

УДК 547.582.3

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ФОСФИТАМИ, СУЛЬФИДАМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Д. Г. Победимский

В статье дается обзор работ, посвященных выяснению детального механизма и количественных закономерностей в кинетике реакций перекисных соединений с фосфитами, сульфидами и ароматическими аминами. Показано, как с помощью метода ЭПР получены доказательства существования стадии одноэлектронного окисления аминов, т. е. стадии образования катион-радикалов. Проанализированы последующие превращения первично образующихся катион-радикалов и связь их с поведением аминов как инициаторов полимеризации. Рассмотрены особенности обнаружения свободных радикалов в реакциях фосфитов и сульфидов с гидроперекисями и сформулированы некоторые критерии скрыторадикального характера этих реакций. В последнем разделе обсуждаются корреляции типа уравнений Гамметта для скоростей рассматриваемых реакций, а также корреляции констант скоростей с потенциалами ионизации и средством к электрону в рамках одноэлектронного окислительно-восстановительного механизма.

Библиография — 96 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	254
II. Кинетика и механизм реакций ароматических аминов	255
III. Кинетика и механизм реакций фосфитов	262
IV. Кинетика и механизм реакций сульфидов	268
V. Окислительно-восстановительный характер реакций перекисных соединений с фосфитами, сульфидами и ароматическими аминами	271

I. ВВЕДЕНИЕ

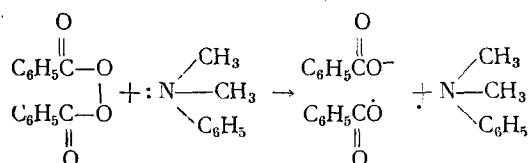
Реакции восстановления перекисных соединений фосфитами, сульфидами и ароматическими аминами — обширный и важный класс органических реакций. Исходя из представлений Н. Н. Семенова о возможности образования свободных радикалов при бимолекулярном взаимодействии валентнонасыщенных молекул, можно ожидать их образования и в этих реакциях. Такое допущение следует из того, что один из реагентов (перекись) является сильным окислителем, а другой — сильным восстановителем; при этом реакции не требуют большой энергии активации ($10 \div 20$ ккал/моль). Однако не исключено, что еще более эффективным окажется какой-либо другой механизм, не приводящий к образованию свободных радикалов. По поводу механизма реакций перекисных соединений с аминами, фосфитами и сульфидами в литературе нет однозначного мнения; поэтому представляется необходимым дать критический анализ известных в этой области результатов и их интерпретацию.

Существует, кроме того, и чисто практический аспект исследования этих реакций, связанный с поведением ароматических аминов как инициаторов радикальной полимеризации мономеров, фосфитов и сульфидов как синергистов в процессах стабилизации полимеров.

II. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Наиболее подробно изучен химизм взаимодействия ароматических аминов с перекисными соединениями, в частности с перекисью бензоила¹⁻⁶. Гамбарьяном¹ установлено, что первичные, вторичные и третичные ароматические амины быстро реагируют с перекисью бензоила (ПБ) с образованием бензойной кислоты и О-бензоилгидроксиламина или его N-алкильных производных.

Согласно гипотезе Хорнера^{2, 3}, для всех аминов первой стадией является образование комплекса амина с ПБ, в котором происходит перенос электрона из неподеленной пары амина на молекулу перекиси с образованием ионной пары и бензоатного радикала. Например, для третичного амина — диметиланилина (ДМА):



Вторая стадия заключается в переходе протона от метильной группы или фенильного кольца аминиевого катион-радикала к бензоатному аниону; при этом происходит образование радикальной пары, вступающей в дальнейшие реакции, приводящие к образованию конечных продуктов.

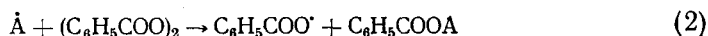
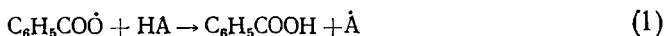
Появление интенсивной окраски при взаимодействии ДМА с ПБ в растворе хлороформа в присутствии ионов хлора Хорнер и Швенк² рассматривают как указание на образование катион-радикала ДМА.

Индивидуальный катион-радикал ДМА был получен впервые при облучении исходного амина светом⁷ длиной волны 2700 Å или при его флешфотоллизе⁸ и исследован спектрофотометрически^{7, 8}. Спектр поглощения катион-радикала в растворах Н₂О и ЕРА (изопентан: эфир: этанол=5:5:2) характеризуется широкой полосой с максимумом $\lambda_{\text{макс}} = 4600$ Å.

Появление полосы поглощения с более размытым максимумом при $\lambda_{\text{макс}} = 4600-4700$ Å наблюдали Ставрова, Перегудов и Маргаритова⁹ при взаимодействии ПБ с ДМА в ЕРА при 20°; они приписали эту полосу первично образуемому катион-радикалу диметиланилина. Действительно, этот результат без всякого сомнения является доказательством возникновения в системе ПБ+ДМА аминиевых катион-радикалов. Однако возникает вопрос, являются ли эти катион-радикалы первичными или же вторичными? Спектрофотометрия не может дать однозначного и надежного ответа; наиболее подходящим методом мог бы стать метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

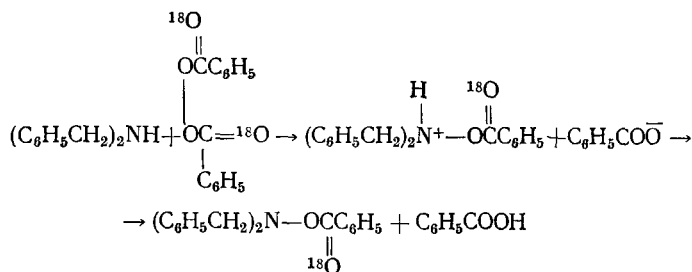
Образование нейтральных свободных радикалов при взаимодействии ПБ с ДМА и другими третичными аминами было непосредственно обнаружено в ряде работ. Хорнер² показал, что система ПБ+ДМА способна инициировать радикальную полимеризацию различных винильных соединений при 20°; причем инициирующим агентом является бензоатный радикал. Аналогичный эффект инициирования полимеризации стирола наблюдается также при добавлении к ПБ *p*-диметилтолуидина¹⁰. Имото и др.¹¹ определили эффективность инициирования при 25° полимеризации стирола системой ПБ+ДМА. Они сопоставили скорость инициирования, вычисленную из скорости полимеризации и величины $k_p/k_t^{1/2}$, со скоростью взаимодействия ПБ с ДМА; эффективность инициирования оказа-

лась равной 0,25. Грабак^{5, 12} нашел, что скорости взаимодействия ДМА, метилтолилтолуидина, тритолиламина с ПБ в растворе бензола уменьшаются в присутствии стабильного радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) или окиси азота в несколько раз; замена бензола другими растворителями также приводила к замедлению реакции. Полученные результаты объясняются тем, что радикалы, возникающие при бимолекулярном взаимодействии перекиси бензоила с третичным амином (НА), инициируют цепную реакцию по схеме:



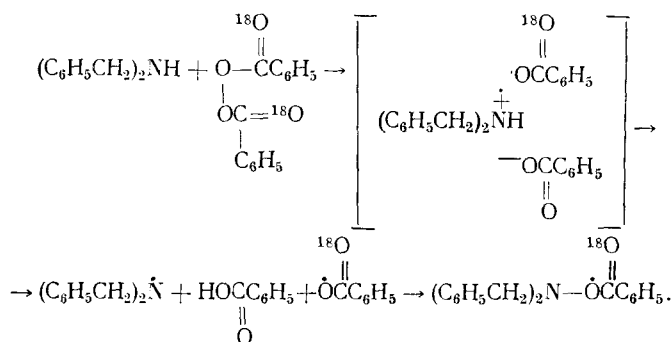
Кинетику реакции ПБ с ДМА изучали многие исследователи^{6, 10-15}, причем все они установили, что скорость пропорциональна концентрациям амина и перекиси в соответствии с бимолекулярным механизмом начальной стадии процесса. В одной работе⁶ дается значение энергии активации этой реакции, равное 14,8 ккал/моль; в другой¹⁷ она составляет 12,8 ккал/моль. Что касается инициирования полимеризации как метода количественного определения радикалов, то исследования разных мономеров, произведенные в работах¹⁴⁻¹⁷, дали для скорости полимеризации ω_n соотношение вида: $\omega_n = k[\text{ДМА}]^{1/2}[\text{ПБ}]^{1/2}$, соответствующее бимолекулярному процессу образования бензоатных радикалов. Так как реакция ПБ с ДМА имеет цепной характер, то наблюдаемый на опыте второй порядок ее может объясняться только перекрестным обрывом на бензоатном и аминном ($\dot{\text{А}}$) радикалах.

Для изучения механизма взаимодействия вторичных аминов с ПБ Дональд и Дороти Денни¹⁸ применили метод изотопной метки. Так, при действии ПБ, в молекуле которой каждый карбонильный атом кислорода содержал 1,32 ат.%, изотопа ^{18}O , на дибензиламин выделен продукт с выходом 57% — О-бензоил-N,N-дибензилгидроксиламин. Химический анализ на содержание ^{18}O показал, что это же количество изотопа сохраняется в карбонильной группе и самого О-бензоил-N,N-дибензилгидроксиламина, и продукта его сольволиза (этилатом натрия) — этилбензоата. На основании этих результатов был предложен альтернативный схеме Хорнера механизм нуклеофильной атаки амином перекисной связи с образованием ионной пары, которая путем переноса протона превращается в продукты реакции:



Аналогичный механизм предлагается также и для реакций первичных аминов¹⁸.

