

УДК 547.15; 547.451

РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ $\text{R}\dot{\text{O}}$, $\text{R}\dot{\text{S}}$ И $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ С ФОСФИТАМИ И ФОСФИНАМИ

Д. Г. Победимский, Н. А. Мукменева и П. А. Кирпичников

В статье дается обзор работ, посвященных выяснению детального механизма и количественных закономерностей в кинетике реакций радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}$, $\text{R}\dot{\text{S}}$ и $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ с фосфитами и фосфинами. Показано, как с помощью метода изотопной метки получены доказательства необратимого образования фосфоранильного радикала — первичного промежуточного продукта этих радикальных реакций. Проанализированы результаты изучения конкуренции между присоединением радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}$ и $\text{R}\dot{\text{S}}$ к фосфитам и фосфинам и другими путями их превращения (отрыв атома Н от углеводородов, присоединение к двойной связи, мономолекулярный распад). В последнем разделе обсуждается механизм ингибирующего действия ароматических фосфитов при термоокислительной деструкции полиолефина в рамках представлений об отрыве ими кинетических цепей окисления путем обмена радикалов.

Библиография — 49 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1242
II. Реакции радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}$ и $\text{R}\dot{\text{S}}$	1242
III. Реакции радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}_2$	1253
IV. Роль радикальных механизмов в ингибированном фосфитами окислении полимеров	1255

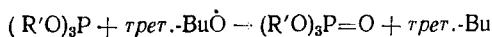
I. ВВЕДЕНИЕ

Фосфорорганические соединения участвуют во многих свободнорадикальных превращениях^{1–6}. Автоокисление таких соединений, как фосфиты и фосфины, носит радикально-цепной характер и составляет обширный и важный класс органических реакций. Цель настоящего обзора состоит в том, чтобы рассмотреть и проанализировать кинетику и механизм элементарных актов взаимодействия радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}$, $\text{R}\dot{\text{S}}$ и $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ с фосфитами и фосфинами, т. е. рассмотреть совокупность реакций, составляющих основу процессов автоокисления этих соединений. Существует, кроме того, и чисто практический аспект исследования этих элементарных радикальных реакций, связанный с участием фосфитов в процессах стабилизации полимеров.

II. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ $\text{R}\dot{\text{O}}$ И $\text{R}\dot{\text{S}}$

Реакции радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}$ играют важную роль в передаче кинетических цепей автоокисления фосфитов и фосфинов. Прежде чем обсуждать кинетику, рассмотрим сначала механизм реакции передачи.

Триалкилфосфиты $(\text{R}'\text{O})_3\text{P}$ легко взаимодействуют с трет.- $\text{Bu}\dot{\text{O}}$ -радикалами с образованием соответствующих производных, содержащих фосфорильную группу $\text{P}=\text{O}$:



Эти реакции протекают с большим тепловым эффектом (значения энергий связи $\text{P}=\text{O}$ лежат в пределах 120—150 ккал/моль⁵). Так, например, тепловой эффект реакции *тret*- BuO^{\cdot} -радикалов с $(\text{EtO})_3\text{P}$ или $(\text{BuO})_3\text{P}$, оцененный нами как разность теплот образования конечных продуктов и исходных реагентов, составил соответственно 74 и 46,5 ккал/моль; при расчете использовались известные значения ΔH_f^0 ⁷⁻¹⁰.

Уоллинг и Рабинович¹¹ изучили методами газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и масс-спектрометрии продукты взаимодействия триэтилфосфита с различными оксирадикалами: во всех случаях были обнаружены триэтилfosфат и углеводороды. Результаты количественного анализа продуктов приведены в табл. 1.

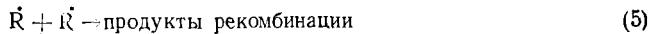
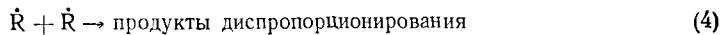
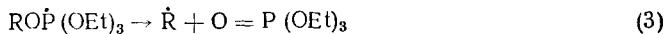
ТАБЛИЦА 1

Продукты реакций радикалов RO^{\cdot} с триэтилфосфитом (в отсутствие кислорода)¹¹

Источник радикалов RO^{\cdot}	Тип радикала RO^{\cdot}	Условия генерации радикалов	Количество молей фосфита на моль перекиси	Количество молей фосфата на моль перекиси	Количество молей углеводорода на моль перекиси
Перекись дикумила	$\text{PhC}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{O}}$	УФ-облучение, 25°	5,4	2,16	0,46 (дикумил)
То же	То же	125°	5,4	1,87	0,71 (дикумил)
Перекись <i>ди-тret</i> - Bu	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot}$	УФ-облучение, 25°	3,6	2,08	0,31 (изобутан); 0,20 (изобутилен); 0,035 (2,2,4- trimетилпентан); 0,080 (тетраметилбутан); 0,020 (2,2,4- trimетилпентен)
То же	То же	120°	3,4	2,2	Изобутан, изобутилен, тетраметилбутан (количественно не определялись)

Из табл. 1 видно, что, во-первых, выход фосфата составляет в среднем 2,0 моля на 1 моль перекиси; во-вторых, этот выход не зависит от источника и типа радикалов RO^{\cdot} , условий их генерации, а также при почти одинаковых скоростях термического инициирования перекисями *ди-тret*- Bu и дикумила ($1,7 \cdot 10^{15}$ и $2,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}\text{сек}^{-1}$) * — от концентрации фосфита. Это означает, что молекулы фосфита полностью акцептируют все образовавшиеся из перекиси радикалы.

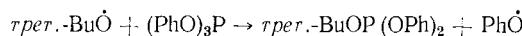
На основании состава реакционной смеси была предложена¹¹ следующая схема взаимодействия триэтилфосфита с радикалами RO^{\cdot} :



* Константы скорости распада перекисей по данным работ^{12,13} были равны: для перекиси *ди-тret*- Bu $k = 10^{15,1} \exp(-36000/RT)$, для перекиси дикумила $k = 10^{14,6} \exp(-34500/RT)$, сек⁻¹.

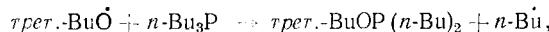
Можно полагать, что аналогичный механизм, по-видимому, будет справедлив также и для реакций $(\text{BuO})_3\text{P}$ с радикалами *трет*- $\text{Bu}\dot{\text{O}}$, для которых методом ЯМР — ^{31}P обнаружен их основной продукт — трибутилфосфат¹⁴.

В некотором противоречии с этим механизмом находились данные Бентраде¹⁵ по анализу продуктов превращения другого, ароматического фосфита — трифенилфосфита. Так, при протекании стадий переноса атома кислорода (2 и 3) следует ожидать образования трифенилфосфата; кроме того, такой путь термодинамически выгоден (экзотермика реакции образования фосфата по нашей оценке составляет ≈ 41 ккал/моль). Однако на опыте (130° , перекись ди-*трет*-бутила, хлорбензол, без O_2) обнаружены только дифенилфосфит, изобутилен ($1,0$ и $0,5$ молей на 1 моль трифенилфосфита соответственно) и фенол¹⁵. Это обусловлено тем, что в присутствии трифенилфосфита главным образом протекают элементарные акты замещения (обмена) радикалов:



Далее, по предположению, неустойчивый в условиях опыта смешанный фосфит распадается полностью с образованием олефина и дифенилфосфита. Такая схема подтверждается также наблюдением спектра ЭПР феноксильного радикала в условиях фотолиза перекиси ди-*трет*- Bu в присутствии трифенилфосфита (-85° , циклопропан)¹⁶.

