

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1973 г.

ТОМ XLII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 542.978 : 542.943

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ РЕАКЦИИ ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ

E. T. Денисов

В обзоре систематизированы и критически проанализированы экспериментальные данные об элементарных реакциях фенолов и ароматических аминов в окисляющихся углеводородах. Рассмотрены результаты измерения и полуэмпирической оценки прочности $In\text{---H}$ -связи ($In\text{H}$ —ингибитор) в фенолах и ароматических аминах. На основании приведенных в обзоре экспериментальных данных обоснована схема реакций при ингибионном окислении углеводородов и сформулирован комплексный подход к понятию эффективности ингибитора окисления.

Библиография — 110 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	361
II. Прочность $In\text{---H}$ -связи в фенолах и ароматических аминах	362
III. Реакция перекисных радикалов с ингибиторами	365
IV. Реакция $In\text{.}^+ + RO_2\cdot$	369
V. Реакция радикала ингибитора с гидроперекисью	371
VI. Продолжение цепи по реакции $In\text{.}^+ + \text{углеводород}$	373
VII. Реакция обмена $In_1\text{.}^+ + In_2\text{H} \rightleftharpoons In_1\text{H} + In_2\text{.}^+$	375
VIII. Взаимодействие ингибитора с гидроперекисью	378
IX. Реакция ингибитора с кислородом	380
X. Регенерация ингибитора в актах обрыва цепи	381
XI. Механизм ингибионного окисления	384
XII. Критерии эффективности ингибиторов	387

I. ВВЕДЕНИЕ

Ингибиторы реакций окисления (антиоксиданты) приобрели в современной химии большое значение. Они широко используются для стабилизации пластмасс и синтетических волокон, каучуков и смазочных масел, жиров и лекарственных препаратов. Экспериментальные данные об антиоксидантах обобщены в монографиях¹⁻⁶, сборниках^{7,8} и обзорах⁹⁻¹³. Среди разнообразных органических соединений, используемых в качестве антиоксидантов, в центре внимания, по-прежнему, остаются фенолы и ароматические амины. За последние годы в изучении детального механизма действия этих ингибиторов получены новые важные результаты. Доказано, что радикалы, образующиеся из ингибитора, реагируют с углеводородом¹⁴ и гидроперекисью¹⁵, участвуя, таким образом, в продолжении цепи. Установлена важная роль обменных реакций между радикалом одного ингибитора и молекулой другого¹⁶. Открыто

унико́льное явление регенерации ингибиторов в актах обрыва цепи¹⁷. Изучены реакции ингибиторов с гидроперекисью¹⁸ и кислородом^{19, 20}. Быстро развивается химия стабильных свободных радикалов^{21–24}. Накоплен обширный материал по реакциям перекисных радикалов с ингибиторами²⁵.

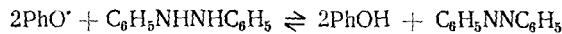
В свете новых фактов назрела необходимость пересмотреть представления о механизме тормозящего действия фенолов и аминов, критически проанализировать результаты и концепции прежних лет, обобщить имеющийся материал по элементарным реакциям с участием ингибиторов окисления, сформулировать вытекающий из современных данных механизм действия ингибиторов. Такая попытка предпринята в настоящем обзоре.

II. ПРОЧНОСТЬ О—Н-СВЯЗИ В ФЕНОЛАХ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНАХ

1. Фенолы

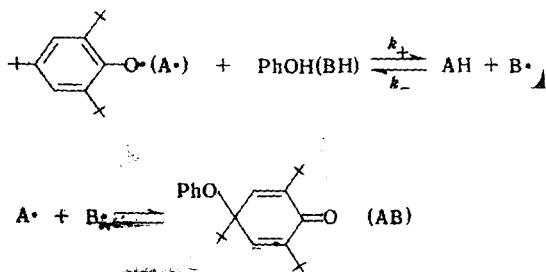
Перекисные радикалы очень быстро реагируют с фенолами²⁵. Это можно, на первый взгляд, объяснить низкой прочностью О—Н-связи. Поэтому целесообразно рассмотреть имеющиеся данные относительно энергии разрыва О—Н-связи в фенолах (D_{O-H}). Недавно опубликовано несколько работ, в которых различными методами определены величины, позволяющие вычислить D_{O-H} в фенолах.