Следует отметить, что распределение ^{18}O в продуктах реакции может быть объяснено в рамках представлений одноэлектронного переноса:



Кроме того, многие факты свидетельствуют против концепции нуклеофильного механизма. Так, например, вторичные и первичные амины инициируют при 25° полимеризацию мономеров^{20, 21}, хотя и с низкой эффективностью; так, для дифениламина (ДФА)²⁰ она составляет $\sim 10^{-3}$. Поглощение окиси азота реагирующей системой ПБ+ДФА²² указывает на промежуточное образование свободных радикалов. Как показали Багдасарьян и Милютинская²⁰, эти радикалы способны взаимодействовать с дифенилпикрилгидразином (ДФПГ—Н), который окисляется при этом в радикал ДФПГ. Наконец, в работе²³ обнаружены методом ЭПР при смешении бензольных растворов ПБ и анилина или его *p*-CH₃- и *p*-C₂H₅-производных (при 20°) свободные радикалы; ими во всех случаях оказались дифенил-(диарил-) азотокисные радикалы. Значения констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на ядрах ¹⁴N и протонах ароматических колец и величина *g*-фактора этих радикалов (2,0059) хорошо согласуются с такой интерпретацией спектров ЭПР.

Однако ни в одной из цитированных работ не было прямого доказательства образования катион-радикала вторичного или первичного амина (согласно схеме Хорнера); кроме того, все факты, подтверждающие радикальный механизм взаимодействия этих аминов с ПБ, часто связаны с вторичными радикальными продуктами.

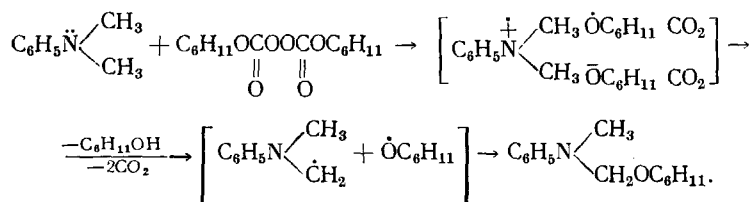
Взаимодействие ПБ с анилином, ДФА, вторичными алифатическими аминами протекает как реакция второго порядка (по начальным скоростям) с низкими энергиями активации: для ДФА—16,4²⁰, анилина 10,7²⁰, диэтиламина 10,5²² и ди-*n*-бутиламина 14,8 ккал/моль²². Так как реакции ПБ с третичными аминами, например с ДМА, характеризуются цепным течением процесса, то возникает вопрос: являются ли также цепными реакции ПБ с вторичными и первичными аминами? В работе²⁰ было показано, что добавление ДФПГ—Н не влияет на скорость реакции ПБ с ДФА, хотя ДФПГ—Н при этом превращается в ДФПГ. Если бы эта реакция была цепной, то ее скорость уменьшалась бы вследствие образования неактивного радикала ДФПГ, неспособного вести цепную реакцию. Отсутствие ингибирующего эффекта при добавлении изопрена к системе ПБ—анилин также указывает на нецепной характер этой реакции. Отсутствие изотопного эффекта при замене в молекулах анилина и ДФА атома водорода на дейтерий также противоречит предположению о цепном течении реакции, так как в случае цепной реакции отношение констант k_D/k_H для стадии (1) отличалось бы от единицы. Таким образом, реакции анилина и ДФА с ПБ, хотя и приводят к образованию свободных радикалов, однако не являются цепными.

Неясно, какая стадия определяет скорость реакции вторичных и первичных аминов с ПБ. Отсутствие изотопного эффекта в реакции N-дейтерированного соединения²⁰ свидетельствует о том, что переход атома водорода или протона от амина к ПБ не является стадией, опреде-

ляющей скорость процесса, и, возможно, что последняя определяется переходом электрона от амина к перекиси.

Сравнительно мало известно об образовании радикалов при взаимодействии аминов с перекисями другого типа — пероксидикарбонатами. Ярким примером, иллюстрирующим принципиальную возможность образования радикалов в этой системе, является наблюдение Васильевым и Налбандян²⁴ хемилюминесценции, возникающей в видимой области спектра при взаимодействии ДМА с дициклогексилпероксидикарбонатом (ЦПК) при 20° в бензоле. Было показано, что в отсутствие кислорода интенсивность хемилюминесценции I максимальна в момент смешения реагентов и уменьшается по закону $I^{-1/2} = I_0^{-1/2} + dt$, который легко получить в предположении, что возбужденный продукт образуется при бимолекулярной реакции ДМА с ЦПК.

Разуваев и сотр.²⁵ анализировали продукты этой реакции и выделили из расчета на 1 моль разложившегося ЦПК 1,97 моля CO_2 , 0,88 моля циклогексанола, 0,8 моля *N*-циклогексилоксиметил-*N*-метиланилина. На основании состава продуктов была предложена схема реакции, аналогичная схеме Хорнера для ПБ:



Так как продуктом реакции является хорошо люминесцирующее производное амина, можно полагать, что скорее всего именно это соединение, образующееся в атаке рекомбинации радикалов, служит эмиттером хемилюминесценции.

Энергетика этой реакции совершенно не изучена. Известно лишь, что для реакции диизопропилпероксидикарбоната с дифенилметиламином выполняется аррениусовская температурная зависимость вида:

$$k = 10^{11} \exp(-19400/RT), \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{26}.$$

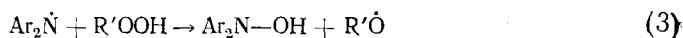
Окисление ароматических аминов органическими перкислотами, дающее окиси аминов (в случае третичных аминов) или фенолгидроксил-амины, нитрозо-, нитро-, азо- и азокси-соединения (в случае первичных и вторичных аминов) уже давно является хорошо известной синтетической реакцией (подробно химизм ее изложен в обзорах^{27, 28}).

Результаты кинетического анализа этих реакций (второй кинетический порядок, низкие энергии активации (~ 13 ккал/моль), отсутствие влияния метилметакрилата (ММА) на скорость реакции объясняются в рамках нуклеофильного механизма^{27, 29}.

Расса и сотр.³⁰ исследовали методом ЭПР промежуточные продукты окисления большого класса первичных, вторичных и третичных ароматических и гетероциклических аминов *p*-нитро- и *m*-хлор-пербензойной кислотой в различных растворителях: во всех случаях ими оказались азотокисные радикалы. Однако остаются неясными пути образования этих радикалов; ясно лишь, что они являются вторичными продуктами превращения аминов. Таким образом, в настоящее время трудно сделать однозначный вывод о применимости радикальной схемы к реакциям окисления аминов перкислотами только на основании обнаружения азотокисных радикалов, хотя такой механизм не противоречит результатам кинетического анализа.

Легко реагируют с аминами также и гидроперекиси, восстанавливаясь при этом в соответствующие спирты с достаточно высоким выходом (72—100%)³¹. Состав продуктов окисления аминов сложен и зависит от природы амина³².

В работе³³ методом ЭПР были изучены реакции гидроперекиси кумила с фентиазином, его 3,3-диметоксипроизводным и ДФА в бензольных обескислороженных (до остаточного давления 10^{-2} мм рт. ст) растворах при температурах от 20 до 160°. Уже при комнатной температуре наблюдалось образование азотных радикалов фентиазина и его производного. Когда тиамин брался в избытке (100:1 или 10:1), изменений в спектрах ЭПР этих «первичных» радикалов не происходило даже при нагревании до 60—70°. При избытке гидроперекиси и при 60—70° «первичные» азотные радикалы постепенно превращались во «вторичные» азотокисные радикалы, по-видимому, по схеме:

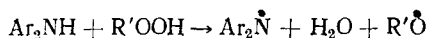


Спектры ЭПР «первичных» и «вторичных» радикалов тиаминов существенно отличаются и в расщеплении ($a_{\text{N}}^{\text{втор.}} \sim$ на 30% больше $a_{\text{N}}^{\text{перв.}}$), и в характере сверхтонкой структуры (СТС), и в величинах g -факторов ($g^{\text{перв.}} = 2,0029$; $g^{\text{втор.}} = 2,0038$). В случае ДФА сразу обнаруживался азотокисный радикал.

Образование азотокисных радикалов со 100%-ным выходом наблюдали методом ЭПР также Копингер и Свален³⁴ при окислении большого класса вторичных и третичных алифатических и вторичных ароматических аминов гидроперекисью трет-бутила (ГПТБ).

Эти результаты убедительно показывают, что во всех случаях образование азотокисных радикалов идет в соответствии со схемой, представленной реакциями (3) и (4).

Остается неясным механизм первичного элементарного акта взаимодействия гидроперекисей с аминами. В работе³³ предположено, что азотные радикалы образуются из аминов по молекулярному механизму:



Подобный механизм, только для замещенного гидразина, рассматривает также Маруяма и сотр.³⁵ При действии ГПТБ на ДФПГ—Н в бензоле при 60° они обнаружили и идентифицировали методом ЭПР гидразильный радикал сравнением СТС и общей ширины его спектра ЭПР с эталоном—радикалом ДФПГ. Окисление трифенилгидразина протекало в более мягких условиях (4°) и сопровождалось появлением последовательно трех видов спектров ЭПР, которые были отнесены соответственно к радикалам $\text{Ph}_2-\dot{\text{N}}\text{Ph}$, $\text{Ph}\dot{\text{N}}-\text{OH}$ и $\text{Ph}_2\text{N}\dot{\text{O}}$. Однако интерпретация в этой работе спектров ЭПР первых двух радикалов вызывает сомнения, а следовательно, и отнесение их к этим продуктам не может считаться однозначным.