Реакция замещения радикалов *трет*- $\text{Bu}\dot{\text{O}}$, сопровождающаяся разрывом Р—С-связи в фосфоранильном радикале и менее вероятная с термодинамической точки зрения, была обнаружена также при действии этих радикалов на три-*n*-бутилфосфин (130° , без O_2)¹⁷. Количественное исследование продуктов превращения фосфина позволило сделать оценку вероятности такой реакции: выход *трет*-бутил-ди-*n*-бутилфосфинита, который может получиться только в акте замещения

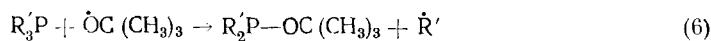


составляет $\approx 80\%$; при этом доля фосфиноксида, образующегося в акте переноса атома кислорода, оказывается существенно меньшей (20%).

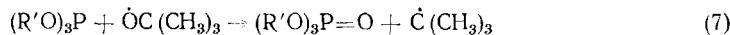
Таким образом, существует определенный кинетический контроль в распределении продуктов присоединения к фосфинам и ароматическим фосфитам. Трудно в настоящее время дать однозначную интерпретацию этому явлению; возможными причинами его могут быть различное распределение плотности неспаренного электрона по Р—О- и Р—С-связям в фосфоранильном радикале, а также различия в энергии разываемых связей.

Недавно выполнена интересная работа¹⁶, в которой авторы исследовали методом ЭПР промежуточные радикальные продукты окисления радикалами *трет*- $\text{Bu}\dot{\text{O}}$ большого класса триалкилфосфинов и триалкилфосфитов: во всех случаях ими оказались алкильные радикалы. Специальными опытами авторы показали, что в отсутствие фосфорорганических соединений при фотолизе перекиси ди-*трет*-бутила ($-70 \div -90^\circ$, циклопропан) образуются только радикалы *трет*- $\text{Bu}\dot{\text{O}}$, в присутствии же этих веществ сразу обнаруживаются алкильные радикалы; соотношение интенсивностей линий сверхтонкой структуры и значения констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на протонах хорошо согласуются с такой интерпретацией спектров ЭПР. Так, в реакциях триэтил-, триизопропил-, триизобутил- и трициклогексилфосфина наблюдались спектры ЭПР, которые были отнесены соответственно к радикалам

$CH_3\dot{CH}_2$, $(CH_3)_2\dot{CH}$, $(CH_3)_2CH\dot{CH}_2$ и \dot{C}_6H_{11} , образующимся, по-видимому, по схеме замещения *:



Поведение триалкилфосфитов (триметил-, триэтил-, триизопропилфосфит) по отношению к радикалам *трет*- $Bi\dot{O}$ принципиально отличается от поведения триалкилфосфинов: во всех случаях детектировался только радикал *трет*- $Bi\dot{O}$, образующийся, по-видимому, по схеме переноса атома кислорода:

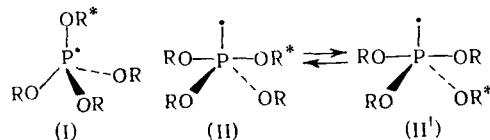


Этот результат (см. также¹⁹) можно рассматривать как подтверждение механизма взаимодействия триалкилфосфитов с *трет*- BiO -радикалами, предложенного¹¹ на основании химического анализа нерадикальных продуктов.

Возникает вопрос, является ли фосфоранильный радикал $[R'_3POR$ или $(R'O)_3POR]$ кинетически независимой частицей или же он представляет собой форму переходного состояния для переноса атома кислорода или замещения по схемам (6) и (7). Далее будут рассмотрены другие экспериментальные данные, которые позволят сделать выбор.

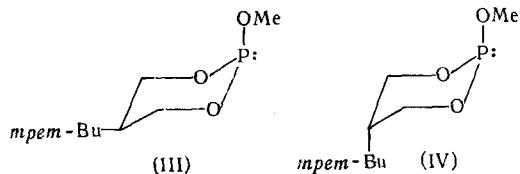
Бентраде и Вилесек²⁰, изучая распад ди-*трет*-бутилгипонитрита, содержащего изотоп ^{14}C в метильных группах, в бескислорожденном бензольном растворе при 65° в присутствии три-*трет*-бутилфосфита, показали, что в этих условиях фосфит количественно превращается в фосфат. Было показано, что, во-первых, доля меченого продукта — фосфата не зависит от концентрации фосфита и соотношения фосфит/гипонитрит; во-вторых, метка ^{14}C практически не включается в непрореагировавший фосфит или в фосфат, добавленный до реакции, и, наконец, эта доля меченого фосфата составляет постоянную величину ($\approx 75\%$).

Эти результаты существенны; они означают, что все радикалы *трет*- $Bi^*\dot{O}$, вышедшие из клетки [*трет*- $Bi^*\dot{O}\dot{O}-Bi$ -*трет*], полностью перехватываются молекулами акцептора — фосфита — и что образование фосфоранильного радикала $[(tret-BiO)_4P]^*$ как промежуточного является *необратимым*. Авторы²⁰ предположили, что статистическое распределение метки ^{14}C в фосфоранильном радикале становится возможным, если радикал имеет структуру равносторонней пирамиды (I), в которой все четыре аллоксигруппы являются конфигурационно эквивалентными, либо оно может возникать в тригонально-бипирамидальной структуре (II) в результате псевдовращения конфигурационно неэквивалентных групп; такое вращение происходит, по предположению, с частотой, большей частоты распада радикала (II):



* Адамсу и Ингерсолу¹⁸ удалось обнаружить методом ЭПР алкильные радикалы $(CH_3CH_2\cdot$, $CH_3(CH_2)_2CH_2\cdot$ и $CH_3(CH_2)_6CH_2\cdot$, образующиеся в более простых условиях: при фотолизе изооктановых растворов той же перекиси в проточной системе (20° , триалкилфосфины).

Однако в работе²¹ показано, что стереоспецифический перенос атома кислорода от *трет.*-Ви $\ddot{\text{O}}$ -радикалов к смеси геометрических изомеров — *цис*(III)- и *транс*(IV)-шестичленным циклическим фосфитам, а также



к оптически активному метил-*n*-пропил-фенилфосфину ($[-\alpha]_D$) происходит с сохранением конфигурации при атоме фосфора. Результаты по стереохимическому изучению свободнорадикального окисления при атоме трехвалентного фосфора представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Окисление оптически активного фосфина и смеси изомерных фосфитов радикалами *трет.*-Ви $\ddot{\text{O}}$

Источник радикалов <i>трет.</i> -Ви $\ddot{\text{O}}$	Оптическая активность фосфиноксида	Отношение фосфитов (III) : (IV)	Отношение фосфатов (III-оксид) : (IV-оксид)
<i>трет.</i> -Ви $\ddot{\text{O}}-\text{N}=\text{N}-\text{OBu}$ <i>трет.</i> (65°, CH ₃ CN, без O ₂)	$-16,7 \pm 0,2$	15:85 91:9	21:79 96:4

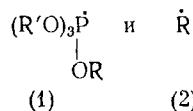
Сохранение конфигурации при атоме фосфора в радикальной реакции (стереоспецифичность, сохранение знака оптической активности) означает, что псевдовращение заместителей при атоме фосфора в радикале структуры (II) невозможно, так как оно должно привести к инверсии знака оптической активности или к изомеризации фосфита.

Таким образом, только в рамках модели фосфоранильного радикала структуры (I) находят разумное объяснение и статистическое распределение метки изотопа ¹⁴C, и сохранение конфигурации при атоме фосфора в реакции окисления радикалами *трет.*-Ви $\ddot{\text{O}}$.

