, но затем было показано, что эти радикалы — вторичные продукты, возникающие при изомеризации первоначально образовавшихся фенокси-радикалов²⁰⁴. В настоящее время, действительно, имеется много данных, полученных методом ЭПР, подтверждающих, что фенокси-радикалы — начальные продукты окисления алкилфенолов^{214–218}. Эти радикалы могут быть вполне устойчивыми или могут подвергаться быстрым вторичным реакциям. Первый, умеренно устойчивый радикал, который может быть обнаружен методом ЭПР, в процессе автоокисления ингибированного первичными и вторичными ароматическими аминами, представляет собой производное окиси азота²¹⁹. Такие радикалы (которые образуются также в процессе индуцированного разложения гидроперекисей при действии алкиламинов¹²²) образуются, очевидно, в результате реакции чрезвычайно реакционного арилазотного радикала со вторым перекисным радикалом:

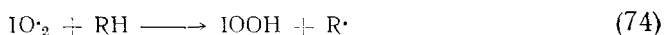


Радикал окиси дифениламина сам является ингибитором, способным обрывать половину того числа цепей, которое обрывает дифениламин. Никаких устойчивых радикалов не было обнаружено методом ЭПР в процессе ингибирования третичными аминами²¹⁹.

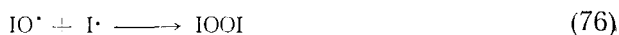
Для многих ингибиторов, особенно таких, в которых активные центры не защищены заместителями большого объема, радикал I^\bullet может инициировать новую цепь при реакции с субстратом^{27, 116, 201}:



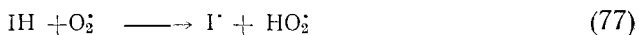
или



Радикал I^\bullet может также реагировать с гидроперекисями²²⁰, присоединяться к двойным связям²²¹ и присоединять кислород^{209, 213, 222}:



Скорости процессов не ингибированного окисления не зависят от давления кислорода, за исключением очень малых давлений¹. В противоположность этому, скорости ингибированного окисления, или индукционные периоды этих процессов зависят от давления кислорода^{7, 21, 97}, поэтому вполне вероятно что наибольшая часть молекул ингибитора реагирует непосредственно с кислородом^{97, 223}:



В некоторых условиях из ингибитора образуется гидроперекись^{224–226}, однако в других может произойти глубокая перегруппировка²²⁷. Окисление обычно понижает эффективность ингибитора, хотя в некоторых случаях продукты окисления могут быть более эффективны, чем исходное соединение, что приводит в итоге к увеличению антиокислительного эффекта по мере окисления ингибитора¹¹⁷. В некоторых субстратах хорошие во всех других отношениях ингибиторы, могут вызывать образование осадков^{91, 92}. Реакции фенолов и ароматических аминов с гидроперекисями были рассмотрены ранее.

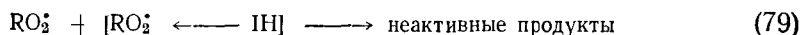
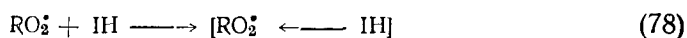
Относительные скорости реакций (3, 13 и 73 или 74) часто использовались для того, чтобы классифицировать ингибиторы по различным группам. Обычно ингибитор рассматривается как «сильный», если реакция (13) протекает значительно быстрее, чем (3); наиболее сильный из возможных ингибиторов будет тот, который удаляет все пероксид-радикалы прежде, чем они прореагируют с субстратом. «Эффективным» ингибитором будет такой, при котором реакции (73) и (74) будут очень медленны, в то время, как с неэффективным ингибитором эти реакции могут играть важную роль на стадии распространения цепи. Поэтому ингибиторы могут быть разделены на четыре группы, в соответствии с тем, сильные они или слабые и эффективные или неэффективные — согласно измерениям скоростей элементарных реакций, в которых они участвуют. Классификация ингибиторов по этому методу, особенно на сильные и слабые произведена многими исследователями^{25, 116, 118, 200, 201, 228}, однако необходимо помнить, что вследствие большого разнообразия других реакций, в которые могут вовлекаться ингибитор и его свободные радикалы, — эта классификация применима в каждом отдельном случае только к специфическим условиям реакции, при которых изучается активность ингибитора. Вследствие разнообразия реакций, величины относительных скоростей, приводимые в литературе, могут быть ошибочными, так как на этих величинах могут отражаться изменения в скоростях других реакций, отличных от тех, для которых были получены эти величины. Большое практическое значение имеет прямое качественное сравнение эффективностей ингибиторов путем измерения индукционных периодов при поглощении кислорода, образование гидроперекисей и т. д.^{123, 223, 229–241}.

На основании этих двух методов испытаний, могут быть сделаны некоторые общие заключения, относящиеся к влиянию строения на эффективность ингибитора. Обычно эффективность ингибитора данного типа возрастает при увеличении электронной плотности на реакционном центре. Таким образом, эффективность возрастает при уменьшении окислительно-восстановительного потенциала ингибитора или при уменьшении энергии связи $I-H$ ²⁰⁰. Однако при слишком низком окислительно-восстановительном потенциале происходит уменьшение эффективности, так как при этом ингибитор становится чувствительным к прямому окислению^{200, 234}. Увеличение степени пространственной защиты реакционного центра может или увеличивать²²³, или уменьшать²²⁸ эффективность, в зависимости от типа ингибитора.

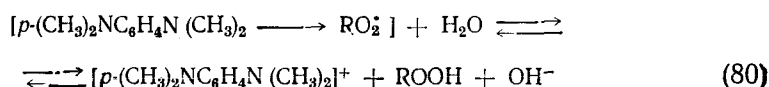
При отсутствии других конкурирующих реакций, в которых участвует ингибитор, за реакцией (13) следуют реакции (67), (68), (69) или (70), это наводит на мысль, что каждая молекула ингибитора будет реагировать с двумя перекисными радикалами. Исследование стехиометрии расхода ингибитора подтверждает это заключение^{110, 200, 242}. В результате этих реакций сам ингибитор подвергается окислению, причем на первой стадии образуется свободный радикал I , превращающийся затем в выделенные конечные продукты. Однако из этого не следует, что стадия, определяющая скорость реакции, включает отрыв водорода. Действительно имеются некоторые, вполне убедительные, вытекающие из экспериментов с дейтерированными ингибиторами, доказательства того, что стадия отрыва водорода не определяет скорость реакции.

Бузер и Хаммонд^{110, 118, 243} предложили альтернативный механизм ингибирования, основываясь на наблюдении, что N -метиланилин- $N-D$, и дифениламин- $N-D$, проявляют одинаковое ингибирующее действие, при окислении кумола и тетралина, иницированного α, α' -азобисизобутиронитрилом в хлорбензольном растворе, по сравнению с соответствующими недеитерированными аминами. Предложенный ими механизм включает обратимое образование комплекса перекисный ради-

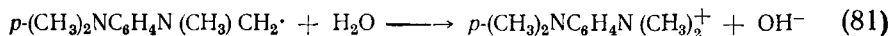
кал — ингибитор, вслед за чем следует очень быстрая реакция комплекса со вторым перекисным радикалом.



Реакция (78) написана как обратимая, в соответствии с кинетическими данными (ср. отрыв водорода от первичных ариламинов радикалами α, α -дифенил- β -нитрилгидразила²⁴⁴). После этого было показано (путем прибавления гидроперекиси в начале реакции), что эти кинетические данные не являются результатом обратимого отрыва водорода, т. е. обратимой реакции (13)¹⁵². Этот механизм был распространен на фенольные ингибиторы, а также применялся для объяснения ингибирования окисления тетралина N, N', N' -тетраметил- p -фенилендиамином. Было принято, что образование катиона Вурстера с этим ингибитором в присутствии воды обусловлено гидролизом комплекса²⁴³



Так как атом водорода α -углеродного атома аминов легко отрывается свободными радикалами, образующимися при разложении перекисей алкилов^{245, 246} и гидроперекисей^{122, 154} в жидкой фазе, или при окислении в газовой фазе²⁴⁷, то, по-видимому, для объяснения ингибирования аминами нет необходимости допускать образование комплекса, т. е. ингибирование может быть обусловлено образованием радикала $p\cdot(CH_3)_2NC_6H_4N(CH_3)CH_2^{\cdot}$, который может реагировать с водой, давая наблюдавшийся катион:



Отсутствие изотопного эффекта дейтерия в процессе ингибирования N, N' -дифенил- p -фенилендиамином приводит к предположению²²³, что ингибирование ароматическими аминами (но не фенолами) обусловлено реакцией передачи электрона



Механизм Бузера и Хаммонда, получил некоторое подтверждение для ингибитора N -фенил- α -нафтиламина в октадецене, в результате измерения концентрации радикалов методом ЭПР²⁴⁸, хотя для фенольных ингибиторов этим методом не было обнаружено никаких радикалов. Результаты, полученные в этой работе, могут, однако, быть использованы при помощи реакции (13) и допущения взаимодействия радикалов ингибитора с некоторыми продуктами окисления, например гидроперекисями²²⁰, концентрация которых достигает высоких значений к концу периода ингибирования²⁴⁸.

Энергия активации для реакции дифенилэтил перокси-радикалов с 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенолом близка к нулю²⁴⁹ (см., однако,²⁴) это заставляет предполагать²⁴⁹, что отсутствие изотопного эффекта не устраняет реакцию (13) в качестве стадии, определяющей скорость окисления. Хотя этот аргумент может быть принят для этого сильного ингибитора, он не может быть применим для слабых ингибиторов, обязанных своей низкой эффективностью увеличению энергии активации реакции (13). Поэтому возможность наблюдать изотопные эффекты более вероятна в случае слабых, чем в случае сильных ингибиторов. Иссле-

дование влияния дейтерирования на эффективность ингибирования углеводородных масел многими, пространственно незатрудненными, очень слабыми ингибиторами, такими как фенол, *о*-крезол и дифениламин, показало наличие небольшого изотопного эффекта, который уменьшается с увеличением эффективности ингибитора¹¹⁷. Было указано¹¹⁷, что не может быть сделано определенного заключения относительно механизма, вследствие большого числа реакций, отличных от реакции (13), которые также могут участвовать в изотопном эффекте; это относится, прежде всего, к реакциям с гидроперекисью⁹⁹.