В ряде работ изучалась кинетика реакций гидроперекисей с аминами. Было показано, что скорости этих реакций описываются кинетическим уравнением второго порядка; результаты кинетического анализа приведены в табл. 1.

Из проведенного анализа литературных данных следует, что формальная кинетика реакций перекисных соединений с ароматическими аминами и состав продуктов реакций достаточно полно изучены; нуж-

ТАБЛИЦА 1

Величины предэкспонента и энергии активации для реакций аминов с гидроперекисями

Амин	Гидроперекись	Растворитель	k_0 , л/моль·сек	$E_{\text{акт}}$, ккал/моль	Ссылка на литературу
Диэтиламин	Гидроперекись кумила	Вода	$8,7 \cdot 10^9$	17,0	35
Триэтиламин	Гидроперекись кумила	Вода	$5,4 \cdot 10^8$	14,7	37
Пиридин	Гидроперекись третичного бутила	Хлорбензол	$1,9 \cdot 10^7$	21,0	38
Трифенилгидразин	Гидроперекись третичного бутила	Бензол	$0,2 \cdot 10^2$	5,6	35*
N-Циклогексил-N'-фенил-p-фенилендиамин	Гидроперекись полипропилена	Твердая фаза	$1,3 \cdot 10^5$	13,0	39

* Значения k_0 и $E_{\text{акт}}$ определены нами по данным работы³⁹.

дался в уточнении лишь основной пункт механизма — обнаружение и идентификация первичных катион-радикалов аминов и интерпретация превращений радикалов.

Результаты экспериментов, проведенных в работах⁴⁰⁻⁴², однозначно подтверждают существование стадии одноэлектронного окисления аминов, т. е. стадии образования катион-радикалов; это четко подтверждается наблюдением спектров ЭПР катион-радикалов диметиланилина, N,N,N',N'-тетраметил-p-фенилендиамина, 2,2',4,4',6,6'-гексаметоксидифениламина, p-фенилендиамина, N-изопропил-N'-фенил-p-фенилендиамина, образующихся при действии различных перекисных соединений: перекиси бензола, дициклогексилпероксидикарбоната, гидроперекиси трет-бутила, озонидов олефинов*. Были определены константы изотропного и анизотропного СТВ на ядрах ^{14}N и протонах аминогрупп и ароматических колец, а также значения плотностей неспаренного электрона.

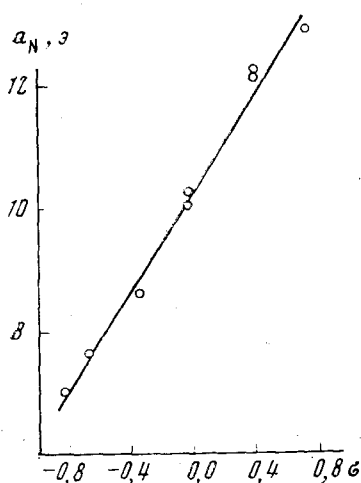


Рис. 1. a_N/σ — диаграмма для констант СТВ катион-радикалов ДМА и его пара-производных

Так, например, катион-радикал ДМА дает спектр ЭПР со сложной СТС, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона с ядром азота ($a_N = 10,0$); протонами метильных групп ($a_{\text{H}(\text{NCH}_3)} = 11,8$) и орто- ($a_{\text{H}}^o = 1,7$), мета- ($a_{\text{H}}^m = 0,8$) и пара- ($a_{\text{H}}^p = 5,2$ э) протонами ароматического кольца.

Следует отметить, что значение найденной константы a_N находится в хорошем согласии с данными⁴³⁻⁴⁵ для катион-радикалов пара-замещенных диметиланилинов, образующихся при окислении аминов ионами Ce^{4+} в проточной системе⁴³ или электрохимически^{44, 45}. В табл. 2 приведены константы СТВ на ядрах ^{14}N для катион-радикалов ДМА и его пара-производных (в эрстедах); видно, что величины констант a_N коррелируют с σ -параметрами Гамметта, причем эта зависимость является линейной (рис. 1).

* О реакции аминов с озонидами раньше не сообщалось.

ТАБЛИЦА 2

Величины a_N (э) катион-радикалов ДМА и его пара-производных

Соединение	a_N , э	$\sigma_{\text{пара}}$	Ссылки на литературу
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_2$	6,99	—0,83	41
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2$	7,62	—0,66	45
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OH}$	8,6	—0,32	45
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$	10,0	0,0	40, 41
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NHCOCH}_3$	10,24	0,0	45
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CHO}$	12,1	0,45	45
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5$	12,14	0,45	45
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}_2$	12,8	0,78	45

Далее, простым методом МО (Хюккеля) в работе⁴⁵ был проведен расчет электронной структуры катион-радикала ДМА. Кулоновский и обменный интегралы для атома азота полагались в виде: $a_N = a_{\text{с}} + 0,50 \beta_{\text{сс}}$ и $\beta_{\text{сн}} = \beta_{\text{сс}}$. Полученное в результате расчета значение плотности неспаренного электрона на атоме азота $\rho_{\text{л}}^{\text{N}}$ составило 0,5181. Используя это теоретическое значение $\rho_{\text{л}}^{\text{N}}$, с помощью известного соотношения $a_N = Q_N \rho_{\text{л}}^{\text{N}}$ (где $Q_N = 20,6$ э⁴⁶) можно оценить константу a_N в катион-радикале ДМА. Рассчитанная таким образом величина a_N составила 10,7 э; она весьма близка к экспериментальному значению a_N , приведенному в табл. 2.

В спектре ЭПР катион-радикала другого амина—2,2',4,4',6,6'-гексаметоксидифениламина имеются четыре линии с соотношением интенсивностей, близким к 1:2:2:1, которые обусловлены взаимодействием неспаренного электрона с приблизительно эквивалентными ядром ^{14}N и протоном NH-группы ($a_N = 7,5$; $a_{\text{H}(\text{NH})} = 8,1$ э). Этот катион-радикал очень устойчив: он четко наблюдается в течение нескольких суток, причем в кислых средах выход его близок к 100%-ному.

Исследование катион-радикалов аминов проводили в различных растворителях. В неполярных растворителях катион-радикалы обычно неустойчивы и претерпевают вторичные превращения. Последовательность этих превращений хорошо иллюстрируется следующим примером.

Катион-радикал депротонируется в азотный радикал. Спектр ЭПР азотного радикала представляет триплет 1:1:1, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с ядром азота ($a_N = 8,1$ э). Далее, эти азотные радикалы могут рекомбинировать друг с другом в гидразин. В результате вторичного переноса электрона с гидразина на перекись или на первичный катион-радикал возникает вторичный катион-радикал гидразина. Спектр ЭПР его при 20°С и при 77°К состоит из пяти линий, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами азота. Константа изотропного СТВ для этого ка-

тион-радикала равна 6,6, анизотропного — 5,2 э, плотность неспаренного электрона на каждом атоме азота — 0,41⁴¹.

Анализ структуры катион-радикалов и их превращений позволил авторам^{40, 41} представить следующую общую схему взаимодействия перекисных соединений с ароматическими аминами:

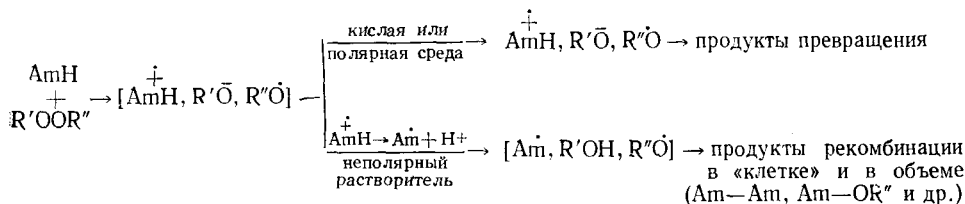


Схема включает перенос электрона с амина на перекись и образование ион-радикальной пары. В кислой и полярной средах происходит стабилизация катион-радикалов. В неполярных растворителях катион-радикал депротонируется в радикальные продукты.

В рамках этой схемы можно объяснить эффективность инициирования полимеризации системой амин — перекись; она определяется конкуренцией вероятности выхода индивидуального радикала в объем и вероятности перехода протона от катион-радикала к аниону с последующей внутриклеточной рекомбинацией радикальной пары.

Таким образом, обнаружение методом ЭПР катион-радикалов различных ароматических аминов^{40–42} однозначно доказывает гипотезу о переносе электрона как первой стадии взаимодействия аминов с различными перекисными соединениями: диацилперекисью, пероксидикарбонатом, гидроперекисью и озонидами олефинов. Это означает, что механизм одноэлектронного окисления ароматических аминов является, по-видимому, общим для всех классов перекисных соединений; ранее прямых доказательств для такого вывода не было получено. Можно полагать, что такой механизм, по-видимому, будет справедлив также и для алифатических аминов.

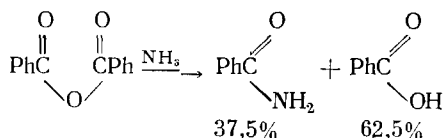
III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ФОСФИТОВ

Если реакции большинства перекисных соединений с аминами достаточно хорошо изучены и факт образования свободных радикалов в этих реакциях не вызывает сомнения, то изучение реакций перекисных соединений с фосфитами общей формулы $(\text{RO})_3\text{P}$ (где R = алкильная или арильная группа) ограничивалось до недавнего времени лишь стереохимическими и изотопноаналитическими исследованиями, на основании которых нельзя сделать однозначные и надежные заключения о механизме реакций; кроме того, выводы о характере реакций часто сделаны, как это будет показано дальше, на основании анализа реакций их аналогов — фосфинов R_3P .