Образование фосфоранильных радикалов впервые удалось обнаружить непосредственно авторам работ^{16, 22}. Так, Коши и Красик¹⁶ наблюдали при окислении триметилфосфина *трет.*-Ви $\ddot{\text{O}}$ -радикалами (фотолиз перекиси ди-*трет.*-Ви, циклопропан, —70÷90°) спектр ЭПР с дублетным расщеплением, равным 619 э, которое было отнесено к СТВ на ядрах ³¹P в радикале *трет.*-Ви $\dot{\text{O}}\text{P}(\text{CH}_3)_3$. Согласно Дэвису, Грислеру и Робертсу²², присоединение *трет.*-Ви $\ddot{\text{O}}$ -радикалов в триэтилфосфиту (фотолиз перекиси ди-*трет.*-Ви, циклопентан, —85°) сопровождается появлением спектра ЭПР фосфоранильного радикала *трет.*-Ви $\dot{\text{O}}\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ с константой СТВ $a_P = 891$ э и $g = 2,008$; нужно отметить, что впервые определена величина g -фактора фосфоранильного радикала.

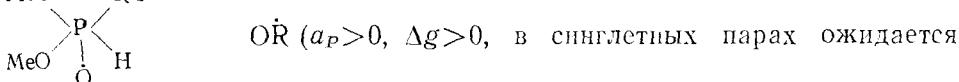
Другим ярким примером, иллюстрирующим принципиальную возможность образования фосфоранильного радикала как кинетически независимой частицы, является наблюдение авторами¹⁴ химической поляризации ядер ³¹P (ХПЯ-³¹P), возникающей в реакциях термического распада перекисей ди-*трет.*-бутила и дибензоила в присутствии триэтил-, трибутил- и трифенилфосфита (110—190°). Поскольку появление ХПЯ в химических реакциях означает, что реакции протекают с образованием

радикальных пар^{23, 24}, на основании отрицательного знака химической поляризации ядер ³¹P можно утверждать, что ХПЯ в молекулах фосфатов является результатом только элементарного акта диспропорционирования радикалов



в синглетных радикальных парах ($a_P > 0$; $\Delta g = (g_1 - g_2) > 0$; g_2 -фактор для большинства углеводородных радикалов равен $2,0024 \div 2,0025$ ²⁵, а g_1 -фактор фосфоранильного радикала *тret.-BuOP(OCH₃)₃* составляет, по данным²², 2,008) *; ранее такой тип диспропорционирования фосфоранильных радикалов рассматривал Дэвидсон²⁶ на основании химического анализа нерадикальных продуктов. Таким образом, исследование химической поляризации ядер ³¹P является весьма перспективным с точки зрения идентификации или уточнения механизма элементарных радикальных реакций фосфорорганических соединений.

Так, например, анализ²⁷ знака ХПЯ на ядрах ³¹P (эмиссия) в системах дициклогексилпероксидикарбонат (или перекись дилаурила) — диметилfosфит (75—110°, тетрахлорэтан) привел нас к выводу, что из двух кинетически эквивалентных схем образования поляризованного продукта (фосфата) — через отрыв атома Н и рекомбинацию радикалов (MeO)₂P=O и R[•]O ($a_P > 0$, $\Delta g > 0$, в «случайных» парах ожидается абсорбция на ³¹P) или через «прилипание» радикалов R[•]O к двойной связи фосфита с последующим диспропорционированием радикалов



эмиссия) реализуется вторая схема.

Из приведенного анализа следует, что состав промежуточных и конечных продуктов реакций радикалов R[•]O с фосфитами и фосфинами достаточно полно изучен; нуждался лишь в уточнении еще один пункт механизма — кинетика реакций. Однако до сих пор нет экспериментальных работ по прямому определению элементарных констант скоростей; единственным источником информации здесь является кинетический анализ конкуренции реакций отрыва атома водорода от углеводорода радикалами R[•]O и присоединения их к фосфитам и фосфинам.

Так, Уоллинг и Пирсон²⁸ исследовали конкуренцию между присоединением к триэтилфосфиту или трифенилфосфину *тret.-BuO*-радикалов (радикалы генерировались термическим распадом ди-*тret.-бутилперекиси* при 130° в запаянных ампулах) и отщеплением ими атома водорода от различных углеводородов (циклогексан, циклогексен, цикlopентен, кумол, 2,3-диметилбутан). Результаты кинетического анализа приведены в табл. 3; величины отношений константы скорости реакции фосфита $k_{\text{Ф}}$ к константе скорости реакции углеводорода $k_{\text{ГН}}$ оценивались на основании состава продуктов — фосфата и спирта.

Из табл. 3 видно, что триэтилфосфит в 82 ± 20 раз быстрее реагирует с радикалами *тret.-BuO*, чем трифенилфосфин, и что с этими двумя реакциями не может эффективно конкурировать даже отрыв атома водорода от углеводородов.

* Диспропорционирование в триплетных парах маловероятно, так как приводит к образованию молекулы фосфата в триплетном электронно-возбужденном состоянии.

ТАБЛИЦА 3
Относительные константы скорости реакций *тret.-*
Ви $\ddot{\text{O}}$ -радикалов с $(\text{EtO})_3\text{P}$ и Ph_3P (130° , углеводород)

Углеводород	k_Φ/k_{RH}	
	$(\text{EtO})_3\text{P}$	Ph_3P
Циклогексан	610 ± 10	$7,0 \pm 0,2$
Циклогексен	440 ± 10	$7,4 \pm 0,2$
Циклопентен	610 ± 10	$7,4 \pm 0,2$
Кумол	730 ± 10	$10,3 \pm 0,5$
2,3-Диметилбутан	1100 ± 100	$9,8 \pm 0,7$

Поскольку рассматриваемая нами работа²⁸ является единственной с точки зрения количественной кинетики реакций RO-радикалов с фосфитами, полезно, на наш взгляд, дополнить ее приближенным расчетом энергии активации реакции *тret.-*Ви $\ddot{\text{O}}$ -радикалов с триэтилфосфитом, основываясь на количественных данных Уоллинга и Пирсона.

Энергия активации конкурирующей реакции с углеводородом в случае циклогексена приблизительно равна 3 ккал/моль²⁹. Основная реакция (присоединение к фосфиту) может идти со скоростью, сравнимой с конкурирующей, только при условии, что ее энергия активации равна или немного меньше 3 ккал/моль. Энергию активации реакции $(\text{EtO})_3\text{P}$ с радикалами *тret.-*Ви $\ddot{\text{O}}$ можно приблизенно оценить следующим образом. Концентрация молекул перекиси в опытах авторов²⁸ был равна $6 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$, а константа скорости распада перекиси при 130° $k_{\text{расп}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ (этот величина получена нами по данным работ^{12, 13}). Поэтому скорость инициирования в этих условиях была равна

$$W_i = 2 \cdot 4,0 \cdot 10^{-5} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$$

следовательно, стационарную концентрацию радикалов *тret.-*Ви $\ddot{\text{O}}$ можно было бы определить как

$$[\text{тret.-Vi}\ddot{\text{O}}]_{\text{ст}} = \frac{4,8 \cdot 10^{19}}{k_{\text{RH}} [\text{RH}] + k_\Phi [(\text{EtO})_3\text{P}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{19}}{A} \text{ см}^{-3}.$$

Далее, константа скорости отрыва атома водорода k_{RH} от циклогексана, оцененная нами по данным работы Уоллинга²⁹, составляет величину

$$10^{-13} \exp\left(\frac{-3000}{RT}\right) = 2,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{сек};$$

тогда скорость отрыва будет равна

$$W_{\text{RH}} = 2,4 \cdot 10^{-15} \frac{4,8 \cdot 10^{19}}{A} 12 \cdot 10^{23} = \frac{13,8}{A} \cdot 10^{28} \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$$

(где $12 \cdot 10^{23}$ — концентрация молекул углеводорода).