Многие из таких вторичных реакций могут быть подавлены, если реакционные центры ингибитора пространственно защищены; кроме того, одновременно могут быть улучшены возможности наблюдения изотопного эффекта²⁵⁰. Например, 4-замещенные 2,6-ди-трет.-бутилфенолы реагируют очень медленно с перекисью бензоила⁹⁹ и с гидроперекисями⁶³ и не подвергаются реакциям передачи цепи²⁰¹. По этим причинам ряд 4-замещенных 2,6-ди-трет.-бутилфенолов сравнивали в качестве ингибиторов автоокисления белого минерального масла при 160°⁶³. Относительные периоды индукции *t* (которые находятся в соответствии с относительными скоростями реакций ингибирования), связывались с константами σ для заместителя в положении 4 при помощи уравнения Гаммета¹⁰⁸:

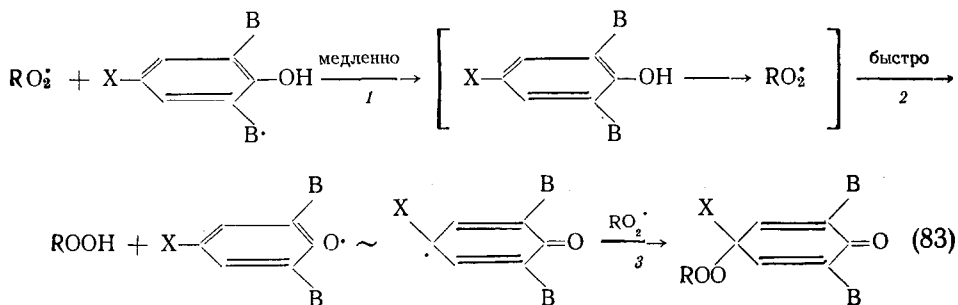
$$\log(t/t_0) = \rho\sigma = -0,71\sigma$$

Величина константы реакции ρ , для ингибированной реакции из наблюдавшихся кинетических данных оказалась равной $-1,06$. Алкильные группы в положении 4, имеющие большой объем, уменьшают эффективность ингибирования. Их влияние может быть учтено константой пространственного замещения Тафта (E_s)²⁵¹, которая учитывает физические размеры замещающей группы:

$$\log(t/t_0) = \rho\sigma + \delta E_s = -0,71\sigma + 0,14 E_s$$

Однако, несмотря на это соотношение, было сделано заключение, что начальная стадия ингибирования не может заключаться в присоединении перокси-радикала в положение 4 с образованием паракиноидного радикала, так как известно, что фенокси-радикалы — начальные продукты окисления алкилфенолов.

В гидроксильную группу наиболее слабых ингибиторов (т. е. тех, в которых имеются электроно-акцепторные заместители в положении 4) был введен дейтерий. При этом, в пределах точности 2—3% изотопный эффект не был обнаружен. Был предложен следующий механизм ингибирования:



Понижение эффективности ингибитора, вызванное заместителями большого объема в положении 4, приписывается уменьшению скорости

на стадии 3, обусловленному пространственными затруднениями; это находится в соответствии с теми наблюдениями, что 2,4,6-три-трет.-бутилфеноксид-радикал — неэффективный ингибитор для бензоилоксирадикалов²⁵². Стадия 1 может быть обратимой и возможно также, что комплекс реагирует непосредственно со вторым перокси-радикалом, давая наблюдаемые продукты без доступного измерению изотопного эффекта (ср. фенилирование ароматических углеводов²⁵²). В этих фенолах О—Н-группа лежит в одной плоскости с бензольным кольцом и поэтому защищена от прямого отрыва водорода соседней трет.-бутильной группой⁶³. Перокси-радикал, вероятно, приближается к молекуле ингибитора перпендикулярно к плоскости кольца и образует комплекс с π -электронами системы^{182, 183}.

Если бы стадия переноса электрона того типа, что предложена для аминов²²³ и на теоретических основаниях для фенолов²⁵⁴ определяла скорость процесса, или если бы отрыв водорода протекал бы через сильнополярное переходное состояние²⁵⁵, то индукционные периоды были бы связаны в большей степени с константой σ^+ ^{255, 256}, чем с σ . К сожалению, σ и σ^+ — константы одинаково подходящие для всех групп, за исключением сильных электроно-донорных. Единственным изученным соединением, давшим возможность провести это уточнение механизма, был 2,6-ди-трет.-бутил-4-метоксифенол. Период индукции для этого фенола следует обычному уравнению Гаммета, однако, так как этот фенол, по-видимому, слегка нестабилен в применявшихся условиях, то передача электрона, или высоко полярное переходное состояние не могли быть надежно исключены.

О совершенно отличных результатах, колеблющихся в пределах от нормального до обратного изотопного эффекта, сообщается в случае окисления бутадиенстирольного каучука при ингибировании 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенолом²⁵⁷ (ВМР), N-фенил- β -нафтиламином (РВН)^{257, 258} и дифениламином (ДРА)²⁵⁸. Следующие изотопные эффекты, измеренные по скорости поглощения кислорода (K_D/K_H), наблюдались при 90° при данных концентрациях (выраженных в частях ингибитора на 100 частей каучука):

ВМР 1%, 1,0; 3%, 1,3; РВН 3%, 1,8; 5%, 0,86; 7% (насыщ.), 0,87; ДРА 2%, <1,0; 3%, 0,78. При 80° 31% ДРА не показали изотопного эффекта. Отрицательный изотопный эффект легко объясняется, если принять, что он обусловлен иницированием, происходящим в результате прямой атаки антиоксидантного кислорода (77). Дейтерирование будет уменьшать скорость этой реакции и поэтому сохраняет антиоксидант для ингибирования. Поэтому отрицательный изотопный эффект приобретает более важное значение при высоких концентрациях ингибитора. Более того, реакции (67) и (73) конкурируют во взаимодействии с радикалом I. Так как последняя реакция имеет большую энергию активации, она становится относительно более важной с повышением температуры, и отрицательный изотопный эффект выражается более отчетливо по мере ее повышения.

Исходя из положительного изотопного эффекта было сделано заключение, что отрыв водорода перокси-радикалами должен быть стадией, определяющей скорость ингибирования.

Из этого следует, что в^{63, 118, 223, 243} наблюдали обмен дейтерия. Этот результат кажется мало вероятным для применявшегося субстрата, так как он был исключен в исследованиях^{118, 243} ингибированием при избытке тяжелой воды¹⁵². Однако более тщательное изучение больших изотопных эффектов, полученных с 3% ВМР и РВН, приводит к выводу, что они совершенно не связаны с реакцией (13). Прежде всего, они соответствуют весьма поздней стадии процесса окисления (10—20 мл кислорода на 1 г каучука). В процессе начальной стадии отношение K_D/K_H составляет только 1,1 с обоими ингибиторами,

что представляет собой величину, находящуюся в разумном соответствии с предыдущими работами во всех случаях с учетом пределов точности эксперимента. Принимая во внимание сложность процесса окисления после начальной стадии и возможность изотопного обмена между ингибитором и накопившимися продуктами, представляется весьма сомнительным связывать изотопный эффект с чем либо, кроме начальных скоростей или периодов индукции. Высокие концентрации ингибитора, которые могут быть применимы вследствие малых скоростей диффузии реагентов для каучуков, увеличивают возможность протекания дополнительных реакций, связанных с изотопным эффектом. Например, N-фенил-β-нафтиламин разлагает гидроперекиси, образовавшиеся в некоторых каучуках^{7*} и маслах⁶³, вероятно, без возникновения свободных радикалов¹¹⁹. Если эта реакция связана с изотопным эффектом (чего может и не быть, так как реакция, например, с перекисью бензоила, не связана с этим эффектом¹¹³) — то дейтерирование будет уменьшать ее скорость, что дает возможность большему количеству гидроперекиси разлагаться с образованием свободных радикалов по реакциям (4) и (5), т. е. дейтерирование приведет к увеличению скорости окисления. Подобные же аргументы применимы и для 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенола, хотя, поскольку это соединение разлагает гидроперекиси при низких концентрациях, то скорость ингибирования может стать заметной при относительно высоких концентрациях^{63, 250}. Уменьшение участия этой реакции (в общей сумме реакций) при 1%-ной концентрации 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенола может быть поэтому отнесено за счет отсутствия изотопного эффекта при этой концентрации.

В заключение следует отметить, что реакция перокси-радикалов с 4-замещенными 2,6-ди-трет.-бутилфенолами либо совсем не связана с изотопным эффектом, либо связана с ним лишь в очень малой степени. Трудно объяснить почему это происходит, так как простая реакция отрыва водорода от кумола перокси-радикалами ($\rho = -0,43$ ⁴⁶) сопровождается большим изотопным эффектом ($\sim 5,5$ при 60°¹⁹¹). Так как энергия активации для реакции ингибирования не равна нулю²⁴, особенно для дейтерофенолов с электроно-акцепторными заместителями в *p*-положении⁶³, то должен быть сделан вывод^{46, 191, 261, 262}, что растяжение или разрыв O—H-связи, лишь в небольшой степени происходит в комплексе, показанном в реакции (83), или в переходном состоянии, если оно представляет собой этот комплекс. Остается открытым вопрос, применима ли схема, подобная реакции (83), также и к пространственно не затрудненным фенолам и аминам, при реакции с которыми радикал $RO_2\cdot$ не испытывает затруднений при приближении к бензольному кольцу под прямым углом, т. е. в которых атомы водорода не защищены соседними группами большого объема от прямого отрыва их радикалами $RO_2\cdot$. Обычная неудача в определении изотопного эффекта с незатрудненными ингибиторами при низких температурах^{118, 223, 224} заставляет допустить, что изотопный эффект, наблюдаемый при высоких температурах¹¹⁷, может быть частично или полностью обусловлен реакциями с гидроперекисью. Важность этой реакции как главной причины ингибирования этими соединениями, была в дальнейшем подтверждена экспериментами со смешанными ингибиторами¹¹⁹ (см. раздел IV).

* Сообщение о том, что N-фенил-β-нафтиламин (PBN) не реагирует со «стабильными перекисями каучука», образующимися в натрий-бутадиеновом каучуке^{233, 259}, не противоречит этому, так как образование лишь очень небольших количеств перекиси в этом каучуке позволяет предположить, что остаток щелочи действует как агент, разрушающий перекись. Кроме того, были испытаны лишь отдельные концентрации PBN, что может привести к совершенно ошибочным заключениям (см. раздел III) и остается неясными были ли исследованные перекиси действительно получены в отсутствие PBN.

В пользу подобного механизма для всех ингибиторов говорит также почти одинаковый ингибирующий эффект, проявляемый 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом и 2,4,6-триметилфенолом^{119, 228, 235, 236}, хотя степень пространственной затрудненности ОН группы должна быть совершенно различной для этих соединений. Была предложена следующая единая схема реакций ингибирования²¹:



Было показано, что изменения в относительных скоростях элементарных реакций могут быть отнесены за счет различий в кинетике, наблюдаемых как для ингибиторов с различной эффективностью, так и для одного и того же ингибитора при различных его концентрациях²¹. Комплекс может представлять собой либо переходное состояние с небольшим или полностью отсутствующим растяжением I—H связи, либо определенную частицу, стабилизированную не полной, или полной передачей электрона, что зависит от ингибитора и условий реакции.