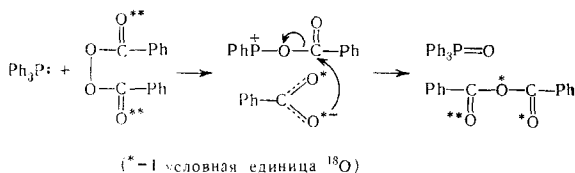
Перекисные соединения в мягких условиях (при 0° и ниже) реагируют с фосфинами и фосфитами с образованием соответствующих производных, содержащих фосфорильную группу $\text{P}=\text{O}$ (подробно химизм реакций изложен в обзорах^{47–51}). Эти реакции протекают с большим тепловым эффектом (значения энергий связи $\text{P}=\text{O}$ лежат в области 120–150 ккал/моль^{47, 52}). Реакциям способствуют также более легкая поляризуемость атома фосфора по сравнению с атомом азота и, возможно, $d_\pi - p_\pi$ -сопряжение, снижающее энергию переходного состояния.

Денни и сотр.⁵³ изучали механизм реакции перекиси бензоила с трифенилфосфином методом изотопной метки: один из реагентов — ПБ — содержал изотоп ^{18}O в карбонильной группе. Было установлено, что тяжелый изотоп целиком переходит в один и тот же конечный продукт — бензойный ангидрид (в другом продукте — фосфиноксиде — ^{18}O отсутствует); это означает, что атом кислорода карбонильной группы не участвует в акте взаимодействия.

Распределение ^{18}O в ангидриде определяли реакцией с жидким амином. Оказалось, что 37,5% активного кислорода содержится в бензамиде:



Такое распределение, по мнению авторов, возможно только в случае атаки фосфином перекисного кислорода, приводящей к образованию ионной пары; последняя затем превращается при S_N2 -нуклеофильном замещении в конечные продукты реакции:



Ионный механизм постулируется также для реакции ПБ с триаллилфосфитом⁵¹, причем только на основании обычного анализа конечных продуктов (фосфата и ангидрида).

Однако, так же как и в случае аминов, распределение ^{18}O в продуктах реакции ПБ с фосфином может быть объяснено в рамках представлений о переносе электрона как первой стадии этого взаимодействия, при этом метод изотопной метки устанавливает однозначно лишь то, что не происходит обмена кислородных атомов карбонильных групп, и не дает более подробных сведений о характере первичного элементарного акта взаимодействия перекисей с фосфинами, а следовательно, и с фосфитами.

Из реакций фосфитов с другими перекисными соединениями значение имеют их реакции с гидроперекисями; наиболее существенно то, что для этих реакций в настоящее время удалось количественно объяснить механизм их элементарных стадий.

Первая работа была опубликована в 1959 г. Уоллинг и Рабинович⁵⁴ установили, что триалкилфосфиты разрушают гидроперекиси, давая триалкилфосфат и спирт. Авторы⁵⁴ предполагают, что в промежуточной стадии образуется ионная пара $[(\text{RO})_3\text{P}^+-\text{OR}', -\text{OH}]$. Однако в работе Денни⁵⁵ считают более вероятным образование пары иного строения $[(\text{RO})_3\text{P}^+-\text{OH}, -\text{OR}']$, превращающейся в продукты (фосфат и спирт) при переносе протона.

Последнее предположение основано на том, что, во-первых, восстановление гидроперекисей фосфинами в растворе этанол — H_2^{18}O дает фосфиноксид и спирт, не содержащие ^{18}O , что объясняется отсутствием свободных ионов $-\text{OH}$ и изотопного обмена их с ионами растворителя

$-^{18}\text{OH}$, и, во-вторых, в образующемся спирте сохраняется оптическая активность исходной гидроперекиси ⁵⁶.

Однако и эти аргументы Денни в пользу нуклеофильного механизма могут трактоваться в рамках одноэлектронного механизма.

Изотопный обмен с $-^{18}\text{OH}$ необязателен, поскольку ион-радикальная пара $[(\text{RO})_3\dot{\text{P}}^+; \text{R}'\text{O}\ddot{\text{O}}\text{H}]$ может мономолекулярно превращаться в радикальную пару $[(\text{RO})_3\dot{\text{P}}-\text{OH}, \text{R}'\ddot{\text{O}}]$.

Далее, оптическая активность сохраняется не только в анионах $\text{R}'\text{O}^-$, но и в радикалах $\text{R}'\ddot{\text{O}}$. Так, при пиролизе левовращающей α -фенилэтилтрет.-бутилперекиси в тиофеноле образуется α -фенилэтанол ⁵⁷, т. е. в алкоксильном радикале оптическая активность не исчезает *.

Учитывая недостаточную обоснованность выдвинутой схемы, Денни сам подвергает ее сомнению и предлагает другой механизм начальной стадии, включающий миграцию атома водорода в трехцентровом активированном комплексе

$\left[\begin{array}{c} \text{R}'-\text{O} \cdots \text{O}-\text{P}(\text{OR})_3 \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right]$. Однако и такой путь маловероятен, так как предполагает разрыв сразу двух связей в одном активированном комплексе. Вероятнее всего процесс будет состоять из последовательности элементарных актов разрыва через промежуточное образование радикалов $\text{R}'\ddot{\text{O}}$ и $\text{HO}\dot{\text{P}}(\text{OR})_3$.

Исходя из этого предположения, в работах ^{40, 59, 60} было показано, что введение стабильных иминоксильных радикалов, являющихся сильными акцепторами свободных радикалов ⁶¹, в систему гидроперекиси — алифатический фосфит [триэтил-(ТЭФ), трипропил-(ТПФ), дифенилизооктилфосфит] приводит к их гибели **. Это означает, что в реакции гидроперекисей с фосфитами образуются свободные радикалы. Был измерен выход свободных радикалов в реакции, составляющий по порядку величины 10^{-4} . Прямые опыты по обнаружению методом ЭПР свободных радикалов алифатических фосфитов не дали положительных результатов, по-видимому, из-за высокой скорости гибели радикалов и соответственно низкой их стационарной концентрации.

Поскольку элементарный акт гибели радикалов является экзотермичным, следовало ожидать появления хемилюминесценции (ХЛ) в исследуемой системе; кроме того, энергия, выделяющаяся в результате этих реакций, достаточна для электронного возбуждения их конечных продуктов (например, тепловой эффект реакции ТЭФ с ГПТБ, оцененный нами как разность теплот образования конечных продуктов (фосфата и спирта) и исходных реагентов, составил ~ 116 ккал/моль; при расчете использовались значения ΔH_f° для фосфита и фосфата, полученные в работах ^{62, 63}).

Действительно, в работах ^{40, 64} было обнаружено свечение при взаимодействии ГПТБ с ТЭФ и ТПФ в бензоле при 20° в отсутствие кислорода. Было найдено, что интенсивность свечения и константа скорости реакции не менялись в присутствии стабильных иминоксильных радикалов; при этом акцептор использовался в тех же концентрациях, при которых, как было показано методом ЭПР ⁵⁹, он полностью перехватывает все радикалы, вышедшие в объем. Этот результат существен; он означает,

* Недавно Бентрюде ⁵⁸ установил, что переход атома кислорода от $\text{R}'\ddot{\text{O}}$ радикалов к оптически активным фосфинам $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{P}$ происходит с сохранением конфигурации; т. е. в фосфоранильном радикале $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\dot{\text{P}}-\text{OR}'$ оптическая активность тоже не исчезает.

** Эксперимент с кинетикой гибели акцептора (20° , бензол) проводился на спектрометре ЭПР-2 ИХФ.

что на акт возбуждения не влияют дополнительные активные компоненты химической системы, т. е. эмиттер (им оказалась триплетная молекула продукта реакции — фосфата⁶⁴) появляется в экзотермическом акте гибели свободных радикалов $R'\dot{O}$ и $HO\dot{P}(OR)_3$ не в объеме, а в «клетке», в которой они образуются.

Таким образом, хемилюминесценция, наблюдающаяся при взаимодействии ГПТБ с фосфитами, является источником информации о внутриклеточных процессах.

Возникает вопрос о причинах низкого выхода радикалов из клетки в объем ($\sim 10^{-4}$ от числа прореагировавших молекул гидроперекиси). Одна из них, вероятно, состоит в близком расположении радикалов в «клетке».

Известна⁶⁵ сильная зависимость клеточного эффекта от «диаметра» «клетки», т. е. от расстояния r_0 между центрами радикалов пары в момент ее образования. Так, при термическом распаде (65°) диацетилперекиси, когда рекомбинирующие в «клетке» $\dot{C}H_3$ радикалы разделены двумя большими молекулами CO_2 , выход этана (мера клеточного эффекта) составляет 6%, а при фотоллизе азометана, когда метильные радикалы разделены только молекулой N_2 , выход этана возрастает сразу на порядок (65%). Следовательно, в отсутствие инертных молекул радикалы в паре $[(RO)_3(OH)P\dot{O}R']$ могут находиться рядом и вероятность клеточного эффекта становится близкой к единице.

Другой, кинетической причиной низкого выхода радикалов из «клетки» может быть высокая скорость диспропорционирования радикалов в продукты реакции — фосфат и спирт; константу скорости этого процесса можно оценить, используя для этого полученные в нашей работе⁴⁰ экспериментальные данные, характеризующие зависимость «клеточного» эффекта в реакциях ГПТБ с ТЭФ и ТПФ от вязкости растворителя и температуры.