Так как концентрация молекул фосфита была равна $12 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$, то при энергии активации реакции фосфита E_Φ скорость ее при 130° должна быть равной

$$\begin{aligned} W_\Phi &= 10^{-13} \cdot 10^{-E_\Phi/4,57 \cdot 10^3} \cdot 12 \cdot 10^{23} \frac{4,8 \cdot 10^{19}}{A} = \\ &= \frac{5,76}{A} 10^{30} \cdot 10^{-E_\Phi/4,57 \cdot 10^3} \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}. \end{aligned}$$

Чтобы реакция фосфита с *тret.-*Ви $\ddot{\text{O}}$ -радикалами шла с незаметной скоростью, она должна составлять не более 1% от W_{RH} , т. е.

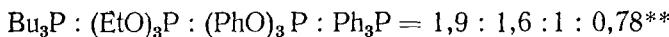
$$\frac{5,76}{A} 10^{30} \cdot 10^{-E_{\Phi}/4,57 \cdot 403} \leq \frac{13,8}{A} 10^{26}$$

или

$$10^{30} \cdot 10^{-E_{\Phi}/4,57 \cdot 403} \leq 2,4 \cdot 10^{26}.$$

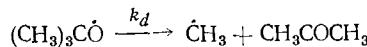
Отсюда следует, что энергия активации реакции триэтилфосфита с *трет*.- BiO^{\cdot} -радикалами $E_{\Phi} \geq 3,62 \cdot 4,57 \cdot 403 = 6,7$ ккал/моль*. Видно, что эта величина E_{Φ} больше энергии активации реакции активного углеводорода. Используя эту величину, можно показать, что только при более чем 100-кратном избытке фосфита конкурирующая реакция с углеводородом может быть подавлена. Этот вывод, хотя он и не согласуется с выводами Уоллинга и Пирсона, заставляет нас с известной осторожностью отнести к оценке относительной реакционной способности триэтилфосфита, сделанной ранее²⁸.

Метод конкурирующих реакций был использован Уоллингом и Пирсоном также для определения относительной реакционной способности пар триэтилфосфит — трифенилфосфит, три-*n*-бутилфосфин — трифенилфосфин и триэтилфосфит — три-*n*-бутилфосфин по отношению к радикалам *трет*.- BiO^{\cdot} . На основании данных кинетического анализа (реакционная способность оценивалась по расходу реагентов) был составлен следующий ряд относительной активности исследованных соединений (130°):

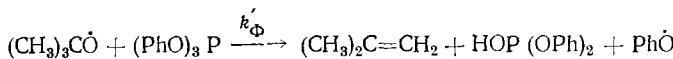


Целесообразно оценить соотношение констант скоростей реакций $(\text{EtO})_3\text{P}$ и $(\text{PhO})_3\text{P}$ (k_1/k_2), исходя из приближенного расчета энергий активации реакций триэтил- и трифенилфосфита.

Так, для брутто-реакции распада перекиси ди-*трет*.-бутила в присутствии трифенилфосфита можно предположить конкуренцию реакции распада *трет*.- BiO^{\cdot} -радикала



и реакции присоединения его к фосфиту:



Концентрация радикалов *трет*.- BiO^{\cdot} в опытах Бентраде¹⁵ (в этой работе детально исследованы продукты превращения трифенилфосфита) была равна (130° , в хлорбензоле)

$$[\text{trtret.}-\text{BiO}^{\cdot}]_{\text{ст}} = \frac{2 \cdot 4 \cdot 10^{-5} \cdot 2,4 \cdot 10^{20}}{k'_\Phi [(\text{PhO})_3\text{P}] + k_d} = \frac{2 \cdot 10^{16}}{B} \cdot \text{cm}^{-3}$$

(где $4 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ — константа скорости распада перекиси; $2,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ — концентрация молекул перекиси), а константа скорости распада этих

* Для расчета E_{Φ} принятая типичная величина предэкспонента для реакции *трет*.- BiO^{\cdot} -радикалов с молекулами, равная $10^{-13} \text{ см}^3/\text{сек}^{30}$; легко показать, что при предэкспоненте, равном частоте бимолекулярных столкновений ($10^{-10} \div 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$), E_{Φ} должна быть еще больше.

** Из данных табл. 3 следует, что величина относительной реакционноспособности Ph_3P должна быть равной 0,020; этот факт еще раз подтверждает противоречивость данных табл. 3.

радикалов $k_d = 10^{11,5} \exp(-10600/RT) \approx 5,6 \cdot 10^5$ сек $^{-1}$. Поэтому скорость распада трет.-ВиО-радикалов была равна

$$W_d = 5,6 \cdot 10^5 \cdot \frac{2 \cdot 10^{16}}{B} = 1,1 \cdot \frac{10^{22}}{B}, \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}.$$

Так как концентрация молекул трифенилfosфита была равна $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, то скорость взаимодействия трифенилfosфита с трет.-ВиО-радикалами при 130° должна быть равной

$$W_\Phi' = 10^{-13} \cdot 10^{-E_\Phi'/4,57 \cdot 403} \frac{2 \cdot 10^{16}}{B} \cdot 5 \cdot 10^{20} = \frac{1}{B} 10^{24} \cdot 10^{-E_\Phi'/4,57 \cdot 403}, \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$$

Используя выведенное выше кинетическое условие подавления конкуренции со стороны fosфита, можно получить, что

$$\frac{10^{24}}{B} \cdot 10^{-E_\Phi'/4,57 \cdot 403} \leq 1,1 \cdot \frac{10^{20}}{B}.$$

Отсюда следует, что энергия активации реакции трифенилfosфита $E_\Phi' \geq 3,96 \cdot 4,57 \cdot 403 = 7,3 \text{ ккал/моль}$.

Так как эта величина меньше энергии активации распада трет.-ВиО-радикалов, трифенилfosфит может в заметной степени акцептировать эти радикалы*. Далее, принимая, что реакции $(EtO)_3P$ и $(PhO)_3P$ протекают с одинаковым предэкспонентом ($\approx 10^{-13} \text{ см}^3/\text{сек}$), можно оценить отношение констант скоростей этих реакций; величина k_1/k_2 оказалась равной 2,1. Она близка к значению 1,6, найденному Уоллингом и Пирсоном²⁸ на основании экспериментальных данных кинетики совместного расхода триэтил- и трифенилfosфита при распаде перекиси ди-трет.-бутила, что иллюстрирует внутреннюю согласованность, непротиворечивость примененных здесь оценок энергий активации.

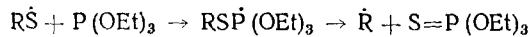
Заканчивая обсуждение кинетики реакции радикалов RO с fosфитами и fosфинами, следует еще сказать, что уровень количественной кинетики этих радикальных реакций довольно низок. Для большинства элементарных реакций количественные данные отсутствуют, и приходится ограничиваться лишь приближенными оценками энергий активации и констант скоростей. Изучая, например, скорость расхода реагентов при различных экспериментальных условиях (скорость инициирования, температура, источник радикалов, соотношение реагентов и т. д.) и используя кинетические приемы метода конкурирующих реакций, можно в принципе определить константы элементарных радикальных реакций. Пока в таком направлении не выполнено еще ни одной экспериментальной работы.