1. Махони, Ферри и Даруж²⁶ калориметрически измерили в бензоле теплоту реакции:



и определили разность $\Delta H_{\text{PhO}^{\cdot}} - \Delta H_{\text{PhOH}}$ для некоторых стабильных феноксильных радикалов. Поскольку $\Delta H_{\text{PhOH}} = \Delta H_{\text{PhO}^{\cdot}} + \Delta H_{\text{H}} - D_{\text{O-H}}$, то $D_{\text{O-H}} = \Delta H_{\text{PhO}^{\cdot}} - \Delta H_{\text{PhOH}} + \Delta H_{\text{H}}$, $\Delta H_{\text{H}} = 52,1 \text{ ккал/моль}$. Для три-*трем*-бутилфенола $\Delta H_{\text{PhO}^{\cdot}} - \Delta H_{\text{PhOH}} = 29,14 \pm 0,08$ и $D_{\text{O-H}} = 29,1 + 52,1 = 81,2 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$.

2. Для измерения теплоты образования активных феноксильных радикалов в работе²⁷ изучена кинетика и измерена теплота реакции между три-*трем*-бутилфеноксидом и рядом фенолов. Реакция включает две равновесные стадии:



Изменение энталпии равно: $\Delta \Delta H = -\Delta H_A + \Delta H_{AH} + \Delta H_B - \Delta H_{BH} + E'_+ - E'_-$, разность $\Delta H_A - \Delta H_{AH}$, измеренная методом 1, равна в хлорбензоле $28,25 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$, E'_- измерялась экспериментально, а $E'_+ \approx 2 \text{ ккал/моль}$, так как рекомбинация феноксильных радикалов идет быстро и лимитируется диффузией²⁷; $D_{\text{O-H}} = \Delta \Delta H + E'_- + 78,3 \text{ ккал/моль}$.

3. В работах^{28, 29} измерена теплота равновесия:

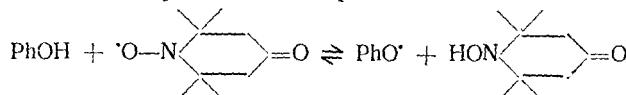


ТАБЛИЦА 1

Прочность О — H-связи в фенолах

Фенол	Прочность О — H-связи, ккал/моль				
	метод 1 C ₆ H ₆ ²⁶	метод 2 C ₆ H ₅ Cl ²⁷	метод 3 C ₆ H ₆ , C ₇ H ₁₀ ^{28, 29}	метод 4 C ₆ H ₆ ²⁰	метод 5 C ₂ H ₅ OH — H ₂ O ^{35, 33}
1	2	3	4	5	6
C ₆ H ₅ OH	—	—	—	83±3	84
p-NO ₂ C ₆ H ₄ OH	—	—	—	—	90
m-NO ₂ C ₆ H ₄ OH	—	—	—	—	83
p-CH ₃ C ₆ H ₄ OH	—	—	—	—	81
m-CH ₃ C ₆ H ₄ OH	—	—	—	—	82
o-CH ₃ C ₆ H ₄ OH	—	84,4±1	—	—	81
p- <i>тет</i> -C ₄ H ₉ C ₆ H ₄ OH	—	79,1±1	—	—	—
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ OH	—	85,8±1	—	—	—
p-BrC ₆ H ₄ OH	—	87,2±1	—	—	—
<i>m</i> -C ₂ H ₅ OCOC ₆ H ₄ OH	—	—	—	—	—
	—	86,2±1	—	—	81
	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	81
	—	—	—	—	81
	—	—	—	—	—
	—	81,2±0,1	—	78,8±3*	—
	—	79,8±0,2	—	—	—
	—	—	84,9±1	—	82
	—	—	—	—	80

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 1

Фенол	Прочность О—Н-связи, ккал/моль				
	метод 1 $C_6H_4^{26}$	метод 2 $C_6H_5Cl^{27}$	метод 3 $C_6H_6, C_7H_8^{28, 29}$	метод 4 $C_6H_6^{20}$	метод 5 $C_2H_5OH - H_2O^{32, 33}$
1	2	3	4	5	6
	—	—	—	73±3	75,4
	78,5±0,5	—	75,8±3	—	—
	77,7±0,5	—	76,0±3	—	—

* В работе²⁹ ошибочно приведена другая величина для D_{O-H} в гидроксиламине, равная 71,9 ккал/моль. Ошибка связана с тем, что при расчете была использована D_{O-H} для $>NO-H$ -связи 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидилгидроксиламина $D=65$ ккал/моль, в то время как разновидность изучалась между фенолом и 2',6,6'-тетраметил-4-оксиперидилгидроксиламином ($D=71,9$ ккал/моль³⁰).