Так как было установлено⁴⁰, что радикалы выходят в объем только путем диффузии (энергия активации выхода $E_f \sim 2,9$ ккал/моль; это величина, типичная для энергии активации диффузии частиц в жидкости⁶⁶), то в этом случае вероятность выхода

$$f = \frac{k_{\text{дисс.}}}{k_{\text{дисс.}} + k_{\text{хим.}}},$$

а отношение ее к вероятности диспропорционирования в «клетке»

$$\frac{f}{1-f} = \frac{k_{\text{дисс.}}}{k_{\text{хим.}}}, \quad (I)$$

где $k_{\text{дисс.}}$ — константа диссоциации пары (сек^{-1}); $k_{\text{хим.}}$ — константа химического мономолекулярного превращения пары в продукты реакции (сек^{-1}), т. е. величина, обратная времени жизни пары. Вязкость и константа диссоциации пары в рамках гидродинамической модели Стокса—Эйнштейна связаны друг с другом соотношением⁶⁷:

$$k_{\text{дисс.}} = \frac{6D}{r_0^2} = \frac{kT}{\pi r_0^3 \eta},$$

где η — вязкость среды, D — коэффициент диффузии. Поскольку вероятность f выхода радикалов из «клетки» в объем \sim на 4 порядка меньше вероятности химической реакции пары, то соотношение (I) упрощается:

$f \cong \frac{k_{\text{дисс.}}}{k_{\text{хим.}}}$, откуда после подстановки выражения $k_{\text{дисс.}}$ можно полу-

чить следующую зависимость f от вязкости растворителя при постоянной температуре

$$f = \frac{kT}{\pi r_0^3 \cdot k_{\text{хим.}}} \cdot \eta^{-1} \quad (\text{II})$$

и от T/η при различных температурах для одного и того же растворителя

$$f = \frac{k}{\pi r_0^3 \cdot k_{\text{хим.}}} \cdot T/\eta \quad (\text{III})$$

Как видно из рис. 2, эти формулы достаточно хорошо выполняются на опыте. Из обоих графиков следует, что при среднем диаметре «клетки» $r_0 = 15 \text{ \AA}$ константа скорости реакции равна $1,6 \cdot 10^{13}$ (для реакции ТЭФ) и $4 \cdot 10^{12}$ (для реакции ТПФ) сек $^{-1}$; эти значения близки к частоте

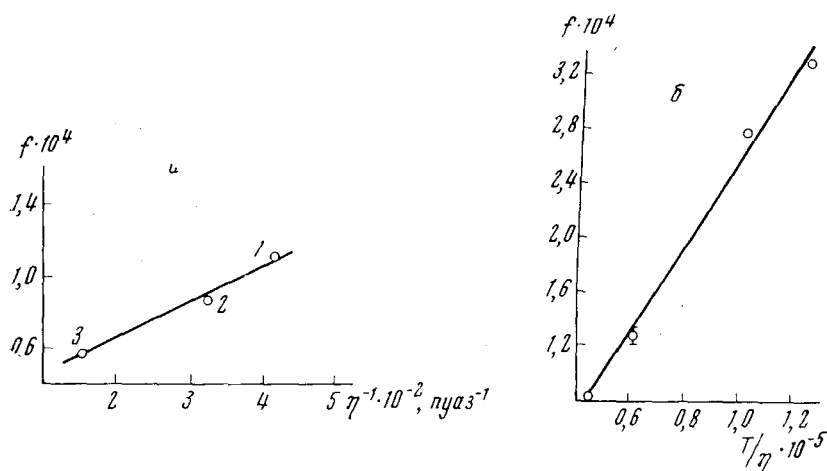
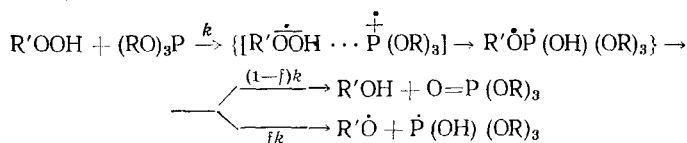


Рис. 2. Зависимость выхода радикалов из «клетки» в объем от η^{-1} — вязкости растворителя (по уравнению (II)): 1 — пентан, 2 — гексан, 3 — бензол (реакция ГПТБ с ТЭФ, 20°); б — величины T/η (по уравнению (III)) (реакция ГПТБ с ТПФ в гексане, $-30^\circ \div +42^\circ$)

мономолекулярного распада; кроме того, линейность функций f от η^{-1} ($T = \text{const}$) и от T/η указывает, что константа внутриклеточного диспропорционирования радикалов, как и следовало ожидать, практически не зависит от температуры.

Кинетическую схему образования радикалов в реакции гидроперекисей с алифатическими фосфитами в общем виде можно представить следующим образом:



В первой стадии происходит перенос электрона с фосфита на гидроперекись с образованием ион-радикальной пары; последняя неустойчива в нейтральных растворителях и мономолекулярно превращается в радикальную пару. Пара исчезает главным образом путем внутриклеточного диспропорционирования с образованием молекулярных продуктов — фосфата и спирта. Эта схема подтверждается данными радикального акцеп-

тирования и хемилюминесценции*; кроме того, идея о переносе электрона как первой стадии такого взаимодействия согласуется со способностью алифатических фосфитов образовывать парамагнитные комплексы с переносом заряда (КПЗ) с такими типичными акцепторами электронов как *p*-хлоранил⁷¹, трифторнитрозометан⁷² и др.

Таким образом, в рамках такого *скрыто-радикального* механизма находит объяснение низкий выход радикалов в объем ($\sim 10^{-4}$).

Однако следует отметить, что низкий выход можно интерпретировать также и другим способом. Можно считать, что реакция идет в основном по нерадикальному, т. е. ионному или молекулярному механизму, а доля радикального пути мала ($\sim 10^{-4}$). Обе альтернативы эквивалентны в кинетическом смысле; поэтому далее будут рассмотрены другие критерии, которые позволили бы сделать выбор.

Известно⁷³, что одной из особенностей жидкофазных радикальных реакций является эффект «клетки». Этот эффект связан с подвижностью частиц в жидкой фазе. Поэтому в рамках гидродинамической модели Стокса—Эйнштейна следует ожидать зависимости выхода радикалов от вязкости растворителя. Действительно, такая зависимость выполняется в случае реакций фосфитов с гидроперекисями^{40, 59}.

Во-вторых, энергия активации выхода радикалов из «клетки» в объеме должна составлять величину, близкую к значению энергии активации диффузии радикалов в жидкости, т. е. 2—4 ккал/моль⁷³. В случае реакции фосфитов (ТПФ, гексан) эта энергия равна 2,9 ккал/моль⁴⁰.

В-третьих, если в двух разных растворителях с близкой вязкостью (бензол и стирол) константа скорости основного процесса не меняется, но выход радикалов в одном из них резко возрастает (более чем на порядок⁵⁹), можно полагать, что доля радикального пути оказывается гораздо большей. Этот факт нельзя объяснить, не приняв радикального характера реакции. По-видимому, в стироле появляется новый механизм выхода радикалов из «клетки» — химическая эстафета; кроме того, стирол может влиять на время жизни радикальной пары за счет сольватационных эффектов.

Далее, тот факт, что эмиттер ХЛ возникает не в объеме, а в «клетке», может служить указанием, что в «клетке» главным образом протекают радикальные процессы. Однако для ясного понимания механизма акта, в котором появляется эмиттер, необходим анализ его возбужденного состояния. Было найдено⁶⁴, что эмиттером ХЛ в реакции ГПТБ с ТЭФ является молекула фосфата в триплетном состоянии. Этот вывод можно рассматривать как доказательство того, что ХЛ является результатом только реакции свободных радикалов. К этому приводят следующие соображения. Допустим, что свечение возникает в ионной реакции $R'O^- + HO\dot{P}(OR)_3 \rightarrow R'OH + O=P(OR)_3$ (по Денни⁵⁵) за счет переноса протона от катиона к аниону $R'O^-$. Протон в катионе слабо связан с атомом кислорода за счет неподеленной пары электронов последнего; это означает, что связь $P=O$ в катионе уже существует и лишь слабо возмущена протоном. Поэтому анион, входя в контакт с катионом, «отрывает» протон, так что энергия образовавшейся при этом молекулы фосфата по-

* В принципе образование радикала с неспаренным электроном на атоме фосфора как кинетически независимой частицы возможно и в реакциях триалкилфосфитов со свободными радикалами, в частности, с *трет.*-BuO-радикалами. Экспериментально это недавно подтверждено обнаружением химически индуцированной динамической поляризации ядер ³¹P в триалкилфосфатах и диалкилфосфонатах⁶⁸, наблюдением спектров ЭПР *трет.*-Bu-радикалов⁶⁹ продуктов распада первичных фосфоранильных радикалов $(RO)_3P-O-$ —*трет.*-Bu, а также анализом распределения изотопной метки-ядер ¹⁴C в *трет.*-бутилфосфате⁷⁰.

что не изменяется. Это приводит к тому, что вся энергия, выделившаяся в результате рекомбинации $R'O^-$ и протона, локализуется на молекуле спирта и с высокой вероятностью деградирует по внутренним степеням свободы. Таким образом, в рамках ионного механизма Денни трудно объяснить возбуждение молекулы фосфата. Локализации энергии электронного возбуждения на молекуле фосфата следует ожидать в акте диспропорционирования радикалов $R'O$ и $HO\dot{P}(OR)_3$, когда отрыв атома водорода может приводить к триплетному возбуждению двойной связи фосфата.

Наконец, следует напомнить, что низкие выходы радикалов ($\sim 10^{-3}$) наблюдаются также в системе ПБ—ДФА; этот факт авторы²⁰ объясняют также высокой скоростью рекомбинации в «клетке» радикалов — азотного и бензоатного. В последнем случае нет никаких сомнений, что реакция протекает целиком по радикальному механизму. В этом смысле реакция аминов, фосфитов, а также сульфидов, как будет показано ниже, имеют общие свойства и общие особенности.