Теперь рассмотрим экспериментальный материал по механизму и кинетике реакций радикалов RS с fosфитами и fosфинами. Эти реакции, так же как и реакции радикалов RO, представляют интерес с точки зрения установления механизма образования фосфоранильных радикалов; кроме того, они удобны как метод генерации алкильных радикалов известной структуры из меркаптанов и дисульфидов.

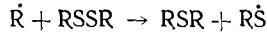
Уоллинг и др.^{11, 32} установили методом ГЖХ, что основными молекулярными продуктами такого взаимодействия являются тиофосфаты $(R'O)_3P=S$ и тиофосфиноксиды $R'_3P=S$, а также углеводороды или сульфиды; при этом их образование значительно ускоряется УФ-облучением, азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) и перекисью ди-трет.-бути-

* Действительно, в смеси продуктов ацетон практически не обнаруживается¹⁵.

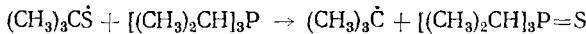
ла; это означает, что реакции включают кинетические цепи. На основании состава продуктов превращения, например триэтилфосфита, была предложена следующая схема:



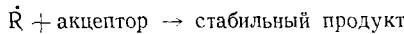
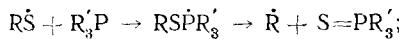
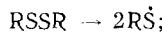
или



Многие факты свидетельствуют в пользу предложенного механизма взаимодействия радикалов RS с фосфитами и фосфинами^{11, 32}. Так, например, Коши и Красик¹⁶ обнаружили методом ЭПР радикал (CH₃)₃C·, который образуется при фотолизе ди-*трет.*-бутилдисульфида в присутствии триизопропилфосфина (-90° , циклопропан), по-видимому, по реакции:



Далее Кавун и др.³³ показали методом ЭПР, что алкильные радикалы, образующиеся при термическом распаде ди-(трихлорфенил)дисульфида ($60-100^\circ$, бензол, без O₂) в присутствии трифенилфосфина, акцептируются стабильными азотокислыми радикалами; при этом кинетическое поведение акцептора точно отражает кинетику лимитирующей стадии — мономолекулярного распада дисульфида в присутствии фосфина:

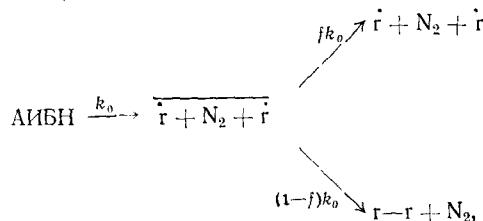


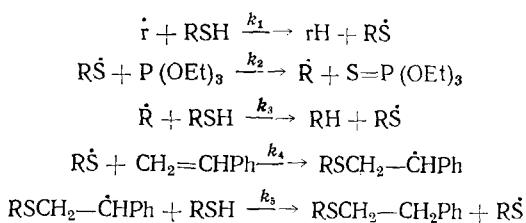
Эта схема подтверждается кинетическими данными радикального акцептирования.

Наконец, Бентраде и др.²¹ установили, что стереоспецифический перенос атома серы от BuS-радикалов к смеси геометрических изомеров (III) и (IV) (см. стр. 1246), так же как и в случае радикалов *трет.*-BuO·, происходит с сохранением конфигурации при атоме фосфора.

Этот результат, а также данные по прямому обнаружению алкильных радикалов и акцептированию их стабильными азотокислыми радикалами иллюстрируют общий характер взаимодействия радикалов RO и RS с фосфитами и фосфинами, протекающего через образование промежуточного фосфоранильного радикала; в этом смысле реакции RO и RS имеют общие свойства и общие особенности.

Кинетике реакции радикалов RS посвящена всего лишь одна работа²⁸, в которой измерено отношение констант скоростей взаимодействия *n*-BuS-радикалов (из *n*-BuSH) с триэтилфосфитом и стиролом, инициированного АИБН при 70° . В условиях опытов, по предположению, протекали следующие реакции:





где f — вероятность выхода радикалов из «клетки».

Поскольку сульфид $RSCH_2CH_2Ph$ получался только по реакции со стиролом, а тиофосфат $S=P(OEt)_3$ — по реакции с фосфитом, то на основании анализа продуктов по соотношению олефина и фосфита определяют отношение констант скоростей k_4/k_2 :

$$\frac{d[\text{олефин}]}{d[\text{фосфит}]} = \frac{d[\text{сульфид}]}{d[\text{тиофосфат}]} = \frac{k_4[\text{олефин}]}{k_2[\text{фосфат}]} \quad (1)$$

это отношение составило в среднем 3,2. Основываясь на данных Сивертца³⁴, что радикалы RS присоединяются к молекуле стирола с диффузионной константой скорости, равной $1,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{сек}$, авторы²⁸ определили абсолютную величину константы скорости $k_2 = 0,4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{сек}$; эта величина означает, что реакция радикалов $R\dot{S}$ с триэтилфосфитом должна протекать практически с нулевой энергией активации.

Следует заметить, что нет серьезных оснований считать этот вывод однозначным; к этому приводят следующие соображения. Во-первых, анализ экспериментальных результатов работы²⁸, приведенный в табл. 4, показывает, что величина отношения констант k_4/k_2 при примерно постоянном соотношении $[стирол]_0/[фосфит]_0$ симбатно изменяется с увеличением концентрации меркаптана (в 2 раза); такой рост может объясняться, по-видимому, либо тем, что меркаптан в тех концентрациях, которые указаны в табл. 4, не успевает еще акцептировать все цианизо-

ТАБЛИЦА 4

Относительные константы скорости присоединения *n*-BuS-радикалов к триэтилфосфиту (АИБН, 70°, *n*-BuSH, стирол, без O₂)

$[n\text{-BuSH}]_0 \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	$\frac{k_4}{k_2}$	$\frac{[\text{олефин}]}{[\text{фосфит}]}_0$	$[S=P(OEt)_3] \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	$[Сульфид] \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	$\frac{k_4}{k_2} \cdot \left(\frac{[\text{олефин}]}{[\text{фосфит}]} \right)_{\text{ср}}$
4,1	1,9	1,0	1,6	2,5	1,71
4,3	2,3	0,8 { ср. 0,9}	1,3	1,9	2,07
9,5	4,9	0,9	0,43	1,02	4,4
4,5	2,3	0,47 { ср. 0,53}	1,9	1,5	1,22
9,5	4,4	0,6 { ср. 0,53}	0,52	1,37	2,33

пропильные радикалы Γ , вышедшие из «клетки» инициатора в объем растворителя, либо протеканием побочных реакций алкилирования олефина, которые не учитывались авторами при кинетической обработке результатов эксперимента.

Во-вторых, по оценке этих же авторов, разница в реакционной способности радикалов *n*-BuS и *трет*-BuO по отношению к различным фосфитам и фосфинам практически не зависит от строения радикалов и лежит

в диапазоне 0,1—1,0; это означает, что реакция *n*-Bu₃O-радикалов, так же как и *трет*.-BuO, с фосфитами протекает, по-видимому, с заметной энергией активации.

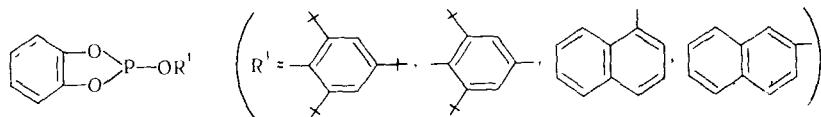
III. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ $\text{R}\dot{\text{O}}_2$

В предыдущем разделе были даны доказательства того, что радикалы $\text{R}\dot{\text{O}}$ и $\text{R}\dot{\text{S}}$ эффективно взаимодействуют с фосфитами и фосфинами при любых условиях либо по механизму обмена (замещения) радикалов, либо путем переноса атома серы или кислорода.