Другие соединения, кроме аминов и фенолов, также могут ингибировать автоокисление, но все они гораздо менее эффективны, чем лучшие из известных ингибиторов. Хиноны, по-видимому, реагируют с радикалом R[•], который может присоединиться либо к двойной связи C=C²⁶³, либо к C=O^{264, 265}. Низкая ингибирующая эффективность хинонов обусловлена конкуренцией между этой реакцией и (2). Олефины затрудняют окисление бензальдегида²⁶⁶, вероятно, потому, что алкенильные перекисные радикалы гораздо менее реакционноспособны, чем ацильные перекисные радикалы²⁶⁷.

Алифатические спирты^{268, 269} и ароматические углеводороды, особенно многоядерные ароматические соединения^{270–274} — слабые ингибиторы окисления некоторых углеводородов. Ингибирование ароматическими углеводородами, по-видимому, частично обусловлено разложением их гидроперекисей с образованием фенольных ингибиторов^{271, 275}, которые, вероятно, ответственны за часто наблюдаемое самозамедление скорости окисления ароматических углеводородов, т. е. уменьшение скорости с увеличением степени окисления²⁷¹ — явление, которое обычно не наблюдается для не ароматических субстратов. Ароматические углеводороды могут также действовать как ингибиторы, образуя комплексы^{182, 183} с ведущими цепь радикалами, или присоединяясь к ним^{211, 276, 277} с образованием менее активных радикалов. В этом случае электроно-донорные группы ароматических соединений замедляют присоединение радикалов, в то время как электроно-акцепторные группы ускоряют его²⁷⁷. Эффективность углеводородов как ингибиторов окисления смазочных масел проходит через максимум по мере возрастания их концентрации^{270, 274}.

III. ПРИБАВЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ В ПРОЦЕССЕ АВТООКИСЛЕНИЯ

В отсутствие инициатора, скорость, с которой антиокислитель расходуется в автоокисляющейся системе, возрастает со временем, так как реакция (1) протекает в возрастающей степени вследствие разложения гидроперекисных продуктов на свободные радикалы^{248, 278}. При наличии достаточных начальных концентраций гидроперекиси, скорость расходования ингибитора будет, разумеется, постоянной и равной скорости образования свободных радикалов из гидроперекиси^{6, 34, 259, 279, 280}. Поэтому, так как скорость расходования антиокислителя зависит от скорости иницирования²⁵, то как ингибиторы свободных радикалов, так и агенты, вызывающие разложение гидропере-

киси,— наиболее эффективны, когда они добавлены к системе, которая либо совсем не подвергалась предварительному окислению, либо затронута им лишь в малой степени, и поэтому концентрация гидроперекисей (которые служат главным источником свободных радикалов) — в этой системе минимальна. Практически ингибиторы свободных радикалов обычно прибавляются к веществу, которое первоначально свободно от гидроперекисей, но должно быть выдержано без изменений в течение длительного периода времени (например, бензин, или пищевые жиры). По мере возрастания концентрации гидроперекиси эффективность ингибиторов уменьшается⁹⁷, и поэтому обычно прибавляют соединения, вызывающие разложение гидроперекисей, к таким продуктам, как автомобильные смазочные масла, которые часто должны быть прибавлены к частично уже окисленному субстрату.

Метод прибавления антиокислителей на различных стадиях процесса окисления может дать ценную информацию относительно реакций как самого антиокислителя, так и продуктов окисления субстрата⁶. Например,¹⁸ прибавление в достаточных концентрациях α -нафтола, сильного ингибитора свободных радикалов в процессе не катализируемого окисления циклогексана резко снижает концентрацию свободных радикалов в установившемся состоянии и поэтому предотвращает дальнейшее окисление до тех пор, пока не израсходуется антиокислитель. Что касается продуктов реакции, то при этом концентрация гидроперекиси уменьшается, в то время, как циклогексанол и циклогексанон остаются без изменения. Поэтому гидроперекись, вероятно, образуется в результате свободнорадикальной реакции [например, реакции (3)], а разлагается в результате молекулярной реакции (4) и (5), а также, возможно, в результате индуцированного разложения, так как α -нафтол — сильный агент разложения перекисей^{63, 281}, в то время как спирт и кетон как образуются, так и расходуются в результате радикальных реакций. Было также показано¹⁸, что при увеличении степени окисления скорость иницирования цепи возрастает (вследствие увеличения концентрации гидроперекиси), а длина реакционной цепи уменьшается [вследствие обрыва цепи в результате биомолекулярной реакции (12)]. Однако реакционная способность перекисных радикалов уменьшается вследствие изменения состава субстрата в процессе окисления довольно нерегулярно. Таким же образом, прибавление α -нафтола к окисляющемуся *n*-декану было использовано для измерения скорости образования свободных радикалов из *n*-децилгидроперекиси^{34, 67} (см. раздел II, Д).

Вещества, активно разлагающие перекиси, ведут себя подобно ингибиторам свободных радикалов в том смысле, что они способны предотвращать дальнейшее окисление уже сильно окисленного субстрата^{260, 281}. Слабые ингибиторы свободных радикалов не оказывают влияния или слабо влияют на процесс, если только они не добавлены перед началом окисления^{260, 269, 281, 282}. Их поведение, по-видимому, обусловлено как малой скоростью реакции с перекисными радикалами, так и пониженной реакционной способностью перекисных радикалов, присутствующих в окисленном субстрате, причем радикал ингибитора ($I\cdot$) может обладать реакционной способностью в отношении субстрата сравнимой с другими ведущими цепь частицами, присутствующими на поздних стадиях окисления.

Результаты прибавления антиокислителей к субстрату в различные моменты времени в процессе окисления, в сочетании с их способностью к разложению перекисей, использованы для классификации антиокислителей по трем группам^{260, 281, 283, 284}. Группа I эффективна только при добавлении до начала окисления и не реагирует с гидроперекисями (см. ниже). Группа II антиокислителей эффективна независимо от вре-

мени их добавления и ускоряет разложение гидроперекисей. Антиокислители, принадлежащие к группе III эффективны только тогда, когда их прибавляют вначале, или в течение начальной стадии автоокисления и весьма мало активны в отношении разложения перекисей. Сообщалось также²⁸⁵, на основе примеров, взятых в каждой из этих групп, что антиокислители групп I и III, но не II могут ингибировать окисление белого нефтяного масла, инициированное метильными радикалами, полученными при разложении перекиси ацетила, в то время, как антиокислители группы II и III, но не I ингибируют окисление, инициированное кумильными пероксид-радикалами, полученными из гидроперекиси кумола в присутствии нафтената кобальта. Поэтому был сделан вывод, что антиокислители группы I реагируют только с R' , группы II — с RO_2^{\cdot} и $ROOH$, а группы III — с R'_2 и RO_2^{\cdot} .

Если нет сомнения относительно того, что антиокислители могут быть классифицированы подобным образом, то отнесение их в ту или иную группу будет зависеть от субстрата, а также, вероятно, от условий реакции. Поэтому, основы этой классификации и выводы, получаемые из нее, представляются весьма сомнительными по следующим причинам:

1. Имея в виду высокую скорость реакции (2) остается неясным, могли ли метильные радикалы быть главной причиной инициирования, поскольку они быстро должны были превращаться в метильные пероксид-радикалы.

2. Не были ничем объяснены различные скорости разложения перекиси ацетила и гидроперекиси кумола, индуцированного различными антиокислителями.

3. Подразделение на основе способности антиокислителей к разложению перекисей основано на условиях, не соответствующих реально существующим в начальной стадии окисления. Так, скорость разложения перекиси (гидроперекиси кумола) была измерена при соотношении концентраций антиокислителя к перекиси 1 : 50^{260, 281}, в то время как в начальных стадиях окисления антиокислитель находится в большом избытке по отношению к гидроперекиси. Указанные небольшие концентрации антиокислителя должны оказывать лишь незначительное влияние на скорость разложения перекиси, если только он не разлагает перекись каталитически. Кроме того, было показано^{63, 119}, что если эта реакция исследуется при различных концентрациях антиокислителей (как фенолов, так и ароматических аминов) по отношению к гидроперекиси, то скорость ее разложения проходит через минимум. Таким образом, антиокислитель в начале подавляет индуцированное цепное разложение (6) и уменьшает скорость распада до некоторой минимальной величины, соответствующей не цепной, радикальной, а молекулярной реакции разложения, но по мере возрастания концентрации перекиси скорость ее распада вновь увеличивается, т. е. индуцированное разложение становится основным. Вследствие существования этих двух противоположных факторов измерение скорости реакции, проведенное при отдельной концентрации ингибитора, совершенно бесполезно для установления поведения систем антиокислитель — перекись.

4. Было бы хорошо, если бы соединения группы I (т. е. дифениламин, *p*-оксидифениламин, *N*-фенил- β -нафтиламин) реагировали только с радикалами R' , в то время как структурно близкие к ним соединения, принадлежащие к группе II (т. е. *p*-фенилендиамин, *p*-аминофенол, α -нафтиламин), или к группе III (т. е. *m*-фенилендиамин, *o*-аминофенол, *N*-фенил- α -нафтиламин, β -нафтиламин, *N,N'*-дифенил-*p*-фенилендиамин)²⁸¹, не реагировали бы с ними. Однако многие из соединений, которые ингибируют полимеризацию в отсутствие кислорода (и поэтому должны реагировать с радикалами R') такие, как хиноны и нитро-

бензолы^{265, 286, 287}, оказываются гораздо менее эффективными ингибиторами автоокисления, чем соединения, принадлежащие к группе I¹¹⁰. Отсюда следует, что эта классификация окислителей главным образом отражает различия в скоростях реакций (9) или (10) и (13).

IV. СИНЕРГИЗМ И АНТАГОНИЗМ

При одновременном применении двух или более типов различных антиокислителей, устойчивость к окислению органического субстрата часто может быть повышена в большей степени, чем это можно было бы ожидать, исходя из простой аддитивности антиокислительных свойств добавленных компонентов. В этом случае говорят, что два антиокислителя оказывают взаимно-усиливающий, или «синергистический» эффект, причем наименее активный, или даже неактивный сам по себе компонент называется усилителем, или синергистом для второго компонента. Понятия синергизм и антагонизм — противоположны.

По-видимому, наиболее активными синергистическими смесями антиокислителей оказываются те, в которых один компонент разлагает перекись, а другой — ингибирует свободные радикалы. Последний компонент предотвращает возникновение длинных реакционных цепей при окислении, однако некоторое количество гидроперекиси тем не менее образуется по реакции (13). Если затем образовавшаяся гидроперекись реагирует с соединением, разлагающим перекиси в большей степени, чем разлагается сама на свободные радикалы, то два антиокислителя действуют совместно, дополняя друг друга. Однако компонент, разлагающий перекиси, может сам подвергнуться окислению перокси-радикалами^{93-96, 126}, и его эффективность будет поэтому возрастать в присутствии ингибитора свободных радикалов. Наиболее известны примеры такого типа синергизма — применение в качестве ингибитора свободных радикалов и соединений, разлагающих перекиси — соединений серы и фосфора, включая фосфорную кислоту и органические полифосфатиды^{97, 288-296}. Синергистический эффект, обычно наблюдаемый между двумя природными соединениями серы и полиядерными ароматическими углеводородами, присутствующими в смазочных маслах²⁹⁷, приписывают окислению соединений серы до сульфоновых кислот (реакция разложения перекиси), вслед за чем следует катализируемая кислотой перегруппировка гидроперекисей в фенольные ингибиторы. Высокая эффективность многих антиокислителей, содержащих две или более функциональных группы (например, OH и NH, OH и S и т. д.) также, несомненно, связана с различными для каждой группы ингибирующими реакциями.