Таким образом, совокупность этих критериев заставляет предпочесть *скрыто-радикальный* характер взаимодействия гидроперекисей с алифатическими фосфитами.

В рамках представлений скрыто-радикального механизма находит объяснение взаимное усиление эффективности фенолов и фосфитов при ингибированном окислении полимеров⁶⁰; оно обусловлено высокой эффективностью фосфитов в подавлении вырожденного разветвления.

В ряде работ исследовалась кинетика реакций гидроперекисей с алифатическими, ароматическими и смешанными фосфитами, которая измерялась по расходу гидроперекиси^{59, 74, 75}, стабильных радикалов^{59, 60} и по хемилюминесценции, впервые обнаруженной авторами⁶⁴ в этих реакциях. Было найдено, что скорости этих реакций подчиняются кинетическому уравнению первого порядка по каждому компоненту. Так, для реакции три-*трет*-бутил-фенилпирокатехинфосфита с гидроперекисью 1,1-дифенилэтана в бензоле константа скорости имеет вид: $k = 2,4 \cdot 10^8 \exp(-14000/RT)$, л/моль·сек*; для константы скорости реакции трипропилфосфита с ГПТБ в гексане получено следующее выражение⁴⁰: $k = (0,5 \pm 0,1) \cdot 10^2 \cdot \exp(-5200 \pm 1400/RT)$, л/моль·сек. Видно, что, как и в случае аминов, реакция фосфитов с гидроперекисями характеризуется низкой энергией активации.

IV. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ СУЛЬФИДОВ

Рассмотрим теперь реакции с участием сульфидов, которые, по-видимому, представляют еще один пример окислительно-восстановительных реакций перекисных соединений. В литературе имеются несколько примеров, подтверждающих эту гипотезу.

Так, Миноура и сотр.⁷⁶, изучая эффективность инициирования полимеризации ММА различными гидроперекисями, обнаружили эффект ускорения процесса добавками дибензилсульфида при 50°. Кинетический анализ показал, что скорость полимеризации выражается следующей зависимостью:

$$w_n = (k_p/k_t^{1/2})[MMA]^{1.3}[R_2S]^{1/2}[R'OOH]^{1/2}.$$

Это показывает, что свободные радикалы, инициирующие полимеризацию ММА, образуются в бимолекулярной реакции гидроперекиси с сульфидом; следует, однако, отметить, что в работе⁷⁶ отсутствует оценка эффективности такого инициирования.

Выход свободных радикалов в реакциях гидроперекисей с сульфидами (дилаурилтиодипропионат и дибензилсульфид) впервые был изме-

* Значения k_0 и $E_{акт}$ оценены нами по данным работы⁷⁴.

рен в работе ⁷⁷ с помощью метода стабильных иминоксильных радикалов; он оказался мал ($\approx 10^{-4}$). Авторами ⁷⁷ была предложена кинетическая схема реакции, аналогичная схеме, использованной для реакции фосфитов ⁵⁹ (см. стр. 266). Как и в случае фосфитов, низкий выход радикалов в реакциях сульфидов с гидроперекисями объясняется близостью расположения радикалов в паре и высокой скоростью их диспропорционирования в продукты реакции; со скоростью этого внутримолекулярного процесса не может сильно конкурировать даже присоединение радикалов по двойной связи. Так, в стироле, где константа скорости такая же, как в бензоле, выход радикалов при 20° составил $3,3 \cdot 10^{-3}$. Этот пример, а также данные о низком выходе радикалов в реакциях аминов и фосфитов ^{20, 59} иллюстрируют общий скрыто-радикальный характер взаимодействия сульфидов, фосфитов и ароматических аминов с перекисными соединениями.

Далее, Шмидт и сотр. ⁷⁸ наблюдали с помощью метода ЭПР образование катион-радикалов производных дифенилсульфида (4,4'-диметил-, 4,4'-диметокси-, 4,4'-диметокси-3,3'-диметил-, 4,4'-диметокси-2,2'-дихлор-, 4,4'-диокси-, 4,4'-диокси-3,3', 6,6'-тетрахлор-, 4,4'-диокси-6,6'-дихлор-дифенилсульфид) при окислении их ионом персульфата в растворе концентрированной серной кислоты при 20°. Например, спектр ЭПР катион-радикала 4,4'-диметокси-дифенилсульфида (g -фактор 2,0079) состоит из 9 линий с расщеплением 1,25 э., обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с восемью эквивалентными протонами ароматических колец (по-видимому, плотность неспаренного электрона на орто- и мета-протонах одинакова); при этом наблюдаемое соотношение интенсивностей СТС (0,6 : 7 : 27 : 54 : 70 : 53 : 23 : 4 : 0,6) оказалось близким соотношению, ожидаемому для протонной структуры (1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 8 : 1). Выделение с $\sim 100\%$ -ным выходом этого катион-радикала в индивидуальном состоянии (в виде гексахлорстанната) однозначно доказывает протекание исследуемой реакции исключительно через одноэлектронный перенос.

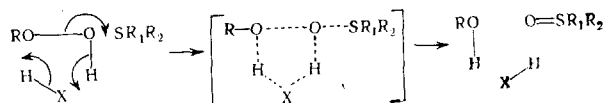
Катион-радикалы $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ были обнаружены ⁷⁷ также при взаимодействии гидроперекиси кумила, ПБ и ЦПК с исходным сульфидом в CF_3COOH в смесях ее с полярными растворителями (т. е. в средах, где стабилизируются катион-радикалы). Найденные константы СТВ ($a_N^o = a_N^m = 1,35$ э) близки к константам, измеренным для того же катион-радикала, полученном при окислении ионом персульфата ⁷⁸. Этот результат существен; его можно рассматривать как подтверждение предложенного механизма образования свободных радикалов при взаимодействии гидроперекисей с алифатическими сульфидами ⁷⁷.

В ряде работ были изучены продукты и кинетика реакций перекисных соединений (диацилперекисей, перкислот, гидроперекисей) с сульфидами. При умеренных температурах ПБ и гидроперекиси обычно дают только сульфоксиды $\text{R}_2\text{S}=\text{O}$, тогда как перкислоты превращают сульфиды через сульфоксиды в сульфоны R_2SO_2 ^{27, 28, 79}. Скорости этих двух стадий существенно отличаются; например, перуксусная кислота в CH_3COOH окисляет дифенилсульфид до сульфоксида в ~ 1000 раз быстрее, чем сульфоксид в сульфоне ⁸⁰. Хорнер ^{81, 82} показал, что реакции сульфидов с ПБ в хлороформе описываются кинетическим уравнением второго порядка; причем алифатические сульфиды реагировали при 20° быстрее, чем ароматические [для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ константа скорости реакции равна $\sim 3,6 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек, для $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5$ — $4,5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек]. Овербергер и Кумминс ⁸³ нашли, что восстановление сульфидов перкислот также следует кинетике второго порядка.

Кинетику взаимодействия гидроперекисей с сульфидами изучали в протонных и апротонных растворителях одновременно методами иодометрического титрования гидроперекиси и химического анализа продукта реакции — сульфоксида^{27, 28, 79, 84, 85}. В спиртовых, водно-спиртовых, кислых и основных растворах при температурах от -65 до $+75^\circ$ реакция характеризуется следующими параметрами: 1) стехиометрией (1:1) согласно уравнению $R_2S + R'OOH \rightarrow R_2SO + R'OH$; 2) первым порядком по каждому компоненту; 3) низкими значениями энергии активации (от 9,5 до 17,5 ккал/моль, в зависимости от строения гидроперекиси⁷⁹; 4) специфическим кислотным катализом Бренстеда в области $pH < 3$ ⁸⁵.

В апротонных растворителях наблюдались необычные кинетические закономерности.

Так, Бейтман и Харгрейв⁸⁴ нашли, что скорость реакции метилциклогексилсульфида с ГПТБ в бензоле при 50° подчиняется кинетическому уравнению второго порядка по гидроперекиси, а в смеси бензол—уксусная кислота (или спирт) гидроперекись расходуется по первому порядку. Было предположено^{79, 84}, что эта реакция осуществляется по молекулярному механизму без образования свободных радикалов путем переноса атома водорода в циклическом активированном комплексе:



где $X = CH_3COO-$, $ROO-$, $RO-$.

Однако многие факты не могут быть объяснены в рамках предлагаемого авторами^{79, 84} механизма (различное кинетическое проявление водородных связей гидроперекиси с молекулами среды (метанол, уксусная кислота), неодинаковое влияние ингибиторов и кислорода на скорость реакции в зависимости от природы растворителя, дробный порядок реакции по сульфиду в отсутствие кислорода и др.), поэтому выводы этих работ нельзя рассматривать как однозначные. Более того, факт гибели стабильных радикалов при введении их в систему гидроперекись—сульфид (в присутствии только сульфида или только гидроперекиси стабильные радикалы не расходуются)⁷⁷, а также факт инициирования радикальной полимеризации ММА системой гидроперекись—сульфид⁷⁶ совершенно не согласуются с представлением о молекулярном механизме; кроме того, вид зависимости w_n от концентрации сульфида и гидроперекиси соответствует бимолекулярному процессу образования радикалов (а не тримолекулярному, как это следовало бы ожидать согласно работе⁸⁴). Изучение кинетики расхода ГПТБ в реакции с дилаурилтиодипропионатом при 20° в бензоле (полярографическим методом) также привело авторов⁷⁷ к выводу, что реакция в бензоле характеризуется первым порядком по каждому компоненту.