и на основании величины D_{O-H} в гидроксиламине, равной 71,9±3 ккал/моль³⁰, вычислена D_{O-H} для ряда фенолов, из которых образуются стабильные феноксильные радикалы.

4. Величину D_{O-H} в феноле можно оценить по значению энергии активации реакции: $PhOH + O_2 \xrightarrow{k_+} PhO\cdot + HO_2\cdot$. Обратная реакция: $PhO\cdot + HO_2\cdot \xrightarrow{k_-} PhOH + HO_2$ в растворе происходит, по всей вероятности, с диффузионной скоростью. В пользу этого говорит тот факт, что аналогичная реакция: $HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow HO_2 + O_2$ в углеводородном растворе лимитируется диффузией ($k \approx 10^9$ л/моль.сек²⁵). Для диффузии $HO_2\cdot$ в бензоле, где были измерены k_+ , можно положить $E=1$ ккал/моль. Прочность O_2-H -связи равна 44—50 ккал/моль³¹. Если положить $Q_{H-O_2}=49$ ккал/моль, получаем:

$$q = E - E_+ = Q_{H-O_2} - D_{O-H} D_{O-H} = E_+ + 48 \text{ ккал/моль}$$

5. Хаш³² предложил способ оценки D_{O-H} , исходя из величины критического окислительно-восстановительного потенциала³³, который может служить мерой нормального окислительно-восстановительного потенциала. Прочность $O-H$ -связи в феноле вычисляется по формуле³²: $D_{O-H}=F \cdot E_c + 57$ ккал/моль, E_c — критический потенциал в вольтах, F — число Фарадея, равное 23 ккал/г.экт.в. Результаты вычисления D_{O-H} для фенолов приведены в табл. 1.

2. Ароматические амины

Для ароматических аминов энергии разрыва $N-H$ -связи неизвестны. Оценить D_{N-H} можно, как и в случае фенолов, на основании энергий активации реакции $InH + O_2 \rightarrow In\cdot + HO_2$ ¹⁹ по формуле: $D_{N-H}=E+48$ ккал/моль. Можно также провести оценки D_{N-H} , исходя из значений критических потенциалов для аминов по такой же формуле, что и для фенолов³²: $D_{N-H}=F \cdot E_c + 57$ ккал/моль. Значения D_{N-H} приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2
Оценка прочности N—H-связи в ароматических аминах

Амин	E_C^{ss} , э	D_{N-H} , ккал/моль	$E(\text{InH} + \text{O}_2)^{18}$, ккал/моль	D_{N-H} , ккал/моль
$C_6H_5NH_2$	1,135	88	—	—
$CH_3OC_6H_4NH_2$	0,892	77,5	—	—
$p\text{-CH}_3C_6H_4NH_2$	1,077	82	—	—
$C_6H_5NHCH_3$	1,053	81	—	—
$C_6H_5)_2NH$	1,008	80	—	—
$p\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4NH_2$	0,764	74,6	—	—
$C_6H_5HN-\text{C}_6H_5-NH-C_6H_5$	0,710	73,3	—	—
	1,064	81,5	—	—
	0,841	76,3	30	78
	—	—	31	79
	—	—	32	80
	—	—	23	71