Большое разнообразие аминов, которые сами не действуют как ингибиторы свободных радикалов (т. е. первичные, вторичные и третичные алкиламины и трет.-алкилариламины), также, по-видимому, выполняют роль соединений, разлагающих перекиси в сочетании с пространственно затрудненными фенолами^{119, 298-301} с фенолами, не имеющими стерических затруднений^{298, 299, 301-304} и с ароматическими аминами^{302, 304-306}. Наличие такого синергизма между алкиламинами и ингибиторами свободных радикалов^{119, 301, 302, 304, 305} служит дальнейшим доказательством того, что при автоокислении субстратов та реакция алкиламинов с гидроперекисями, которая приводит к образованию свободных радикалов, играет сравнительно незначительную роль (см. раздел, II, Д). Например, полиалкиленполиамины усиливают активность фенольных антиокислителей при стабилизации пищевых жиров и масел³⁰⁷, в то время, как они быстро разлагают третичные гидроперекиси, давая свободные радикалы¹²⁰. Различие в их поведении могло бы быть, по-видимому, обусловлено образованием других

типов гидроперекисей (т. е. не третичных) при окислении жиров и масел. Весьма вероятно, что эти амины (и другие алкиламины) разлагают вторичные гидроперекиси, главным образом, по не радикальному механизму (52), в то время, как с третичными гидроперекисями образуются преимущественно свободные радикалы (45). Однако алкиламины могут легко отдавать α -водородный атом свободному радикалу, и этот процесс также может вносить свой вклад в синергистический эффект, проявленный алкиламинами в сочетании с ингибиторами свободных радикалов (см. ниже).

Значительный теоретический интерес представляет комбинация соединений, которые обычно считаются хорошими ингибиторами свободных радикалов. Наблюдающийся эффект может быть аддитивным, антагонистическим или синергистическим в зависимости от выбранных ингибиторов и субстрата. Как уже упоминалось ранее, ингибиторы свободных радикалов обычно способны к разложению гидроперекисей^{63, 119}. С пространственно затрудненными фенолами, такими как 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол эта реакция протекает очень медленно. Поэтому если синергизм наблюдается с пространственно затрудненным фенолом в качестве одного компонента, то второй компонент, который может быть ароматическим амином^{119, 308, 309} или другим фенолом^{119, 310}, вероятно, действует как агент, разлагающий перекиси. Синергизм наблюдается также со смесями пространственно незатрудненных фенолов^{119, 311–315}, смесями тех же фенолов и аминных ингибиторов^{117, 119, 303, 316–319} и смесями аминных ингибиторов^{119, 320}. В этих случаях также один компонент, вероятно, действует как агент, разлагающий перекиси, а другой — как ингибитор свободных радикалов.

Другой интересный пример синергизма подобного типа состоит в том, что устойчивость к окислению минеральных масел усиливается в присутствии смесей металлических производных (железа, никеля или кобальта) алкилдитиокарбаматов, алкилдитиофосфатов, или алкилксантатов и нафтенатов или стеаратов меди³²¹. В последней комбинации первый компонент может действовать разлагая перекись, а во втором медь действует как ингибитор свободных радикалов (см. II, Д) вместо того, чтобы промотировать окисление. Однако концентрация компонента, содержащего медь, имеет определенные критические пределы в этой системе; сверх определенных пределов этот компонент начинает действовать как катализатор автоокисления.

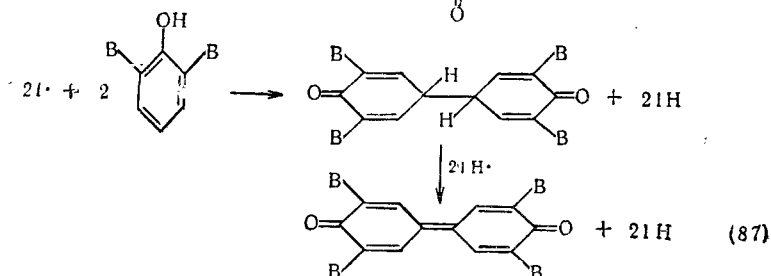
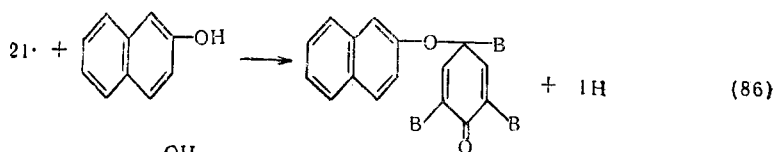
Описано также взаимное усиливающее действие смесей соединений, разлагающих перекиси^{12, 94, 97, 322}. Так, например, алкилтрифенилфосфиты, синтезированные из смесей фенолов, более эффективные антиокислители минеральных масел, чем чистые компоненты³²². Подобный эффект также должен наблюдаться со смесями сульфидов и селенидов как веществ, разлагающих перекиси, так как при катализе в присутствии сильных кислот, селеноксиды превращают сульфиды в сульфоксиды, а сами восстанавливаются до селенидов³²³, которые обладают большей способностью к разложению перекисей, чем сульфиды⁸⁶.

Другой механизм, который может объяснить синергизм, связан с передачей атома водорода от синергиста к ингибитору свободных радикалов после того, как последний отдал свой активный водород перекисному радикалу, т. е.



где SH — синергист. Этот механизм, вероятно, особенно подходит для смесей ингибиторов свободных радикалов, так как даже наименее активный компонент будет давать резонансно-стабилизированный свободный радикал S^{\cdot} .

Реакции такого типа наблюдались между 2,4,6-три-трет-бутилфенокси радикалом (I^\cdot) и фенолами, нафтолами³²⁴, другими 4-замещенными 2,6-ди-трет-бутилфенолами²⁰⁶ и гидразобензолом²¹³.



При равных концентрациях обоих компонентов синергизм, обусловленный этими реакциями, не может быть больше, чем проявляющийся при удвоенной концентрации наиболее сильного ингибитора. Было показано, однако,¹¹⁹ что синергистическое влияние, которое оказывает 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ВМР) и некоторые другие пространственно не затрудненные фенольные и аминные ингибиторы — на индукционный период окисления углеводородного масла при 160°, оказывается большим, чем то, которое проявляется при удвоенной концентрации ВМР. Например, индукционный период в минутах, получаемый со следующими ингибиторами при их молярных концентрациях $5 \cdot 10^{-4}$ и для их смесей с такой же концентрацией ВМР, составил соответственно для: *p*-метоксианилина 30, 305; дифениламина 45, 325; *p*-метоксифенола 60, 345; *N*-фенил- β -нафтиламина 80, 335; и для *N*-фенил- α -нафтиламина 125, 330; в то время, как для одного ВМР при концентрациях $5 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-3} индукционный период составил соответственно 170 и 275 мин. Следует поэтому сделать вывод, что даже при этих исключительно благоприятных условиях, один лишь перенос водорода не может быть полностью ответственным за синергизм и что эти пространственно незатрудненные ингибиторы значительную часть своей ингибирующей активности должны проявлять за счет способности к разложению перекисей. Однако наблюдающийся синергистический эффект не очень хорошо согласуется с относительными скоростями разложения перекисей различными ингибиторами¹¹⁹. Это отсутствие корреляции обусловлено, по-видимому, двумя главными факторами. Во-первых, пространственно не затрудненные ингибиторы, которые являются слабыми агентами разложения перекисей, представляют собой одновременно весьма слабые ингибиторы свободных радикалов, так как скорости обеих реакций зависят от доступности электронов (электронной плотности) в реакционных центрах молекулы^{63, 99, 118}. Эти соединения могут проявлять, по-видимому, как раз настолько большой синергистический эффект с ВМР, какой проявлялся бы сильным агентом разложения перекисей, так как при большей концентрации последнего, он будет разлагаться свободными радикалами. Во-вторых, радикалы, полученные из двух ингибиторов, могут подвергаться быстрой реакции перекрестной рекомбинации, т. е.



что представляет собой вторую стадию реакции (86). В том случае, если скорость этой перекрестной рекомбинации будет больше, чем скорость двух прямых реакций, то оба радикала ингибитора устранятся от взаимодействия с перекисными радикалами (67) и (68) и поэтому ингибирующая способность такой комбинации из двух ингибиторов — увеличится. Этот эффект может быть даже достаточно большим, для того чтобы превысить факторы, способствующие синергизму, в тех случаях, когда применение двух антиокислителей будет взаимно антагонистичным.

Сообщается о многих других комбинациях добавок, проявляющих синергистический эффект. Хотя при этом, в случае некоторых комбинаций, предполагается, что один компонент служит ингибитором свободных радикалов, а другой — агентом, разлагающим перекись, все же это предположение не объясняет всех наблюдающихся фактов. Часто наблюдается интересное видоизменение обычного случая синергизма, когда ингибиторы свободных радикалов также энергично разлагают перекиси. В этом случае их действие часто может быть улучшено прибавлением некоторых соединений, которые сами по себе совершенно не эффективны. Так как одни эти добавки не эффективны, то мало вероятно, что они образуют комплексы с гидроперекисями и предотвращают их разложение на свободные радикалы, в особенности потому, что такие комплексы обычно ускоряют разложение перекисей (см. II, Д). Эти добавки должны поэтому или предохранять, или регенерировать ингибитор. Предохранение, по-видимому, связано с образованием неустойчивого комплекса добавка — ингибитор, который не может более реагировать с перекисями, но все еще может реагировать со свободными радикалами. Таким образом, ингибитор сохраняется для своей более важной роли. Этот механизм может также быть применен к некоторым примерам синергизма, упомянутым выше. Регенерация ингибитора должна обычно включать передачу водорода от молекул добавки к радикалам ингибитора (85).