Таким образом, обнаружение катион-радикалов и свободных радикалов в различных системах сульфид-перекисное соединение позволяет также сделать предположение о существовании единого механизма во всех реакциях сульфидов: о радикальном характере реакций, следующих за переносом электрона. В рамках этих представлений удается объяснить и смысл специфического кислотного катализа реакций сульфидов с гидроперекисями⁸⁵; он заключается, по-видимому, в том, что перенос электрона с молекулы сульфида на гидроперекись протекает с участием протонизованной формы гидроперекиси, обладающей высокой реакционной способностью (более сильного акцептора электронов, чем свободная гидроперекись).

V. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР РЕАКЦИЙ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ФОСФИТАМИ, СУЛЬФИДАМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Интересным и общим результатом для реакций перекисных соединений с аминами, фосфинами (а следовательно, и с фосфитами) и сульфидами является, как это будет показано ниже, существование корреляций типа уравнений Гамметта для скоростей этих реакций, а также корреляций констант скоростей с потенциалами ионизации и сродством к электрону; наличие одинаковых корреляций означает, что механизм всех трех типов реакций подчиняется общей закономерности. Рассмотрим эти корреляции и попытаемся объяснить их в терминах окислительно-восстановительного механизма.

С точки зрения теории Мулликена⁸⁶ перенос электрона в донорно-акцепторной паре происходит между высшей заполненной молекулярной орбиталью (МО) донора и низшей вакантной МО акцептора. Расчет электронной структуры различных перекисных соединений расширенным методом Хюккеля⁸⁷⁻⁸⁹ показал, что низшая вакантная МО этих соединений представляет собой антисвязующую орбиталь, локализованную в $2p\sigma$ -орбитали между двумя кислородными атомами.

Можно полагать, что введение электроноакцепторных заместителей в перекиси и электронодонорных заместителей в молекулу донора будет приводить соответственно к понижению энергетического уровня антисвязующей орбитали вдоль $O-O$ -связи в перекиси и к повышению уровня заполненной неподеленной парой электронов орбитали донора.

Учитывая, что скорость реакций перекисных соединений с аминами, фосфитами (фосфинами) и сульфидами, по-видимому, определяется переносом электрона от донора к перекиси, результатом такого встречного сближения энергетических уровней реагентов при введении полярных групп будет снижение энергии активации процесса, а следовательно, увеличение его константы скорости.

Действительно, литературные данные показывают, что многие из рассматриваемых здесь реакций подчиняются соотношению Гамметта. Так, например, электронодонорные заместители в молекуле перекиси бензоила уменьшают скорость реакции ее с диметиланилином ($\rho = +0,181^{14}$). Влияние заместителей в кольце молекулы ДМА при реакции с ПБ имеет противоположный характер ($\rho = -4,25$; эта величина определена нами по данным работы⁸¹ для σ° в интервале от $-0,27$ до $+1,27^*$); при этом скорости реакции аминов с наиболее электроноакцепторными и электронодонорными заместителями различаются не меньше чем в 10^3 раз^{**}. Аналогичным образом влияют заместители в кольце на скорость реакции метилфенилсульфида с ПБ: скорости реакций для крайних случаев различаются ~ 200 раз⁸². Однако наклон корреляционной прямой составил меньшую величину ($\rho = -2,2$; эта величина определена нами по данным работы⁸² с σ° в интервале от $-0,27$ до $+0,78$); по-видимому, влияние заместителей на положение донорного уровня в сульфиде несколько уменьшается по сравнению с аналогичным влиянием в амине. Наконец, известно⁴⁹, что реакция фосфинов с ПБ также ускоряется введением в молекулу перекиси электроноакцепторных заместителей.

* Использовались значения σ° , рекомендованные Тафтом⁹⁰ и Джаффе⁹¹.

** Следует обратить внимание на тот факт, что константы скорости реакции ПБ с ДМА и его производными и константы СТВ на ядрах ^{14}N в катион-радикалах (см. рис. 1) изменяются антибатно с введением электроноакцепторных групп в ароматическое кольцо; это означает, что корреляция a_N/σ имеет прямое отношение к реакционной способности диметиланилина и его производных.

Скорости реакции ПБ с ДМА и пара-производными обнаруживают явную связь также с полярографическими потенциалами окисления донорных молекул. Эта связь становится понятной, если принять во внимание

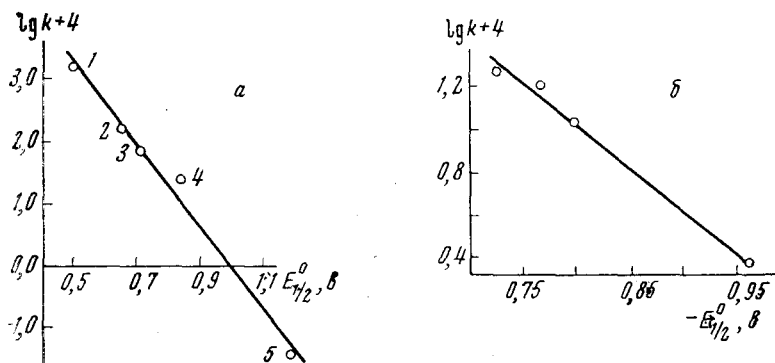


Рис. 3. Зависимость логарифма констант скоростей от a — потенциала полуволны окисления для реакции ПБ с ДМА и его пара-производными: 1— CH_3O , 2— CH_3 , 3— H , 4— Cl , 5— NO_2 ; b — потенциала полуволны восстановления для реакции метилциклогексилсульфида с различными гидроперекисями

мание, что величины энергий высших заполненных орбиталей часто коррелируют со значениями первого полярографического потенциала полуволны окисления; такой потенциал в данном случае соответствует первой стадии окисления — отрыву одного электрона от молекулы амина с

ТАБЛИЦА 3

Данные по скоростям взаимодействия ПБ с диметиланилинами*

Пара-заместитель	$E_{1/2}^0$ (в ацетонитриле)	$k_{20^\circ} \cdot 10^4$, л/моль-сек	Растворитель в реакции
CH_3O	0,48	1550	Хлороформ
CH_3	0,65	166	То же
H	0,71	76	»
Cl	0,84	26	»
NO_2	1,19	0,04	»

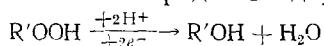
* Величины k взяты из работы^{*1}, а $E_{1/2}^0$ — из работы^{*2}.

образованием катион-радикала. В табл. 3 приводятся литературные данные по константам скорости взаимодействия ПБ с ДМА и его пара-производными, первые полярографические потенциалы полуволны окисления $E_{1/2}^0$, которых известны.

На рис. 3 приведена зависимость логарифма константы скорости от потенциала полуволны окисления аминов, построенная нами по данным табл. 3. Видно, что экспериментальные данные укладываются на прямую, описываемую эмпирическим уравнением $\lg k_1 - \lg k_2 = \alpha(E_{1/2(1)}^0 - E_{1/2(2)}^0)$, где $\alpha = -6,6$. Такая связь возникает как следствие общей зависимости между сродством реакции (изменением свободной энергии) и скоростью реакции, поскольку сродство реакции для рассматриваемых случаев определяется в первую очередь разностью величин энергий низшей вакантной МО перекисного соединения и высшей заполненной МО донора.

Следует ожидать, что существует также и другая связь: между константами скоростей и вторым компонентом сродства реакций (энергией




низшей вакантной МО акцептора). Мерой сравнения электроноакцепторных свойств может служить полярографический потенциал полувольтны восстановления $E_{1/2}^\circ$. Известно⁹³, что гидроперекиси восстанавливаются на ртутном капельном электроде в двухэлектронном процессе



и дают одну полярографическую волну. Если полагать, что лимитирующей стадией электрохимического восстановления гидроперекиси является перенос первого электрона, тогда экспериментальное значение $E_{1/2}^\circ$ должно соответствовать одноэлектронному восстановлению гидроперекиси: $R'OOH + e^- \rightarrow R'O\dot{O}H$, и, следовательно, быть мерой ее сродства к электрону. Исходя из этого приближения, попытаемся найти связь между константами скорости и потенциалами $E_{1/2}^\circ$.

ТАБЛИЦА 4

Данные по скоростям реакции метилциклогексилсульфида с различными гидроперекисями (50°, метанол)*

Гидроперекись	$E_{1/2}^\circ$ в (CH ₃ OH—бензол)	$k \cdot 10^4$, л/моль·сек	$E_{акт}$, ккал/моль	$k_p \cdot 10^{-3}$, л/моль·сек
(CH ₃) ₃ COOH	-0,96	2,2	14,1	7,6
 -OOH	-0,80	10,8	—	—
 -OOH	-0,77	16,5	12,6	3,1
 -OOH	-0,73	18,4	—	—

* Величины k взяты из работы⁷⁰, а $E_{1/2}^\circ$ —из работы⁹⁴.

Сравнение констант скоростей реакции различных гидроперекисей с метилциклогексилсульфидом (табл. 4) с данными их полярографического восстановления показывает, что с уменьшением (отрицательной величины) $E_{1/2}^\circ$ растет константа скорости.

На рис. 3, б показана полулогарифмическая анаморфоза этой зависимости, которая, как и зависимость для аминов (рис. 3, а), хорошо удовлетворяет известному уравнению Димрота⁹⁵ для окислительно-восстановительных реакций $\lg k_2 - \lg k_1 = \beta(E_2 - E_1)$; для случая сульфида разность редокс-потенциалов ($E_2 - E_1$) эквивалентна разности потенциалов полувольтны восстановления ($E_{1/2(2)}^\circ - E_{1/2(1)}^\circ$), а наклон $\beta = +4,2$.