III. РЕАКЦИЯ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ С ИНГИБИТОРАМИ

1. Изотопный эффект

Если перекисный радикал атакует O—H-связь фенола или N—H-связь амина, то должен наблюдаться изотопный эффект при замене водорода на дейтерий. В ряде работ, где изучали тормозящее действие фенолов и ароматических аминов на окисление углеводородов³⁴⁻⁴², изотопный эффект отсутствовал или мало отличался от единицы ($1 \div 1,3$). Большой изотопный эффект (10,6 при 65° для ионола) наблюдали Говард и Ингольд⁴³ в реакции инициированного окисления стирола. Разность энергий активации из эксперимента⁴³ $E_D - E_H = 1,1$ ккал/моль. Расчет дает близкую величину⁴³: $E_D - E_H = 1/2 \hbar (v_{O-H} - v_{OD}) = 1,36$ ккал/моль. Отсутствие изотопного эффекта для реакции $RO_2 + \text{InH}$ при окислении других углеводородов объясняется образованием гидроперекиси и быстрым обменом по реакции: $\text{InD} + \text{ROOH} \rightleftharpoons \text{InH} + \text{ROOD}$. При окислении стирола образуется полимерная гидроперекись, которая не содержит OH-групп и не обменивается водородом с дейтерированным ингибитором. Изотопный эффект обнаружен также в случае аминов^{44, 45} и гидроксиламинов⁴⁶ (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Изотопный эффект реакции $\text{RO}_2^\cdot + \text{InH}$ (в стироле при 65°)

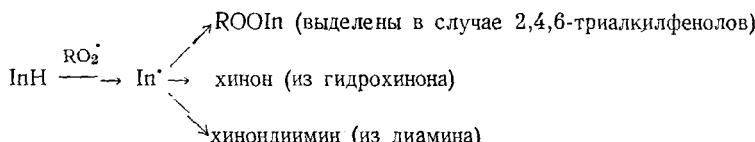
Ингибитор	$k(\text{RO}_2^\cdot + \text{InH}) \text{ л/моль. сек}$	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$	Ссылки на литературу
	$2 \cdot 10^4$	$10,6^*$	43
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	—	~15	44
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	$2 \cdot 10^4$	3,0	44
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} - \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	$5 \cdot 10^4$	3,0	44
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} - \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	$7 \cdot 10^4$	4,0	44
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHC}_6\text{H}_5$	—	3,0	45
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	$4 \cdot 10^3$	3,0	45
	$5 \cdot 10^5$	3,0	46
$(\rho\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{NOH}$	$5 \cdot 10^5$	2,0	46

* Измерение при разных температурах: $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,3 \exp(1100/RT)$.

2. Механизм реакции

Изотопный эффект в опытах с дейтерированными фенолами и аминами (табл. 3) убедительно доказывает, что лимитирующая стадия реакции $\text{RO}_2^\cdot + \text{InH}$ с ингибитором есть реакция отрыва атома водорода:

$\text{RO}_2^\cdot + \text{InH} \xrightarrow{k_7} \text{ROOH} + \text{In}^\cdot$. С этим механизмом хорошо согласуется тот факт, что эфиры фенолов и третичные ароматические амины не обладают ингибитирующим действием. Молекулярные продукты превращения ингибиторов соответствуют последовательности превращений (подробнее см. ⁹):



а. Полярный активированный комплекс $\text{RO}_2^\cdot \dots \text{H} \dots \text{In}$

Перекисные радикалы реагируют с фенолами и аминами с константами скорости 10^4 — 10^6 л/моль.сек при 40 — 80° . Нельзя ли объяснить такие высокие значения k_7 низкой прочностью In—H-связи? Сравним k отрыва H перекисным радикалом от три-*трит*-бутилфенола ($D_{\text{O-H}} = 81$ ккал/моль, табл. 1) и кумола ($D_{\text{C-H}} = 76$ ккал/моль): $\lg k(\text{RO}_2^\cdot + \text{RH}) = 6,51 - 10,13/\theta^{25}$ и $\lg k(\text{RO}_2^\cdot + \text{InH}) = 6,58 - 3,4/\theta^{25}$, где $\theta = 4,57 \cdot 10^{-3} \cdot T$. Отношение $k(\text{RO}_2^\cdot + \text{InH})/k(\text{RO}_2^\cdot + \text{RH})$, при 60° равно $3 \cdot 10^4$. Таким образом, перекисный радикал реагирует с фенолом на 4 порядка быстрее, чем с кумолом, несмотря на то, что в кумоле C—H-связь

несколько слабее, чем $\text{O}-\text{H}$ -связь фенола; различие в константах скорости связано с разницей в энергиях активации. Это объясняется ярко выраженной биполярной структурой активированного комплекса реакции $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{InH}$, где атом водорода находится между двумя атомами кислорода (рис. 1). Из-за высокого сродства атомов кислорода к электрону значительная часть электронной плотности $\text{O}-\text{H}$ -связи в активированном комплексе находится на атомах кислорода. Кулоновское притяжение между RO_2^{\cdot} , H и OPh обеспечивает понижение потенциального барьера по сравнению с реакцией $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RH}$. Аналогичным образом обстоит дело с ароматическими аминами, где образуется активированный комплекс: $\text{RO}-\text{O}^{\cdot} \dots \text{H} \dots \text{N} \leftarrow$.