В пищевых жирах и маслах, освобожденных от природных ингибиторов аскорбиновая и лимонная кислоты обычно совершенно не эффективны^{325, 326}. Они показывают иногда слабую активность в не очищенных субстратах, что, по-видимому, обусловлено следами природных ингибиторов, или их способностью образовывать хелатные связи с металлами^{312, 326, 327}. Эти кислоты проявляют отчетливый синергистический эффект при стабилизации жиров фенольными ингибиторами^{312, 315, 328}, особенно двумя встречающимися в природе и широко используемыми соединениями — нордигидрогваяколовой кислотой (NDGA) и токоферолами (витамины Е)^{295, 329}. Эти природные фенольные ингибиторы, или возможно их продукты окисления, энергично разлагают перекиси^{330, 331}. Однако в присутствии лимонной или аскорбиновой кислот, эта реакция подавляется³³⁰. Поэтому синергистический эффект природных кислот, по-видимому, обусловлен образованием слабого комплекса с ингибиторами, который может реагировать только со свободными радикалами. Этот же механизм, по-видимому, обуславливает синергистический эффект эфиров этих кислот с фенольными ингибиторами автоокисления^{332, 333}. Например, тристеарилцитрат — синергист для ингибирования автоокисления нефтяного воска трет.-бутил-оксианизолом и лауриловым эфиром галловой кислоты³³⁴, но сложность синергистического эффекта видна из того факта, что в том же самом субстрате, тристеарилцитрат оказывается антагонистом по отношению к пропиловому эфиру галловой кислоты, в то время, как лимонная кислота почти не эффективна, как синергист³³⁴. Оксикислоты и сложные эфиры могут также быть синергистами ароматических аминов как ингибиторов свободных радикалов, по-видимому, по такому же механизму. Например, аскорбиновая кислота и аскорбиловый эфир

пальмитиновой кислоты оказались синергистами при стабилизации автомобильного бензина N,N'-дивтор.-бутил-*n*-фенилдиамином³³⁵.

Нордигидрогваяколовая кислота и токоферолы действуют только как ингибиторы окисления жиров при низких концентрациях; сверх некоторой критической концентрации они становятся прооксидантами^{295, 331}, по-видимому, потому, что их прямое окисление в результате атаки молекулярным кислородом по α -углерод-водородным связям происходит в большей степени, чем в результате реакции с гидроперекисью с образованием, что также предполагалось, свободных радикалов³³⁰. Лимонная и аскорбиновая кислоты могут быть достаточно сильными кислотами, чтобы катализировать перегруппировку гидроперекиси, образовавшейся из ингибитора (50) с образованием полиоксифенолов с высокой ингибирующей способностью. Так как эта реакция каталитическая, то это может объяснить, почему эти кислоты проявляют больший синергистический эффект при малых концентрациях, чем при больших²⁹⁵, когда они сами могут стать объектом прямого окисления. Такая перегруппировка будет, несомненно, частично ответственна за синергизм, наблюдаемый в таких системах, когда фосфорная кислота замещается оксикислотами^{295, 336}, хотя в этом случае будет происходить прямое разложение гидроперекисей жиров, в качестве конкурентной реакции²⁹⁴. Предположение³³⁷ о том, что фосфорная кислота просто поглощает избыток энергии от активированных молекул жира, кажется совершенно невероятным.

Для объяснения ингибирования окисления жиров смесями аскорбиновой кислоты и хинонов, первоначально было сделано предположение³³⁸, что синергизм обусловлен передачей водорода от синергиста, так как оба компонента довольно неактивны сами по себе. Аскорбиновая кислота исчезает очень быстро в течение индукционного периода, и было сделано допущение, что кислота или продукты ее окисления восстанавливают хинон до семихинона, или гидрохинона³³⁹, которые затем реагируют с перокси-радикалами. Аскорбиновая кислота (а также лимонная) могут реагировать, по-видимому, как доноры водорода, так как они слегка понижают скорость разложения гидроперекиси жиров в вакууме³³⁰, по-видимому, за счет улавливания свободных радикалов и подавления тем самым реакции индуцированного цепного разложения (6). Отдача водорода была далее распространена для объяснения синергистического действия аскорбиновой кислоты и токоферолов^{313, 336}. В этой системе аскорбиновая кислота разлагается медленнее в присутствии токоферола, чем в его отсутствие²⁹⁵, из чего был сделан вывод²⁹⁵, что кислота не действует как донор водорода. Однако этот вывод не подтверждается, так как токоферол при понижении концентрации пероксидрадикалов в установившемся состоянии, также понижает скорость окисления аскорбиновой кислоты этими радикалами (т. е. кислота и ингибитор взаимно влияют друг на друга, умеряя окисление).

Реакция отдачи водорода, по-видимому, применима к некоторым другим смесям. Например, α -аминокислоты (но не β -аминокислоты) являются сильными синергистами для фенольных антиоксидантов^{340, 341}. Действие α -аланина на ингибированное гидрохиноном автоокисление подсолнечного масла, обусловлено его окислительным дезаминированием до пировиноградной кислоты, которая способна восстанавливать окисленный гидрохинон³⁴¹. Синергистический эффект алкилфосфонатов по отношению к пространственно затрудненным фенолам может быть также частично обусловлен этой причиной³⁴².

Два добавляемых компонента, которые показывают синергистический эффект в одном субстрате, в другом могут быть антагонистами по отношению друг к другу^{304, 343}. Однако, если оба компонента сами по себе активны, то многие случаи, в которых, по литературным данным, отмечался антагонизм, представляет собой, по-видимому, усколь-

знувшие от внимания исследователей примеры аддитивности или синергизма, так как в отсутствие инициатора первый порядок в соотношении между концентрацией ингибитора и степенью ингибирования, наблюдавшийся в ограниченном интервале концентраций, не представляет собой столь общего явления, как это часто предполагалось. Как пример ¹¹⁹ 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол (ВМР) и 2,4,6-три-трет.-бутилфенол (ТВР) при молярной концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ дают период индукции 170 и 110 мин. соответственно, при окислении углеводородного масла при 160°. Период индукции для смеси этих антиокислителей при тех же самых концентрациях составил 230 мин., что значительно ниже величины, подсчитанной исходя из предположения о простой аддитивности. Однако период индукции 110 мин. был получен также при концентрации ВМР $2,5 \cdot 10^{-4}$. Поэтому смесь двух ингибиторов эквивалентна молярной концентрации ВМР, равной $7,5 \cdot 10^{-4}$, при которой период индукции составил 230 мин., т. е. соответствует величине, полученной со смесью; таким образом, в действительности мы имеем здесь аддитивность синергистических эффектов. Подлинные случаи антагонизма часто наблюдались, однако, между ингибиторами свободных радикалов всех химических типов ^{97, 117, 119, 344–346}. Этот антагонизм обычно обусловлен деструкцией радикалов, полученных из ингибиторов вследствие быстрой реакции перекрестной рекомбинации (88). В результате этого, радикалы ингибитора не могут более разрушать перекисные радикалы. В некоторых случаях, особенно для достаточно кислых фенолов и сильно основных аминов (например, фенол и 2,4-диметиланилин ¹¹⁷), антагонизм может также частично или полностью быть обусловлен образованием комплекса между двумя ингибиторами, неактивными по отношению к перекисным радикалам. Эффект антагонизма, проявляемый жирными кислотами как с фенолами, так и с ароматическими аминами ^{117, 347}, может быть также обусловлен образованием комплекса. Кроме того, иногда причиной этого может быть образование свободных радикалов непосредственно из жирных кислот ³⁴⁸, или в результате индуцированного разложения гидроперекиси ^{32, 148}, хотя трудно понять в этом случае, почему аскорбиновая и лимонная кислоты не реагируют подобным же образом. Антагонизм может быть также в некоторых случаях обусловлен реакцией, обратной (85), т. е. передачей водорода от более сильного ингибитора к радикалу более слабого ингибитора. Однако это должен быть гораздо более необычный процесс, так как более сильный ингибитор будет расходоваться в первую очередь.

В заключение следует сказать, что под синергизмом подразумевается тот факт, что два компонента антиокислителя играют различную роль в процессе ингибирования. Кроме того, в данной смеси антиокислителей синергизм может быть обусловлен разными причинами, например, продукт соединения ингибитора свободного радикала с синергистом может разлагать перекиси, но может также служить донором водорода. Предполагается, что в случае антагонистического эффекта, оба компонента взаимодействуют непосредственно друг с другом. Если в пределах какого-то диапазона концентраций двух, активных самих по себе, компонентов наблюдается явная аддитивность их активности, то в этом случае, вероятно, что каждый компонент проявляет активность только в одной реакции ингибирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bateman, Quae. Revs. (London), 8, 147 (1954).
2. J. L. Bolland, Там же, 3, 1 (1949).
3. C. E. Frank, Chem. Revs, 46, 155 (1950).
4. Д. Г. Кнорре, Э. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, 26, 416 (1957).
5. G. A. Russell, J. Chem. Educ., 36, 111 (1959).

6. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **27**, 365 (1958).
7. J. R. Shelton, J. Appl. Polymer Sci., **2**, 345 (1959).
8. J. Kenner, Tetrahedron, **3**, 78 (1958); **8**, 350 (1960).
9. G. A. Russell, Tetrahedron, **5**, 101 (1959).
10. И. В. Березин, А. М. Рагимова, ДАН Азерб. ССР, **15**, 1015 (1959); **16**, 19 (1960).
11. N. M. Emanuel, Z. K. Maizus, L. G. Privalova, Inter. J. Appl. Radiation and Isotopes, **7**, 111 (1959).
12. S. C. Scanley, R. Larson, S. A. E. Journal, **107C**, 13 (1958).
13. C. N. Sechrist, H. H. Hammen, Ind. Eng. Chem., **50**, 341 (1958).
14. Ю. С. Заславский, С. Е. Крейн, Г. И. Шор, Р. Н. Шнейерова, Химия и технол. топлив и масел, **4**, 29 (1959); С. А., **54**, 8047 (1960).
15. W. C. Lloyd, University Microfilms (Ann Arbor, Michigan), L. C. Card No. Mic. 58-7124; Dissert. Abstr., **19**, 1566 (1959).
16. J. L. Bolland, Trans. Faraday Soc., **46**, 358 (1950).
17. H. R. Cooper, H. W. Malville, J. Chem. Soc., **1951**, 1984, 1994.
18. Е. Т. Денисов, ЖФХ, **33**, 1198 (1959).
19. Е. Т. Денисов, ДАН, **130**, 1055 (1960).
20. T. A. Ingles, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. (London), **A218**, 163, 175 (1953).
21. K. U. Ingold, J. Inst. Petrol., **45**, 244 (1959).
22. J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **77**, 246 (1955).
23. J. R. Thomas, O. L. Harle, J. Phys. Chem., **63**, 1027 (1959).
24. J. C. Robb, M. Shahin, J. Inst. Petrol., **44**, 283 (1958); Trans. Faraday Soc., **55**, 1753 (1959).
25. Е. Т. Денисов, ЖФХ, **31**, 1431 (1957); **32**, 99 (1958).
26. O. L. Harle, Division of Petroleum Chemistry, Preprints, **2**, (1), 51 (1957); 131st Meeting of the American Chemical Society, Miami, Florida, April, 1957.
27. W. A. Waters, C. Wicham-Jones, J. Chem. Soc., **1951**, 812; **1952**, 2420.
28. F. H. Tse, Bulletin No. 174, Engineering Experiment Station, Ohio State University, 1959.
29. J. R. Dunn, Trans. Inst. Rubber Ind., **34**, 20 (1958).
30. L. Bateman, H. Hughes, J. Chem. Soc., **1952**, 4594.
31. L. Bateman, H. Hughes, A. L. Morris, Discussions Faraday Soc., **14**, 190 (1953).
32. J. L. Bolland, G. Gee, Trans Faraday Soc., **42**, 236 (1946).
33. G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1041 (1956).
34. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **123**, 123 (1958).
35. P. George, A. Robertson, Proc. Roy. Soc. (London), **A185**, 309 (1946).
36. J. R. McNesby, C. A. Heller, мл., Chem. Revs., **54**, 325 (1954).
37. A. A. Miller, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1017 (1956).
38. J. L. Franklin, F. H. Field, Там же, **75**, 2819 (1953).
39. E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc., **42**, 228 (1946).
40. N. A. Khan, Can. J. Chem., **32**, 1149 (1954); **37**, 1029 (1959); J. Chem. Phys., **22**, 2020 (1954).
41. T. P. Hilditch, Nature, **166**, 558 (1950); J. Oil a. Colour Chemists' Assoc., **30**, 1 (1947).
42. D. Swern, J. E. Coleman, H. B. Knight, C. Ricciuti, C. O. Willits, C. R. Eddy, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3135 (1953).
43. R. A. S. Kartha, J. Sci. Ind. Research (India), **17B**, 284 (1958).
44. G. O. Schenck, Angew. Chem., **69**, 579 (1957).
45. R. L. Huang, S. Singh, J. Chem. Soc., **1958**, 891; **1959**, 3183, 3190.
46. G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4583 (1955).
47. C. Walling, A. E. McElhill, Там же, **73**, 2927 (1951).
48. J. H. T. Brook, Trans. Faraday Soc., **53**, 327 (1957); J. Inst. Petrol., **44**, 333 (1958).
49. J. H. Brook, R. W. Glazebrook, Trans. Faraday Soc., **56**, 1014 (1960).
50. F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4000 (1957).
51. M. S. Kharasch, P. Pauson, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **18**, 322 (1953).
52. F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2465, 2497 (1958).
53. F. R. Mayo, A. M. Miller, Там же, **78**, 1023 (1956); **80**, 2480, 2493 (1958).
54. V. Stannett, R. B. Mesrobian, Там же, **72**, 4125 (1950).
55. Л. С. Вартамян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **30**, 856 (1956).
56. A. Farkas, E. Passaglio, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3333 (1950).
57. E. R. Bell, J. H. Raley, F. F. Rust, F. H. Seubold, мл., W. E. Vaughan, Disc. Faraday Soc., **10**, 242 (1951).
58. J. W. Fordham, H. L. Williams, Can. J. Research., **27B**, 943 (1949).
59. V. Stannett, R. B. Masrobian, Disc. Faraday Soc., **14**, 242 (1953).
60. G. H. Twigg, Там же, **14**, 240 (1953).
61. W. Von E. Doering, K. Okamoto, H. Krauch, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3579 (1960).
62. F. H. Seubold, мл., F. F. Rust, W. E. Vaughan, Там же, **73**, 18 (1951).
63. K. U. Ingold, J. Phys. Chem., **64**, 1636 (1960).
64. J. J. Batten, J. Chem. Soc., **1956**, 4687.

65. K. J. Laidler, B. W. Wojciechowski, L. Proc. Roy. Soc. (London), **A259**, 257 (1960).
66. B. W. Wojciechowski, K. J. Laidler, Can. J. Chem., **38**, 1027 (1960).
67. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева, ДАН, **131**, 351 (1960).
68. Y. Tsunoda, K. Matsumoto, T. Kato, Tôkai Denkyoku Gihô, **19**, 41 (1958); C. A., **52**, 17154 (1958).
69. J. T. Martin, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., (London), **A220**, 322 (1953).
70. B. K. Morse, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3375 (1957).
71. W. E. Parker, L. P. Witnauer, D. Swern, Там же, **80**, 323 (1958).
72. S. R. Cohen, J. O. Edwards, J. Phys. Chem., **64**, 1086 (1960).
73. C. F. Wurster, мл., L. J. Durham, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., **80**, 327 (1958).
74. L. J. Durham, H. S. Mosher, Там же, **82**, 4537 (1960).
75. L. J. Durham, C. F. Wurster, мл., H. S. Mosher, Там же, **80**, 332 (1958).
76. K. U. Ingold, Can. J. Chem., **34**, 600 (1956).
77. V. A. Kalichevsky, Petrol. Refiner, **28**, № 9, 85 (1949).
78. В. А. Шушунов, Н. А. Соколов, ЖФХ, **32**, 1796 (1958).
79. C. Walling, Y. W. Chang, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4878 (1954).
80. A. D. Kirk, J. H. Knox, Trans Faraday Soc., **56**, 1296 (1960).
81. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. И. Эмануэль, ДАН, **131**, 880 (1960).
82. P. George, Trans. Faraday Soc., **42**, 210 (1946).
83. D. Swern, Chem. Revs., **45**, 1 (1949).
84. G. H. Denison, мл., Ind. Chem., **36**, 477 (1944).
85. G. H. Denison, мл., P. C. Condit, Там же, **37**, 1102 (1945).
86. G. H. Denison, мл., P. C. Condit, Там же, **41**, 944 (1949).
87. L. Bateman (частное сообщение).
88. H. Hock, S. Lang, Ber., **77B**, 257 (1944).
89. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **15**, 748 (1950).
90. J. F. Ford, R. C. Pitkethly, V. O. Young, Division of Petroleum Chemistry Preprints, **2**, (1), 111 (1957); 131st Meeting of the American Chemical Society, Miami, Florida, April, 1957.
91. R. D. Offenbauer, J. A. Brennan, R. C. Miller, Ind. Eng. Chem., **49**, 1265 (1957).
92. A. L. Williams, R. D. Offenbauer, Там же, **49**, 1259 (1957).
93. L. Bateman, K. Hargrave, Proc. Roy. Soc. (London), **A224**, 389, 399 (1954).
94. K. R. Hargrave, Там же, **A235**, 55 (1956).
95. L. Bateman, J. I. Cunneen, J. Ford, J. Chem. Soc., **1956**, 3056; **1957**, 1539.
96. D. Barnard, L. Bateman, E. R. Cole, J. I. Cunneen, Chem. and Ind. (London), **1958**, 918.
97. G. W. Kennerly, W. L. Patterson, мл., Ind. Eng. Chem., **48**, 1917 (1956).
98. D. B. Denney, D. Z. Denney, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1389 (1960).
99. C. Walling, R. B. Hodgdon, мл., Там же, **80**, 228 (1958).
100. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, A. C. Poskus, J. Org. Chem., **15**, 775 (1950).
101. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2299 (1947).
102. C. F. H. Tipper, J. Chem. Soc., **1952**, 2966.
103. C. Walling, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1602 (1944).
104. S. L. Cosgrove, W. A. Waters, J. Chem., Soc., **1949**, 3189; **1951**, 388.
105. F. Wessely, E. Schinzel, Monatsch. Chem., **84**, 425, 969 (1953).
106. J. J. Batten, J. Chem. Soc., **1956**, 2959.
107. J. J. Batten, M. F. R. Mulcahy, Там же, **1956**, 2948.
108. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry Chap. 7., McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1940.
109. A. F. Bickel, E. C. Кооуман, J. Chem. Soc., **1953**, 3211.
110. C. E. Boozer, C. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3233 (1955).
111. T. W. Campbell, G. M. Corringier, Там же, **74**, 1469 (1952).
112. См. ²⁶⁵, стр. 590—595.
113. Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **34**, 405 (1960).
114. C. Walling, N. Indictor, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5814 (1958).
115. D. Buckley, S. Dunstan, H. B. Henbest, J. Chem. Soc., **1957**, 4901.
116. A. F. Bickel, E. C. Кооуман, Там же, **1957**, 2217.
117. K. U. Ingold, I. E. Puddington, Ind. Eng. Chem., **51**, 1319 (1959).
118. G. S. Hammond, C. E. Boozer, C. E. Hamilton, J. N. Sen, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3238 (1955).
119. K. U. Ingold, J. Inst. Petrol. (в печати).
120. G. S. Whitby, N. Weellman, V. W. Floutz, H. L. Stephens, Ind. Eng. Chem. **42**, 445, 452 (1950).
121. C. W. Capp, E. G. E. Hawkins, J. Chem. Soc., **1953**, 4106.
122. H. E. De La Mare, J. Org. Chem., **25**, 2114 (1960).
123. G. Egloff, J. C. Morrell, C. D. Lowry, мл., C. G. Dryer, Ind. Eng. Chem., **24**, 1375 (1932).