Существование корреляций типа уравнений Гамметта для скоростей реакций перекисных соединений с аминами, фосфитами (можно полагать, что по аналогии и с фосфитами) и сульфидами, а также корреляций констант скоростей с потенциалами ионизации и сродством к электрону может служить указанием на то, что в активированном комплексе происходит перенос электрона и что, по-видимому, эта стадия является лимитирующей.

В заключение следует отметить, что многие реакции считаются ионными или молекулярными только потому, что при их протекании свободные радикалы не обнаруживаются; в действительности же, эти реакции часто могут быть скрыто-радикальными, т. е. они могут протекать через свободные радикалы, которые гибнут в «клетке» немедленно вслед за их образованием. Ясно, что нужны новые подходы и новые идеи для того,

чтобы можно было контролировать внутриклеточные процессы, активно вмешиваться в кинетику этих процессов. Одним из таких подходов может быть исследование динамической ядерной поляризации в химических реакциях⁹⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Гамбарян, Л. Казарян, ЖОХ, **3**, 322 (1933).
2. L. Horner, E. Schwenk, Ann., **566**, 69 (1950).
3. L. Horner, J. Polymer Sci., **18**, 438 (1955).
4. L. Horner, C. Betzel, Ann., **579**, 175 (1953).
5. Ф. Грабак, Исследование реакций между перекисью бензоила и диметиланилином в растворе, Кандид. диссерт. МИТХТ им. Ломоносова, М., 1955.
6. D. M. Graham, R. B. Mesrobian, Canad. J. Chem., **41**, 2938 (1963).
7. G. Lewis, J. Bigeleisen, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2424 (1943).
8. E. I. Land, G. Porter, Trans. Faraday Soc., **59**, 2027 (1963).
9. С. Д. Ставрова, Г. В. Перегудов, М. Ф. Маргаритова, ДАН, **157**, 636 (1964).
10. F. Grabak, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **25**, 829 (1960).
11. M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, Makromol. Chem., **16**, 10 (1955).
12. F. Grabak, M. Vacek, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **30**, 573 (1965).
13. L. Horner, H. Junkermann, Ann., **591**, 53 (1953).
14. M. Imoto, S. Shoe, J. Polymer Sci., **15**, 485 (1955).
15. C. Walling, N. Indictor, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5814 (1958).
16. T. H. Melzer, A. V. Tobolsky, Там же, **76**, 5178 (1954).
17. K. Driskoll, A. V. Tobolsky, J. Coll. Sci., **11**, 244 (1956).
18. D. B. Denney, D. Z. Denney, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1389 (1960).
19. C. W. Carr, E. C. E. Hawkins, J. Chem. Soc., **1953**, 4106.
20. Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **34**, 405 (1960).
21. F. Grabak, M. Bezdek, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **26**, 915 (1961).
22. О. А. Чалтыкян, Е. П. Атанасян, А. А. Сарксян, Г. А. Мармарян, Д. С. Гайбекий, ЖФХ, **32**, 2601 (1958).
23. K. Someno, O. Kikuchi, Kogyo Kagaku Zasshi, **68**, 1527 (1965).
24. Р. Ф. Васильев, Д. М. Налбандян, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 773.
25. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Л. Н. Михатова, Д. М. Яновский, ЖОрХ, **1**, 79 (1965).
26. J. C. Crano, J. Org. Chem., **31**, 3615 (1966).
27. E. J. Behrman, J. O. Edwards, Progr. Phys. Org. Chem., Vol. 4, Intersci. Publ., N. Y., 1967, стр. 93.
28. J. B. Lee, B. C. Uff, Quart. Rev., **21**, 429 (1967).
29. K. M. Ibne-Rasa, J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc., **84**, 763 (1962).
30. G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire, A. Rassat, Bull. Soc. chim. France, **11**, 3283 (1965).
31. J. T. Edward, J. Chem. Soc., **1954**, 1464.
32. H. E. Delamare, J. Org. Chem., **25**, 2114 (1960).
33. С. М. Кавун, А. Л. Бучаченко, ЖФХ, **42**, 818 (1968).
34. G. M. Corringier, J. D. Swalen, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4900 (1961).
35. K. Maquyama, T. Otsuki, T. Iwao, J. Org. Chem., **32**, 82 (1967).
36. С. К. Григорян, З. З. Меликсян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., **20**, 333 (1967).
37. О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, **18**, 133 (1965).
38. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 767.
39. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, **2**, 918 (1962).
40. Д. Г. Победимский, Кинетика и механизм взаимодействия перекисных соединений с фосфитами, сульфидами и ароматическими аминами. Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1969.
41. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, ЖФХ, **42**, 1436 (1968).
42. Д. Г. Победимский, С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 602.
43. W. Fox, W. Waters, J. Chem. Soc., **1964**, 6010.
44. J. Bolton, A. Carrington, J. Santos-Viega, Mol. Physics, **5**, 615 (1962).
45. B. M. Latta, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5172 (1967).
46. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, **7**, 673 (1966).
47. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967, стр. 195.
48. J. J. Cadogan, Quart. Rev., **16**, 208 (1962).
49. L. Horner, W. Jurgeleit, Ann., **591**, 138 (1955).

50. R. G. Harvey, E. R. De Sombre, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 1, Ed. M. Grayson and E. J. Griffin, Intersci. Publ., N. Y., 1964, стр. 57.
51. R. C. Laible, R. M. Esteve, J. D. Morgerum, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 376 (1959).
52. S. B. Hartley, W. S. Holmes, J. K. Jacques, M. F. Mole, J. C. McCoubrey, Quart. Rev., **17**, 204 (1963).
53. D. B. Denney, M. A. Greenbaum, A. K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2563 (1956).
54. C. Walling, R. Rabinowitz, Там же, **81**, 1243 (1959).
55. D. B. Denney, W. F. Goodyear, B. Goldstein, Там же, **82**, 1393 (1960).
56. A. Davies, R. Feld, J. Chem. Soc., **1958**, 4637.
57. G. Delamare, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3079 (1952).
58. W. G. Bentrude, Chem. Comm., **1969**, 296.
59. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1181.
60. Д. Г. Победимский, П. И. Левин, З. Б. Челнокова, Там же, **1969**, 2066.
61. М. С. Хлопьянкина, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, А. Г. Васильева, Кинетика и катализ, **6**, 394 (1965).
62. C. L. Chernick, H. A. Skinner, C. T. Mortimer, J. Chem. Soc., **1955**, 393.
63. C. L. Chernick, H. A. Skinner, Там же, **1956**, 1401.
64. Д. Г. Победимский, В. А. Беляков, Кинетика и катализ, **10**, 64 (1969).
65. L. Herk, M. Feld, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2998 (1961).
66. H. Turrell, Diffusion and Heat Flow in Liquids, London, Butterworths, 1961.
67. D. Kivelson, J. Chem. Phys., **33**, 1094 (1960).
68. Я. А. Левин, А. В. Ильясов, Д. Г. Победимский, И. И. Сайдашев, Э. Н. Гольдфарб, Ю. Ю. Самитов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1680.
69. J. K. Kochi, P. J. Krusik, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3944 (1969).
70. W. G. Bentrude, R. A. Wielesek, Там же, **91**, 2406 (1969).
71. E. A. C. Lucken, F. Ramirez, V. P. Catto, D. Rhum, S. Dershowitz, Tetrahedron, **22**, 637 (1966).
72. В. А. Гинсбург, А. Н. Медведев, И. С. Мирзабекова, М. Ф. Лебедева, ЖОХ, **37**, 620 (1967).
73. М. С. Хлопьянкина, А. Л. Бучаченко, А. Г. Васильева, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1296.
74. Н. А. Мукменева, Синтез дифосфитов и изучение некоторых свойств фосфитов и дифосфитов, Кандид. диссерт., КХТИ, Казань, 1965.
75. П. А. Кирпичников, И. А. Мукменева, А. Н. Пудовик, Н. С. Колюбакина, ДАН, **164**, 1050 (1965).
76. Y. Minoura, T. Sugimura, T. Hirahara, Kogyo Kagaku Zasshi, **70**, 562 (1967).
77. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим. **1968**, 2720.
78. U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau, A. Müller, Lieb. Ann. Chem., **672**, 78 (1964).
79. D. Barnard, L. Bateman, J. Cunneen, Organic Sulfur Compounds, London, Pergamon, 1961, стр. 223.
80. J. Böseken, E. Arrias, Rec. trav. chim., **54**, 711 (1935).
81. L. Horner, K. Scherf, Ann., **573**, 35 (1951).
82. L. Horner, E. Jügens, Там же, **602**, 135 (1957).
83. G. Overberger, R. W. Cummins, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4250 (1953).
84. L. Bateman, K. R. Hargrave, Proc. Roy. Soc., **A224**, 389, 399 (1954).
85. J. O. Edwards, D. H. Fortnum, J. Org. Chem., **27**, 407 (1962).
86. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **74**, 811 (1952).
87. T. Yonesawa, O. Yamamoto, H. Kato, K. Fukui, Nippon Kagaku Zasshi, **87**, 26 (1966).
88. T. Yonesawa, H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 307 (1967).
89. K. Tokumaru, O. Simamura, Там же, **36**, 333 (1963).
90. W. Taft, J. Phys. Chem., **64**, 1805 (1960).
91. H. H. Jaffe, Chem. Rev., **53**, 191 (1953).
92. E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3498 (1966).
93. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярнографический анализ, Госхимиздат, М., 1959.
94. C. O. Willits, C. Ricciuti, H. B. Knight, D. Swern, Anal. Chem., **24**, 785 (1952).
95. O. Dimroth, Ztschr. Angew. Chem., **46**, 571 (1933).
96. А. Л. Бучаченко, С. В. Рязков, А. В. Кессених, ЖФХ, **44**, 876 (1970).