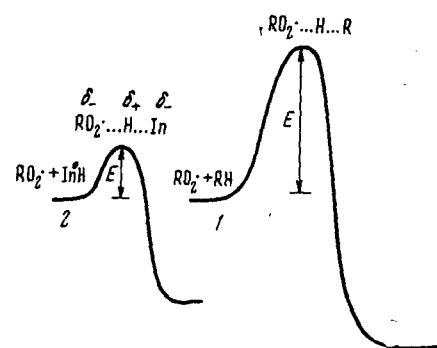
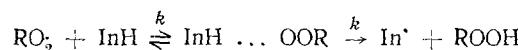


Рис. 1. Схема энергетических профилей для реакций перекисного радикала с кумолом (1) и ионолом (2)

6. Водородная связь $\text{RO}_2^{\cdot} \dots \text{HX}$

Перекисные радикалы образуют с $\text{O}-\text{H}$ -группами воды и спиртов водородную связь типа: $\text{R}'\text{O}\text{O}^{\cdot} \dots \text{HOR}$ ⁴⁷⁻⁴⁹. Это дает основание предполагать, что фенолы и амины, склонные к образованию водородных связей, реагируют с перекисными радикалами через предварительное образование ассоциата⁵⁰:



Очевидно, что образование водородной связи между RO_2^{\cdot} и InH увеличивает скорость реакции. Не случайно k_7 для реакции 2,6-диметилфенола с тетралилпероксирадикалом²⁵ ($k_7 = 1,1 \cdot 10^4$ при 50°) выше, чем с 2,6-ди-*трит*-бутилфенолом²⁵ ($k_7 = 1,3 \cdot 10^3$): диметилфенол образует водородную связь с RO_2^{\cdot} , в то время как ди-*трит*-бутилфенол — нет. В тех случаях, когда InH образует водородную связь с перекисным радикалом, $k_7 = K \cdot k$, $\Delta S_7^{\neq} = \Delta S_h + \Delta S^{\neq}$, и $E_7 = E - Q_h$, $\Delta H_7^{\neq} = \Delta H_h + \Delta H^{\neq}$, где индекс h означает водородную связь. Величина $K_{\text{RO}_2^{\cdot} \dots \text{HOR}}$ неизвестна, для сравнения можно привести K (фенол — диоксан) = 15,2 л/моль в бензоле при 25° ⁵¹.

3. Зависимость k_7 от структуры ингибитора

Величины k_7 измерены для большого числа фенолов и аминов²⁵ (методы измерения k_7 описаны в монографии³), однако подавляющее число измерений проведено при одной температуре. Энергии активации для реакции $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{InH}$ измерены лишь в редких случаях. Как видно из табл. 4 значения E_7 лежат в диапазоне 3,5—5,5 ккал/моль. Следует, однако, иметь в виду, что истинная энергия активации реакции: $\text{RO}_2^{\cdot} \dots \text{HIn} \rightarrow \text{ROOH} + \text{In}^{\cdot}$ выше и равна $E_7 + \Delta H_h$, а $\Delta H_h = 3-4$ ккал/моль. От структуры перекисного радикала углеводорода k_7 практически не зависит (см. табл. 4). Однако ацилпероксирадикалы реагируют с гидрохиноном быстрее, чем алкилпероксирадикалы²⁵. Заместители в бензольном кольце сильно влияют на активность ингибитора: электроположительные увеличивают, а электроотрицательные снижают k_7 . Наблюдается линейная корреляция между $\lg k_7$ и σ^+ (табл. 5).