124. H. J. Address, мл., Ам. пат. 2945749; C. A., **55**, 3974 (1961).
125. L. Horner, W. Jurgeleit, Ann., **591**, 138 (1955).
126. C. Walling, R. Rabinowitz, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1243 (1959).
127. D. B. Denney, W. F. Goodyear, B. Goldstein, Там же, **82**, 1393 (1960).
128. A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxides, стр. 117—22. Interscience Publishers, Inc., New York, 1954.
129. M. Bassey, C. A. Bunton, A. G. Davies, T. A. Lewis, D. R. Llewellyn, J. Chem. Soc., **1955**, 2471.
130. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. химии, **29**, 425 (1960).
131. K. A. Buchanan, R. H. Bruggink, C. D. Lowry, мл., Petrol. Engr., **20**, № 2, C19 (1959).
132. A. S. Hawkes, D. O. Remter, Ам. пат. 2772211; C. A., **51**, 3984 (1957).
133. E. A. Oerriht, Ам. пат. 2758085; C. A., **51**, 3987 (1957).
134. I. E. Puddington, A. F. Sirianni, Ам. пат. 2852454; C. A., **53**, 4721 (1959).
135. O. M. Reiff, Ам. пат. 2742427; C. A., **50**, 11011 (1956).
136. M. L. Sharrah, Ам. пат. 2779784; C. A., **51**, 6998 (1957).
137. K. U. Ingold, I. E. Puddington, J. Inst. Petrol., **44**, 168 (1958).
138. P. Beltrame, Chim. e ind. (Milan), **41**, 202 (1959).
139. R. Goto, K. Maruyama, H. Suzuki, Nippon Kagaku Zasshi, **80**, 521 (1959), C. A., **55**, 3509 (1961).
140. В. А. Симанов, М. С. Немцов, ЖОХ, **30**, 1420, 2153 (1960).
141. E. Elvik, Bull. soc. chim. France, **1959**, 933.
142. J. R. Farnand, A. E. McIlhinney, W. S. Peterson, P. E. Gishler, I. E. Puddington, Can. J. Technol., **33**, 426 (1955).
143. K. U. Ingold, J. Inst. Petrol., **44**, 41 (1958).
144. W. G. Lloyd, J. Am. Chem. Soc., **78**, 72 (1956).
145. E. G. Hawkins, D. C. Quin, J. Appl. Chem., **6**, 1 (1956).
146. R. P. Bell, A. O. McDougall, J. Chem. Soc., **1958**, 1697.
147. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, B. Bischof, J. Org. Chem., **17**, 207 (1952).
148. A. J. Chalk, J. F. Smith, Trans. Faraday Soc., **53**, 1214 (1957).
149. См. ²⁶⁵, стр. 427—430.
150. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **30**, 2499 (1956).
151. Б. Г. Фрейдин, Ж. прикл. химии, **30**, 768 (1957).
152. G. S. Hammond, U. S. Nandi (частное сообщение).
153. N. Uri, Chem. & Ind. (London), **1956**, 515; Nature, **177**, 1177 (1956).
154. M. S. Kharasch, A. Fono, J. Org. Chem., **23**, 324 (1958); **24**, 72, 606 (1959).
155. D. Benson, L. H. Sutcliffe, Trans. Faraday Soc., **55**, 2107 (1959).
156. M. L. Kremer, Nature, **184**, Suppl. № 10, 720 (1959).
157. A. H. Cook, J. Chem. Soc., **1938**, 1774.
158. H. Kropf, Ann., **637**, 73, 93, 111 (1960).
159. A. Bondi, Physical Chemistry of Lubricating Oils, стр. 299—303. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1951.
160. C. N. Thompson, J. Inst. Petrol., **44**, 295 (1958).
161. M. Toyoguchi, Y. Takai, M. Kato, Bull. Japan Petrol. Inst., **2**, 50 (1960).
162. F. W. H. Matthews, J. Inst. Petrol., **35**, 436 (1949).
163. D. T. Rogers, W. W. Rice, F. L. Jonach, S. A. E. Trans., **64**, 782 (1956).
164. S. B. Twiss, E. H. Loeser, R. C. Wiquist, S. A. E. Preprint No 107D (1958); C. A., **54**, 20175 (1960).
165. C. E. Prutton, D. R. Frey, D. Turnbull, G. Dlouhy, Ind. Eng. Chem., **37**, 90 (1945).
166. C. W. Georgi, Motor Oils and Engine Lubrication, Chap. 6. Reinhold Publishing, New York, 1950.
167. J. P. Sisley, M. Loury, C. Defromont, Rev. franc. corps. a gras, **4**, 149 (1957).
168. C. E. H. Bawn, Disc. Faraday Soc., **14**, 181 (1953).
169. Б. Е. Ерофеев, Т. И. Сороко, Ж. прикл. химии, **33**, 903 (1960).
170. J. H. de Boer, J. P. Fortuin, H. I. Waterman, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc. **61B**, 170 (1958).
171. P. George, A. Robertson, J. Inst. Petrol., **32**, 383, 400 (1946).
172. P. George, A. Robertson, Trans. Faraday Soc., **42**, 217 (1946).
173. A. E. Woodward, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6189 (1953).
174. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **29**, 710 (1955).
175. C. E. H. Bawn, A. A. Pennington, C. F. H. Tipper, Disc. Faraday Soc., **10**, 282 (1951).
176. Е. Т. Денисов, ЖФХ, **32**, 1269 (1958).
177. M. S. Kharasch, G. Sosnovsky, J. Am. Chem. Soc., **80**, 756 (1958).
178. S. O. Lawesson, C. Berglund, Tetrahedron Letters, **1960**, № 2, 4.
179. N. Ohta, T. Tezuka, Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst., Tokyo, **51**, 189 (1956); C. A., **51**, 278 (1957).
180. S. Akiyoshi, C. Aso, A. Kobayashi, M. Okamura, S. Wakasa, N. Tashiro, Kogyō Kagaku Zasshi, **59**, 444 (1956); C. A., **52**, 3704 (1958).

181. N. Ohta, S. Marumo, J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect., **58**, 798 (1955); C. A., **50**, 11981 (1956).
182. G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2977 (1957); **80**, 4987, 4997, 5002 (1958); J. Org. Chem., **24**, 300 (1959); Tetrahedron, **8**, 101 (1960).
183. C. Walling, M. F. Mayahi, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1485 (1959).
184. C. J. Pedersen, Ind. Eng. Chem., **41**, 924 (1949); **48**, 188 (1956).
185. P. Kirjakka, M. Neiminen, Suomen Kemistilehti **27A**, 207 (1954); C. A., **51**, 8646 (1957).
186. Д. Г. Кнорре, Л. Г. Шушуккина, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **33**, 877 (1959); Окисление углеводов в жидкой фазе, Изд. АН СССР, 1959, 145.
187. R. W. Watson, T. B. Tom, Ind. Eng. Chem., **41**, 918 (1949).
188. G. V. Kamalyan, S. M. Araksyan, Biokhimiya, **21**, 313 (1956).
189. M. Mendelsohn, E. M. Arnett, H. Freiser, J. Phys. Chem., **64**, 660 (1960).
190. L. L. Davis, B. H. Lincoln, G. D. Byrkit, W. A. Jones, Ind. Eng. Chem., **33**, 339 (1941).
191. G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3881 (1957).
192. H. S. Blanchard, Там же, **81**, 4548 (1959).
193. M. H. Dean, G. Skirrow, Trans. Faraday Soc., **54**, 849 (1958).
194. T. G. Traylor, P. D. Bartlet, Tetrahedron Letters, **1960**, No. 24, 30.
195. Ю. А. Александрова, Ю. Хуан, Н. И. Праведников, С. С. Медведев, ДАН, **123**, 1029 (1958).
196. C. E. Boozer, B. W. Ponder, J. C. Trisler, C. E. Wrightman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1506 (1956).
197. N. A. Milas, J. T. Nolan, Там же, **80**, 5826 (1958).
198. J. Alagy, G. Clément, J. C. Balacéanu, C. r., **247**, 2137 (1958); Bull. soc. chim. France, **1959**, 1325; **1960**, 1495.
199. W. Kern, H. W. Schnecko, Macromol. Chem., **36**, 244 (1960).
200. J. L. Bolland, P. ten Haave, Trans. Faraday Soc., **43**, 201 (1947); Disc. Faraday Soc., **2**, 252 (1947).
201. A. F. Bickel, E. C. Kooyman, J. Chem. Soc., **1956**, 2215.
202. J. R. Dunn, W. A. Waters, C. Wickham-Jones, Там же, **1952**, 2427.
203. C. D. Cook, J. Org. Chem., **18**, 261 (1953).
204. C. D. Cook, N. G. Nash, H. R. Flanagan, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1783 (1955).
205. M. E. Hey, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1955**, 2753.
206. K. Ley, E. Müller, R. Mayer, K. Scheffler, Ber., **91**, 2670 (1958).
207. K. Ley, K. Scheffler, A. Rieker, E. Müller, Naturforsch., **13B**, 460 (1958).
208. R. F. Moore, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1954**, 243.
209. E. Müller, K. Ley, Ber., **88**, 601 (1955).
210. W. K. Witsiepe, University Microfilms (Ann Arbor, Michigan), L. C. Card No. Mic. 57—1566; Dissert. Abstr., **17**, 986 (1957).
211. M. Levy, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1949 (1955).
212. S. L. Cosgrove, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1951**, 1726.
213. C. D. Cook, B. E. Norcross, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3797 (1956); **81**, 1176 (1959).
214. J. Baltes, Fette, Seifen, Anstrichmittel, **56**, 984 (1954).
215. J. K. Beeconsall, S. Clough, G. Scott, Proc. Chem. Soc., **1959**, 308; Trans. Faraday Soc., **56**, 459 (1960).
216. J. E. Bennett, Nature, **186**, 385 (1960).
217. A. Fairbourn, E. A. Lucken, Proc. Chem. Soc., **1960**, 67.
218. E. Müller, K. Ley, K. Scheffler, R. Mayer, Ber., **91**, 2682 (1958).
219. J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5955 (1960).
220. J. C. McGowan, T. Powell, J. Chem. Soc., **1960**, 238.
221. W. R. Hatchard, R. D. Lipscombe, F. W. Stacey, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3636 (1958).
222. C. D. Cook, R. C. Woodworth, Там же, **75**, 6242 (1953).
223. C. J. Pedersen, Ind. Eng. Chem., **48**, 1881 (1956).
224. A. F. Bickel, H. R. Gersmann, Proc. Chem. Soc., **1957**, 231.
225. J. J. Conradi, G. A. McLaren, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4775 (1960).
226. H. R. Gersman, A. F. Bickel, J. Chem. Soc., **1959**, 2711.
227. G. R. Yohe, J. E. Dunbar, M. W. Lansford, R. L. Pedrotti, F. M. Scheidt, F. G. H. Lee, E. C. Smith, J. Org. Chem., **24**, 125 (1959).
228. D. S. Davies, H. L. Goldsmith, A. K. Gupta, G. R. Lester, J. Chem. Soc., **1956**, 4926.
229. E. M. Bickoff, J. Am. Oil Chemists Soc., **28**, 65 (1951).
230. E. M. Bickoff, G. M. Coppinger, A. L. Livingston, T. W. Campbell, Там же, **29**, 51, 445 (1952).
231. E. M. Bickoff, A. L. Livingston, C. R. Thompson, Там же, **32**, 64 (1955).
232. C. Kröger, Erdöl u. Kohle, **2**, 389 (1949).
233. A. S. Kuz'minskii, L. G. Angert, Rubber Chem. and Technol., **26**, 589 (1953).
234. C. D. Lowrey, J. C. Morrell, C. G. Dryer, Ind. Eng. Chem., **25**, 804 (1933).
235. T. R. Lusebrink, H. B. Minor, A. C. Nixon, B. M. Steckler, Fifth World Petroleum Congress, Section IV, Paper 12, 1959.