На первый взгляд, отсюда следует, что кинетика реакций радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}$ и $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ должна определяться только реакционной способностью фосфитов (фосфинов) и не должна быть чувствительной к природе кислородсодержащего радикала. Однако ряд фактов противоречит такому заключению.

Так, известно³⁵, что в реакциях цепного жидкофазного окисления углеводородов, интенсивность хемилюминесценции, связанной с экзотермическим элементарным актом — рекомбинацией перекисных радикалов, значительно уменьшается в присутствии некоторых ингибиторов фенольного и аминного типа; объясняется это тем, что скорость линейного обрыва на ингибиторе становится больше скорости квадратичного обрыва (путем рекомбинации радикалов $\text{R}\dot{\text{O}}_2$). Однако Хлоплянкина и др.³⁶, изучая инициированное АИБН окисление этилбензола при 60° методом хемилюминесценции, показали, что введение триизоамилфосфита, триизоамилфосфата и диэтилфосфористой кислоты практически не влияет на интенсивность *I* свечения: их относительная активность в реакции с $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ оказалась равной соответственно 1·10⁻⁵, 2·10⁻³, 1·10⁻⁵, т. е. скорость этой реакции равна нулю или очень мала.

Если в реакционную смесь ввести ароматический фосфит,



то интенсивность хемилюминесценции незначительно убывает. Оказалось при этом, что вычисленные из кинетических кривых свечения скорости расходования этих фосфитов в среднем на один-два порядка выше за-

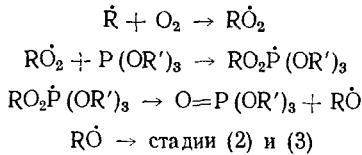
данной скорости инициирования, тогда как величина $\left[\frac{d(I/I_0)}{dt} \right]_{\max}$

(максимальный наклон кинетической кривой), которая характеризует способность молекулы ингибитора реагировать с пероксирадикалами³⁵, сохранялась почти постоянной и была обычно равна той же величине, измеренной в опытах со свободными фенолами (пирокатехином и замещенным фенолом), которые могут получаться при гидролизе фосфитов, т. е. могут быть примесями.

Все эти особенности тушения хемилюминесценции ароматическими фосфитами можно объяснить, приняв механизм обрыва одной кинетической цепи окисления либо 10—100 молекулами фосфита, либо одной молекулой фенола (при соотношении примесь/фосфит, равном 0,1—0,01). Совпадение наклонов кинетических кривых свечения при расходовании фосфита и продуктов его гидролиза свидетельствует о том, что реализуется второй механизм, т. е. ароматические фосфиты, так же как и али-

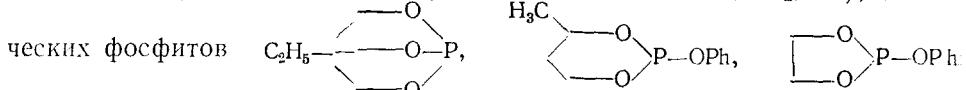
фатические фосфиты, при 60° практически не реагируют с RO_2 -радикалами.

На тот факт, что при более высоких температурах ($\sim 130^\circ$) окисление алифатических фосфитов алкоксирадикалами в присутствии O_2 принимает автокатализический характер (образуется избыточное, сверхстехиометрическое количество фосфата) впервые обратили внимание Уоллинг и Рабинович¹¹. Они же предложили объяснение автокатализу, приняв гипотезу о том, что при 130° перекисные радикалы, в которые под действием молекулярного кислорода превратились алкильные радикалы $\dot{\text{R}}$ (трет.- $\dot{\text{Bu}}$) (схему образования $\dot{\text{R}}$ см. на стр. 1243), быстро окисляют новые молекулы фосфита, регенерируя при этом активные центры кинетических цепей — радикалы RO_2 :



Следует отметить, что такая схема не включает обрыва кинетических цепей; окисление продолжается до полного расходования фосфита.

Иллюстрацией схемы автоокисления фосфитов, когда инициатором является АИБН, служат данные Бентраде¹⁵, измерившего выход триалкил- и триарилфосфатов в реакциях окисления радикалами RO_2 (бензол, 80° , O_2) фосфитов $(\text{R}'\text{O})_3\text{P}$ (где $\text{R}' = \text{Et}, n\text{-Bu}, \text{ClCH}_2\text{CH}_2, \text{Ph}$), циклических фосфитов

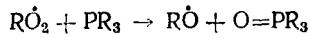


и смешанного фосфита $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{OPh})$: во всех случаях он оказался близким к 80—90% при мольном соотношении фосфит/инициатор, равном 10. Следует отметить, что когда в качестве инициатора использовалась перекись ди-трет.-бутила, причем в условиях опытов (130° , хлорбензол) скорость инициирования уменьшилась всего в 2 раза (по сравнению с АИБН), выход циклических и ароматических фосфатов составил менее 2,5 молей на 1 моль перекиси; это объясняется, по-видимому, протеканием конкурирующей реакции обмена радикалов (см. раздел II).

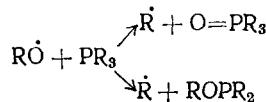
Рассмотренный пример показывает, что для формулирования вывода о невозможности какой-либо реакции (такой вывод делают Нейман и Миллер³⁷ для реакции RO_2 с фосфитами на основании данных работы³⁶) недостаточно исследовать эту реакцию только при одной температуре; необходимо ее всестороннее кинетическое исследование.

Ясно, что результаты только одной работы¹⁵ не дают представления о кинетике реакций RO_2 с фосфитами; кроме того, необходимы данные, которые позволили бы идентифицировать режим окисления и найти лимитирующую стадию (по влиянию на скорость образования фосфатов давления O_2 , скорости инициирования, концентрации фосфита и т. д.).

Что касается фосфинов, то Баклер¹⁷ обнаружил автокатализическое окисление три-*n*-бутилфосфина под действием O_2 в фосфиноксид и *n*-бутил-ди-*n*-бутилфосфинит при 26° в отсутствие инициаторов в растворе гексана. Оказалось, что катализ возможен при условиях, когда диффузия кислорода замедлена, а развитие цепей



идет гораздо быстрее, чем передача цепи:



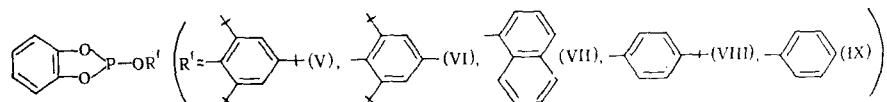
Далее найдено, что относительный выход фосфиноксида меняется симметрично с увеличением полярности растворителя. Этот факт означает, что, по-видимому, поляризация связи Р—О в фосфоранильном радикале $R-OPR_3$ является основной причиной образования фосфиноксида (см. также на стр. 1244). Поскольку в этой работе инициатор не использовался, остается неясной природа элементарного акта инициирования цепей.

Как следует из этого краткого анализа, для реакций радикалов RO_2 с фосфитами и фосфинами практически нет количественных данных, хотя эти реакции, как и реакции радикалов RO и RS , имеют существенное значение в процессах автоокисления фосфитов и фосфинов и, это будет показано ниже, в процессах стабилизации полимеров. Количественные кинетические критерии таких реакций чрезвычайно необходимы для практических целей.