236. G. J. Miller, F. W. Quackenbush, J. Am. Oil Chemists' Soc., **34**, 249 (1957).
237. G. J. Miller, F. W. Quackenbush, Там же, **34**, 404 (1957).
238. R. N. Moore, W. G. Bickford, Там же, **29**, 1 (1952).
239. G. Pare, Rev. inst. franc. pétrole et Ann. combustibles liquides, **12**, 304 (1957).
240. R. H. Rosenwald, J. R. Hoatson, J. A. Chenieck, Ind. Eng. Chem., **42**, 162 (1950).
241. J. I. Wasson, W. M. Smith, Там же, **45**, 197 (1953).
242. C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, C. Peterson, J. Air Chem. Soc., **77**, 3380 (1955).
243. C. E. Boozer, G. S. Hammond, Там же, **76**, 3861 (1954).
244. J. C. McGowan, T. Powell, R. Raw, J. Chem. Soc., **1959**, 3103.
245. R. L. Huang, Там же, **1959**, 1816.
246. W. H. Urry, O. O. Juveland, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3322 (1958).
247. C. F. Cullis, I. Isaac, Trans. Faraday Soc., **8**, 1023 (1952).
248. O. L. Harle, J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2973 (1957).
249. A. F. Bickel, E. C. Kooyman, J. Chem. Soc., **1957**, 2415.
250. E. Baciocchi, G. Illuminati, G. Sleiter, Tetrahedron Letters **1960**, № 23, 30.
251. R. W. Taft, мл., In Steric Effects in Organic Chemistry edited by M. S. Newman, Chap. 13, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956.
252. C. D. Cook, B. E. Depatie, J. Org. Chem., **24**, 1144 (1959).
253. C. Shin, D. H. Hey, G. H. Williams, J. Chem. Soc., **1959**, 1871.
254. T. Fueno, T. Ree, H. Eyring, J. Phys. Chem., **63**, 1940 (1959).
255. G. A. Russell, Org. Chem., **23**, 1407 (1958).
256. H. C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1913 (1957).
257. J. R. Shelton, E. T. McDonel, J. Polymer Sci., **32**, 75 (1958).
258. J. R. Shelton, E. T. McDonel, J. C. Срано, Там же, **42**, 289 (1960).
259. L. G. Angert, A. S. Kuz'minskii, Там же, **32**, 1 (1958).
260. К. И. Иванов, Е. Д. Виленская, Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, 260.
261. G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., **77**, 334 (1955).
262. K. B. Wiberg, L. H. Slaugh, Там же, **80**, 3033 (1958).
263. R. P. Buckley, A. Rembaum, M. Szwarc, J. Chem. Soc., **1958**, 3442.
264. R. F. Moore, W. A. Waters, Там же, **1952**, 2432.
265. C. Walling, Free Radicals in solution, стр. 161—175, 282—285, 498—499, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
266. G. Wittig, Ann., **558**, 201 (1947).
267. L. Bateman, A. L. Morris, Trans. Faraday Soc., **49**, 1026 (1953).
268. C. F. Frye, C. B. Kretschmer, R. Wiebe, Ind. Eng. Chem., **46**, 1516 (1954).
269. H. Robertson, W. A. Waters, Trans. Faraday Soc., **42**, 201 (1946).
270. G. H. von Fuchs, H. Diamond, Ind. Eng. Chem., **34**, 927 (1942).
271. R. G. Larsen, R. E. Thorpe, F. A. Armfield, Ind. Eng. Chem., **34**, 183 (1942).
272. A. H. Turner, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1956**, 879.
273. G. Wittig, G. Pieper, Ann., **558**, 207 (1947).
274. H. H. Zuidema, Performance of Lubricating Oils, стр. 58—69, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1952.
275. С. Р. Сергиенко, П. Н. Галич, В. И. Ивлев, Ж. прикл. химии, **29**, 1716 (1956).
276. A. L. J. Beckwith, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1957**, 1665.
277. W. J. Heilman, A. Rembaum, M. Szwarc, Там же, **1957**, 1127.
278. O. L. Harle, J. R. Thomas, Division of Petroleum Chemistry, Preprints, 2 (1), 43 (1957); 131st Meeting of the American Chemical Society, Miami, Florida, April, 1957.
279. N. N. Lezhnev, A. S. Kuz'minskii, Rubber Chem. and Technol., **29**, 126 (1956).
280. E. A. Oberright, S. J. Leonardi, A. P. Kozacik, Preprints, стр. 115, of the Symposium on Additives in Lubricants, held at the 130th Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, New Jersey, September, 1956.
281. К. И. Иванов, Е. Д. Виленская, ДАН, **102**, 551 (1955); Химия и технол. топлива, **1957**, 11.
282. Д. Г. Кнорре, ЖФХ, **29**, 1285 (1955).
283. К. И. Иванов, Е. Д. Виленская, см.¹⁸⁶, стр. 77.
284. И. В. Рожков, Е. Н. Корнилова, Химия и технол. топлива и масел, **1957**, 47.
285. К. И. Иванов, Е. Д. Виленская, ДАН, **121**, 107 (1958).
286. Б. А. Долгоплюск, Д. Ш. Короткина, ЖОХ, **27**, 2226 (1957).
287. R. A. Jackson, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1960**, 1653.
288. B. D. Beitchman, J. Research Natl. Bur. Standards, **64C**, 13 (1960).
289. Esso Research and Engineering Co., Герм. пат., 944, 748; С. А., **53**, 12657 (1959).
290. M. F. Gribbins, H. R. Dittmar, Ам. пат. 2563835 и 2564106; С. Н., **45**, 9769 (1951).
291. R. E. Henze, F. W. Quackenbush, J. Am. Oil Chemists' Soc., **34**, 1 (1957).
292. L. W. Holtman, T. D. Jones, Герм. пат. 944, 747; С. А., **53**, 9644 (1959).
293. J. L. Jezl, A. P. Stuart, A. Schneider, Division of Petroleum Chemist by Preprints, 2, (1), 27 (1957); 131st Meeting of the American Chemical Society, Miami, Florida, April, 1957.

294. O. S. Privett, F. W. Quackenbush, J. Am. Oil Chemists' Soc., **31**, 169, 225 (1954).
295. O. S. Privett, F. W. Quackenbush, Там же, **31**, 321 (1954).
296. B. M. Watts, Там же, **27**, 48 (1950).
297. S. J. Leonard, E. A. Oberright, B. A. Orkin, R. V. White, Division of Petroleum Chemistry Preprints, **2**, (1), 35 (1957); 131st. Meeting of the American Chemical Society, Miami, Florida, April, 1957.
298. H. C. Black, J. H. Johnson, Ам. пат. 2680122; C. A., **48**, 9729 (1954).
299. T. L. Cantrell, H. G. Smith, Ам. пат. 2707172—5; C. A., **49**, 9921 (1955).
300. G. O. Pruett, Ам. пат. 2809164; C. A., **52**, 4164 (1958).
301. A. H. Smith, Ам. пат. 2917377, C. A., **54**, 10309 (1960).
302. J. A. Chenicek, Ам. пат. 2793944; C. A., **51**, 14253 (1957).
303. R. A. Franz, Ам. пат. 2381538; C. A., **39**, 2292 (1945).
304. H. S. Olcott, E. J. Kuta, Nature, **183**, 1812 (1959).
305. D. O. DePree, Ам. пат. 2729691; C. A., **50**, 10437 (1956).
306. J. B. McCoy, Ам. пат. 2742349; C. A., **50**, 11658 (1956).
307. J. A. Chenicek, R. H. Rosenwald, Ам. пат. 2738281; C. A., **50**, 15002 (1956).
308. M. A. Dewey, Ам. пат. 2225533; C. A., **35**, 2714 (1941).
309. C. C. Shepherd, Ам. пат. 2865722; C. A., **53**, 5660 (1959).
310. R. E. Knowlton, H. W. D. Stubbs, Англ. пат. 796603; C. A., **53**, 2602 (1959).
311. J. A. Chenicek, Ам. пат. 2843495; C. A., **52**, 17687 (1958).
312. W. M. Gearhart, B. N. Stuckey, J. Am. Oil Chemists' Soc., **32**, 287 (1955).
313. C. Golumbic, Oil & Soap, **23**, 184 (1946).
314. C. Golumbic, H. A. Mattill, Там же, **19**, 144 (1942).
315. H. R. Kraybill, L. R. Dugan, мл., B. W. Beadle, F. C. Vibrans, V. Swartz, H. Rezabek, J. Am. Oil Chemists' Soc., **26**, 449 (1949).
316. P. L. W. Crawley, J. S. Elliott, P. W. L. Gossling, Англ. пат. 793813; C. A., **52**, 21051 (1958).
317. D. B. Luten, мл., Ам. пат. 2410829; C. A., **41**, 1090 (1947).
318. E. B. Oldenburg, Ам. пат. 2796336; C. A., **51**, 17152 (1957).
319. E. L. Walters, Ам. пат. 2410846 и 2411307; C. A., **41**, 1091 (1947).
320. M. R. Brimer, Ам. пат. 2496930; C. A., **44**, 5585 (1950).
321. Mondo Nicel Co. Ltd., Англ. пат. 779825; C. A., **52**, 717 (1958).
322. М. Герасимов, Д. Рушев, А. Радиков, Изв. высш. уч. зав., нефть и газ, **1959**, № 10, 133; C. A., **54**, 3047 (1960).
323. D. Barnard, D. T. Woodbridge, Chem. & Ind. (London), **1959**, 1603.
324. E. Müller, K. Ley, G. Schelte, Ber., **90**, 2660 (1957).
325. C. Golumbic, H. A. Mattill, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1279 (1941).
326. J. P. Sisley, Rev. fermentations et inds. aliment., **5**, 126 (1950); Perfumery Essent. Oil Record., **46**, 117 (1955).
327. C. D. Evans, E. N. Frankel, P. M. Cooney, J. Am. Oil Chemists' Soc., **36**, 73 (1959).
328. A. Bell, M. B. Knowles, C. E. Tholstrup, Ам. пат. 2739066; C. A., **50**, 10432 (1956).
329. H. C. Black, Ам. пат. 2494114; C. A., **44**, 6174 (1950).
330. O. S. Privett, F. W. Quackenbush, J. A., Oil Chemists' Soc., **31**, 281 (1954).
331. C. E. Swift, W. C. Rose, G. S. Jamieson, Oil & Soap, **19**, 176 (1942).
332. Д. Г. Кнорре, Ю. Н. Ляковская, В. И. Пикульская, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, OXN, **1958**, 1422.
333. R. W. Reimenschneider, J. Turner, P. A. Wells, W. C. Ault, Oil & Soap, **21**, 47 (1944).
334. C. F. Duchacek, Ам. пат. 2860064—5; C. A., **53**, 5663 (1959).
335. E. F. Hill, Ам. пат. 2833634; C. A., **52**, 13242 (1958).
336. H. A. Mittill, Oil & Soap, **22**, 1 (1945).
337. V. P. Calkins, J. Am. Chem. Soc., **69**, 384 (1947).
338. V. P. Calkins, H. A. Mattill, Там же, **66**, 239 (1944).
339. J. E. Luvalle, A. Weiasberger, Там же, **69**, 1821 (1947).
340. D. F. Clausen, W. O. Lundberg, G. O. Burr, J. Am. Oil Chemists' Soc., **24**, 403 (1947).
341. W. Heilmann, M. Matz, B. Grünwald, H. Holland, Ztschr. Lebensm.—Untersuch. u. Forsch., **102**, 1 (1955); C. A., **49**, 14346 (1955).
342. G. G. Knapp, H. D. Orloff, Ind. Eng. Chem., **53**, 63 (1961).
343. L. Massey, A. C. M. Wilson, J. Inst. Petrol., **44**, 336 (1958).
344. L. R. Dugan, H. R. Kraybill, J. Am. Oil Chemists' Soc., **33**, 527 (1956).
345. G. S. Fisher, L. Kyame, W. G. Bickford, Там же, **24**, 340 (1947).
346. H. S. Olcott, E. Einset, Там же, **35**, 159 (1958).
347. H. S. Olcott, Там же, **35**, 597 (1958).
348. Н. И. Мицкевич, Т. И. Сороко, Б. В. Ерофеев, ДАН, **115**, 103 (1957).