IV. ГОЛЬ РАДИКАЛЬНЫХ МЕХАНИЗМОВ В ИНГИБИРОВАННОМ ФОСФИТАМИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

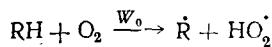
До сих пор рассматривались кинетика и механизм реакций низкомолекулярных радикалов $\text{R}\cdot$ и RO_2 с фосфитами и фосфинами в жидкой фазе. Кинетика реакций макрорадикалов $\text{R}\cdot$ и RO_2 с фосфитами представляет исключительный интерес для теории стабилизации полимеров. К сожалению, количественных данных о скоростях этих реакций в расплавах полимеров и в твердой фазе практически нет. Между тем, этот результат был бы весьма существен. Дело в том, что на представлениях о реакциях низкомолекулярных $\text{R}\cdot$ и RO_2 (см. разделы II и III) основана идея участия ароматических фосфитов в обрыве кинетических цепей при окислении полимеров (в расплавах) и связанная с ней теория действия фосфорорганических ингибиторов (критические концентрации, линейная зависимость периода индукции от концентрации фосфита и т. д.); эти представления были развиты Левиным^{38, 39} и подтверждены рядом авторов в работах по высокотемпературному (180 — 220°) окислению полипропилена^{38—43}. Вначале мы рассмотрим известные в этой области результаты, а затем дадим их интерпретацию с точки зрения кинетики.

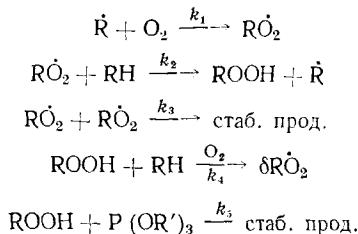
Так, Левин и др.^{39, 40, 43}, изучая окисление полипропилена при 200° (т. е. в расплаве) и давлении кислорода, равном 200 мм рт. ст., обнаружили линейную зависимость периода индукции окисления τ от концентрации ароматических фосфитов общей формулы:



Сопоставление нескольких схем ингибионного окисления полипропилена в присутствии этих фосфитов показывает, что все они формально реализуются в линейной зависимости τ от концентрации фосфита.

Во-первых, фосфиты могут подавлять вырожденное разветвление:





Кинетический анализ такой схемы (где δ — вероятность вырожденного разветвления цепи) в условиях стационарности (по \dot{R} , $R\dot{O}_2$ и $ROOH$) приводит к следующей зависимости скорости расхода фосфита от его концентрации:

$$-\frac{d[P(OR')_3]}{dt} = \frac{k_2 k_5 [RH] W_0^{1/2} [P(OR')_3]}{k_3^{1/2} (k_4 [RH] + k_5 [P(OR')_3])}$$

При достаточно больших концентрациях фосфита получаем

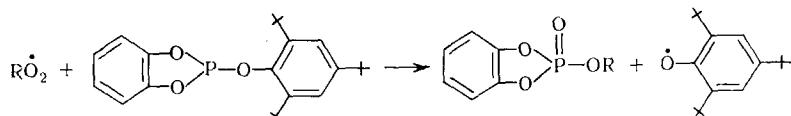
$$\begin{aligned}
 -\frac{d[P(OR')_3]}{dt} &= \frac{k_2 [RH] W_0^{1/2}}{k_3^{1/2}} \quad \text{и} \\
 \tau &= \frac{k_3^{1/2}}{k_2 [RH] W_0^{1/2}} [P(OR')_3]_0
 \end{aligned}$$

т. е. τ линейно зависит от $[P(OR')_3]_0$. Кроме того, можно показать, что в условиях опытов (200° , типичная концентрация ингибитора $10^{-1} \div 10^{-2}$ моль/кг) фосфит(V) практически может подавлять вырожденное разветвление, так как

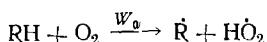
$$\frac{W_5/[ROOH]}{W_4/[ROOH]} = \frac{0,4 \cdot 10^{-12} \exp(-14000/RT) (10^{-1} \div 10^{-2})}{1,6 \cdot 10^{-12} \exp(-25000/RT) \cdot 23} = 1,2 (10^2 \div 10^1)$$

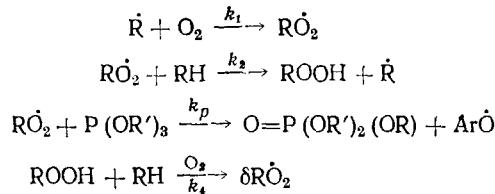
величина константы скорости бимолекулярного распада гидроперекиси полипропилена получена нами по данным работы ⁴⁴, а величина экстраполированной к 200° «жидкофазной» константы скорости взаимодействия три-*трет*-бутилфенилпирокатехинфосфита с гидроперекисью 1,1-дифенилэтана (эта гидроперекись может служить моделью гидроперекиси полипропилена) — по данным работы ⁴⁵; $10^{-1} \div 10^{-2}$ и 23 моль/кг — концентрации ингибитора и полимера. Однако в рамках этой схемы нельзя объяснить тот факт, что эффективность исследованных фосфитов (V) — (IX) не коррелирует с величинами скоростей разложения ими гидроперекиси 1,1-дифенилэтана при 25° в жидкой фазе ^{39, 45, 46}.

Во-вторых, фосфиты могут обрывать кинетические цепи окисления, по-видимому, путем замены активных макрорадикалов $R\dot{O}_2$ на малоактивные, резонансно-стабилизированные феноксильные радикалы ³⁸ (см. также раздел II):



В этом случае общую схему ингибионного окисления можно представить следующим образом:





Принимая концентрацию \dot{R} , $R\dot{O}_2$ и $ROOH$ стационарной, можно получить для скорости расхода фосфита следующее выражение

$$-\frac{d[P(OR')_3]}{dt} = \frac{k_p [P(OR')_3] W_0}{\delta k_2 [RH] + k_p [P(OR')_3]}.$$

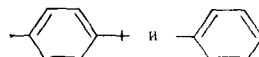
При достаточно малых δ (как показано в обзоре⁴⁷, величина δ при давлениях кислорода от 0 до 200 мм рт. ст. меняется в пределах $17 \cdot 10^{-3} \div 0,8$, т. е. меньше единицы) это выражение упрощается

$$-\frac{d[P(OR')_3]}{dt} = W_0 \quad \text{и} \quad \tau = \frac{1}{W_0} [P(OR')_3]_0;$$

т. е. и в этом случае τ линейно зависит от $[P(OR')_3]_0$. Эта схема подтверждается кинетически обнаружением критических концентраций исследованных фосфитов⁴⁰⁻⁴², т. е. таких концентраций, выше которых процесс окисления из нестационарного становится стационарным (представления о критических концентрациях ингибиторов различных типов развиты Нейманом и Шляпниковым^{48, 49}). Очевидно, что однозначное и прямое доказательство элементарной стадии обрыва кинетических цепей окисления ароматическими фосфитами в расплаве полимера, а также в твердой фазе имело бы принципиальное значение для теории стабилизации полимеров этими соединениями; до сих пор такое доказательство не получено ни в одной экспериментальной работе.

В третьих линейная зависимость типа $\tau \cong \frac{[P(OR')_3]_0}{W_0}$ может быть

получена исходя из предположения³⁷, что ароматические фосфиты ингибируют окисление полипропилена продуктами их гидролиза, которые образуются в ходе процесса окисления. Действительно, в этом случае лимитирующей стадией становится образование молекул воды в индукционном периоде окисления, поэтому гидролиз фосфита идет с нулевым порядком по фосфиту. Однако, с точки зрения этих представлений о фосфитах как источниках пирокатехина и других стабилизаторов, нельзя объяснить тот факт, что исследованные фосфиты (кроме фосфитов с

заместителями ) имеют критическую концентра-

цию, тогда как все теоретически возможные продукты их гидролиза (фенолы, пирокатехин, пирокатехинфосфористая кислота, фосфористая кислота и др.) ее не обнаруживают⁴¹.

Таким образом, существование линейной зависимости периода индукции от концентрации ароматических фосфитов можно однозначно объяснить, приняв механизм обрыва кинетических цепей окисления путем обмена радикалов. Этот механизм, по-видимому, реализуется в расплатах полимеров; кинетическим же критерием его справедливости может служить наличие критических концентраций фосфитов. Кроме того, такой механизм позволяет более строго и обоснованно подходить к во-

просу о подборе фосфитов, для которых можно предсказать появление ингибирующего эффекта.

Нужно отметить, что большой материал по исследованию эффективности ароматических фосфитов в процессах окисления полимеров в расплавах практически нельзя использовать для твердофазных реакций $R(O_2)_2$ с фосфитами; это следует из кинетических особенностей твердофазных радикальных реакций (см. обзор по радикальным реакциям деструкции и стабилизации полимеров⁴⁷). Отметим, что для определения эффективности фосфитов в обрыве кинетических цепей при окислении твердого полимера (100—130°) необходимо знать не только константу скорости и элементарный механизм взаимодействия макрорадикала RO_2 с фосфитом (которая характеризует кинетическую стадию), но и коэффициент диффузии фосфита в твердом полимере (макродиффузационная стадия).

* * *

В приведенном обзоре рассмотрены наиболее важные радикальные реакции фосфитов и фосфинов, оценена их роль в процессах самоокисления в жидкой фазе и ингибиционного окисления полимеров в расплавах и дана их количественная кинетическая характеристика.

Нужно отметить, что для многих реакций количественные данные очень противоречивы; часто это относится не только к кинетическим константам, но даже к механизмам. Так, например, механизм обрыва кинетических цепей окисления полипропилена ароматическими фосфитами путем обмена радикалов будет справедлив лишь при условии, что феноксильные радикалы не участвуют в продолжении цепей $Ph\dot{O} + RH \rightarrow PhOH + \dot{R}$, а рекомбинируют со вторым перекисным радикалом. Расчет показывает, что при 200° скорость первого пути исчезновения феноксильных радикалов соизмерима со скоростью второго пути; можно лишь полагать, что феноксильные радикалы исчезают путем диспропорционирования до низкомолекулярных продуктов. Решение этих задач составляет важное звено в создании научных основ стабилизации полимеров фосфороганическими соединениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Walling, M. S. Pearson, Topics in Phosphorus Chemistry, ed. M. Grayson and E. J. Griffith, Intersci. Publ. Inc., N. Y., 1966, т. 3, стр. 18.
2. J. I. G. Cadogan, Advances in Free Radical Chemistry, ed. G. A. Williams, Logos Press Academic Press, London, 2, 203 (1967).
3. A. J. Kirby, S. C. Warren, The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1967, стр. 155.
4. J. I. G. Cadogan, Quart. Rev., 16, 208 (1962).
5. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфороганических соединений, «Мир», М., 1967, стр. 341.
6. K. U. Ingold, B. P. Roberts, Free Radical Substitution Reactions, J. Wiley, Intersci. Publ. Inc., N. Y., 1971.
7. Справочник Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, изд. АН СССР, М., 1962.
8. C. L. Chernick, H. A. Skinner, C. T. Mortimer, J. Chem. Soc., 1955, 3936.
9. C. L. Chernick, H. A. Skinner, Там же, 1956, 1401.
10. А. В. Николаев, Ю. А. Афанасьев, А. Д. Старостин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 14, вып. 6, 3.
11. C. Walling, R. Rabinowitz, J. Am. Chem. Soc., 81, 1243 (1959).
12. С. М. Кавун, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1483.
13. Р. Молупеих, Tetrahedron, 22, 2929 (1966).
14. Я. А. Левин, А. В. Ильясов, Д. Г. Победимский, Э. И. Гольдфарб, И. И. Сайдашев, Ю. Ю. Самитов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1680.

15. W. G. Bentruide, Tetrahedron Letters, **1965**, 3543.
16. J. K. Kochi, P. J. Krusik, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3944 (1969).
17. S. A. Buckler, Там же, **84**, 3093 (1962).
18. J. Q. Adams, H. G. Ingersoll, Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr., **1969** 14(2), A21—A28.
19. A. Hudson, H. A. Hussain, J. Chem. Soc. (B), **1969**, 793.
20. W. G. Bentruide, R. A. Wielesek, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2406 (1969).
21. W. G. Bentruide, J. H. Hargis, P. E. Rusek, Chem. Commun., **1969**, 296.
22. A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts, Angew. Chem. Intern. Ed., **10**, 738 (1971).
23. G. L. Closs, A. D. Trifunac, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2183 (1970).
24. А. Л. Бучаченко, Г. М. Жидомиров, Усп. химии, **41**, 1729 (1971).
25. R. W. Fessenden, R. H. Shuller, J. Chem. Phys., **39**, 2147 (1963).
26. R. S. Davidson, Tefahedron, **25**, 3383 (1969).
27. Д. Г. Победимский, Ю. Ю. Самитов, Э. И. Гольдфарб, П. А. Кирпичников, Теор. экспл. химии, **8**, № 3 (1972).
28. C. Walling, M. S. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2262 (1964).
29. C. Walling, P. J. Wagner, Там же, **87**, 5179 (1965).
30. P. Gray, R. Shaw, J. C. J. Thuyppen, Progr. Reaction Kinetics, Vol. 4, Pergamon Press, N. Y., 1967, стр. 63.
31. C. Walling, P. J. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3368 (1964).
32. C. Walling, O. H. Basedow, E. S. Savas, Там же, **82**, 2181 (1960).
33. С. М. Кавун, В. Ф. Дроздовский, Д. Г. Разгон, Химия органических соединений фосфора, «Наука», Л., **1967**, стр. 57.
34. C. Siveritz, J. Phys. Chem., **63**, 34 (1959).
35. О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, И. В. Золотова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1722.
36. М. С. Хлоплянкина, О. Н. Карпухин, А. Л. Бучаченко, П. И. Левин, Нефтехимия, **5**, 49 (1965).
37. М. Б. Нейман, В. В. Миллер, ЖВХО им. Менделеева, **11**, 247 (1966).
38. П. И. Левин, В. В. Михайлов, Усп. химии, **39**, 1687 (1970).
39. П. И. Левин, ЖФХ, **38**, 672 (1964).
40. П. И. Левин, П. А. Кирпичников, А. Ф. Луковников, М. С. Хлоплянкина, Высокомол. соед., **5**, 1152 (1963).
41. П. И. Левин, Исследование эффективности смесей антиоксидантов, Докт. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1964.
42. Р. П. Юревичене, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., **11Б**, 444 (1969).
43. П. И. Левин, Т. А. Булгакова, Там же, **6**, 700 (1964).
44. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, **2**, 918 (1962).
45. Н. А. Мукмeneva, Кандид. диссерт., КХТИ, Казань, 1965.
46. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукмeneva, А. Н. Пудовик, Н. С. Колюбакина ДАН, **164**, 1050 (1965).
47. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Усп. химии, **39**, 130 (1970).
48. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомол. соед., **5**, 1507 (1963).
49. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, ДАН, **151**, 148 (1963).

Казанский химико-технологический ин-т
им. С. М. Кирова