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости реакции $RO_2 + InH$

Ингибитор	RO_2	Растворитель	$t, ^\circ C$	$\lg k, l/mol \cdot sek$	$\lg A$	$E, kcal/mol$	Ссылки на литературу
$C_6H_5-C_6H_4-OH$		Цикло- C_6H_{10}	49	3,88	7,02	4,5	52
То же	$C_6H_5C(CH_3)_2OO\cdot$	$C_6H_5(CH_3)_2CH$	56	4,12	6,78	4,0	53
$HC_6-C_6H_4-OH-C(CH_3)_3$	$\sim CH_2(C_6H_5)CHOO\cdot$	$C_6H_5CH_2CH_2$	40	4,00	7,92	5,6	54
То же	$C_6H_5(CH_3)CHOO\cdot$	$C_6H_5C_2H_5$	60	4,34	6,58	3,4	55
$\alpha-C_{10}H_7OH$	$C_6H_5(CH_3)CHOO\cdot$	$C_6H_5C_2H_5$	60	5,65	8,15	3,8	56
$(C_6H_5)_2NH$	$(CH_3)_2C(OO\cdot)CH_2CH\cdot$	$(CH_3)_2CHCH_2CH\cdot$	60	2,48	4,78	3,5	57

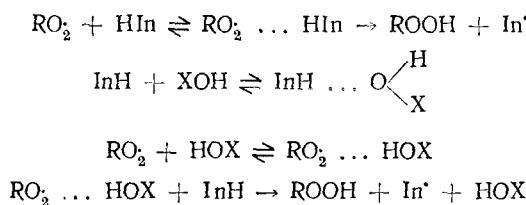
ТАБЛИЦА 5

Зависимость k_7 от строения ингибитора

InH	RO_2	$t, ^\circ C$	Функция	ρ	$\lg k_7 \frac{^{\circ}K}{X=H}$	Ссылки на литературу
XC_6H_4OH	$C_6H_2(CH_3)_2COO\cdot$	62	σ	-3,7		35
То же	$C_6H_5CH(OO\cdot)CH_2\sim$	65	σ^+	-1,58	3,465	58
«	То же	65	σ	-1,49	3,465	58
$X-C_6H_4-C(CH_3)_3$	»	65	σ^+	-1,46	4,22	59
$X-C_6H_4-CH_3$	»	65	σ^+	-1,36	4,58	59
$X-C_6H_4-OH$	»	65	σ^+	-1,11	3,70	59
То же		65	σ^+	-1,36	3,89	60
$XC_6H_4NHCH_3$	$C_6H_5CH(OO\cdot)CH_2$	65	σ^+	-1,6	3,60	45
$(XC_6H_4)_2NH$	То же	65	σ^+	-0,89	4,50	45

4. Влияние растворителя

При добавлении кислородсодержащих соединений (H_2O , ROH , RCOOH и т. д.) к углеводороду скорость реакции перекисных радикалов с ингибитором существенно уменьшается⁶¹⁻⁶³. Это обусловлено в первую очередь образованием межмолекулярной водородной связи $\text{In}-\text{H} \dots \text{Y}$, которая блокирует уязвимую $\text{O}-\text{H}$ - или $\text{N}-\text{H}$ -связь ингибитора и, таким образом, тормозит реакцию RO_2^\cdot с InH . В тех случаях, когда в растворе присутствуют гидроксилсодержащие молекулы (кроме ингибитора), перекисные радикалы образуют с ними радикальную водородную связь типа $\text{RO}_2^\cdot \dots \text{HOX}$, что дополнительно тормозит реакцию перекисных радикалов с ингибитором^{62, 63}. В присутствии соединений, образующих водородную связь, мы имеем дело со следующей совокупностью стадий ингибиционного окисления:

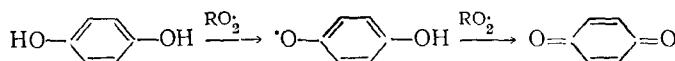


IV. РЕАКЦИЯ $\text{In}^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$

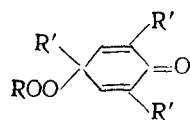
1. Продукты реакции

В процессе ингибиционного окисления углеводородов и полимеров из ингибитора образуются свободные радикалы (сбнаружены методом ЭПР). При окислении октадецена (171°) из фенил- α -нафтиламина образуется свободный радикал⁶⁴ (по-видимому, азотокисный), его максимальная концентрация в опыте $[\text{In}^\cdot]_{\text{макс.}} \approx 10^{-3}$ моль/л при $[\text{InH}]_0 = 0,1$ моль/л. Дифенилазотокисный радикал образуется при реакции кумилпероксирадикалов с дифениламином⁶⁵. Феноксильные радикалы обнаружены при окислении полипропилена с α -нафтолом⁶⁶ (200° , давление $\text{O}_2 = 400$ мм рт. ст., $[\text{In}^\cdot] \approx 10^{-5}$ моль/л) и β -нафтолом⁶⁶ (200° , давление $\text{O}_2 = 400$ мм рт. ст., $[\text{In}^\cdot]_{\text{макс.}} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Образование лабильных окрашенных соединений наблюдалось при облучении электронами системы: $\text{RH} + \text{O}_2 + \text{амин}$ ⁶⁷ (дифениламин, N-метиланилин, N, N'-дифенилпарафенилендиамин).

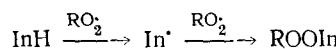
Молекулярные продукты образуются в результате реакции радикалов In^\cdot с RO_2^\cdot и друг с другом. Гидрохинон превращается в хинон по схеме⁶⁸:



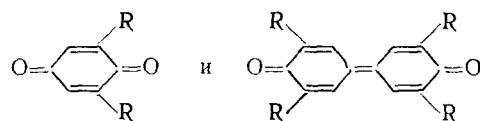
2,4,6-Триалкилфенолы превращаются в ссединения типа⁶⁹⁻⁷¹:



по схеме:



2,6-Диалкилфенолы превращаются в хиноны⁷¹⁻⁷³:



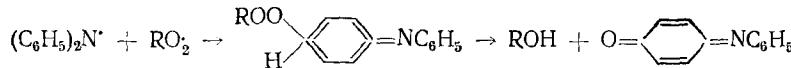
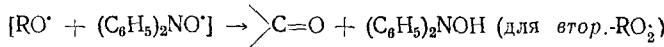
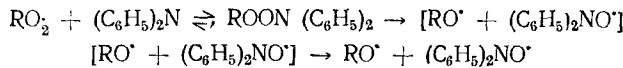
Дифенилпарафенилендиамин, аналогично гидрохинону, превращается количественно в хинондиимин⁶⁹.

2. Стехиометрический коэффициент ингибиования

Стехиометрический коэффициент ингибиования f есть число цепей, оборвавшихся на молекуле ингибитора и продуктах его превращения в данных условиях. Исходя из строения стабильных продуктов превращения гидрохинона, дифенилпарафенилендиамина и 2,4,6-три-*тетр*-бутилфенола можно сделать вывод, что для этих (реперных) ингибиторов f равен 2. Это позволяет измерить f и для других ингибиторов, сравнивая периоды индукции в инициированном окислении с исследуемым и реперным ингибитором. Значения f в окисляющемся кумоле измерены в работах^{69, 74} и для большинства фенолов и ароматических аминов f оказались близки к двум (величины f приведены в справочнике²⁵).

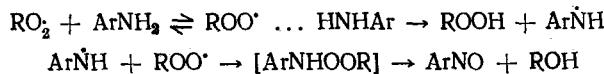
3. Реакция дифенилазотного радикала с RO_2^\cdot

При окислении кумола, ингибиованного дифениламином, Томас⁶⁵ методом ЭПР обнаружил азотокисный радикал. Этот же радикал образуется в окисляющемся кумоле из дифенилазотного радикала (источником дифенилазотных радикалов служил тетрафенилгидразин). Дифенилазотокисный радикал, также как и дифениламин, тормозит окисление кумола, реагируя с RO_2^\cdot с константой скорости $2,5 \cdot 10^3 \text{ л/моль.сек}$ и $68,5^\circ$ ⁷⁵. Отношение скорости образования дифенилазотокисных радикалов к скорости инициирования w_i составляет 0,11—0,19 в случае вторичных перекисных радикалов и 0,20—0,33 для третичных перекисных радикалов⁷⁶. Предполагается следующий механизм реакции дифениламина (и других вторичных аминов) с перекисными радикалами^{76, 77}:



Такая схема реакций объясняет, почему скорость образования $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NO}^\cdot$ всегда меньше w_i , а для вторичных перекисных радикалов это отношение меньше чем для третичных. Дифенилазотокисные радикалы обрывают цепи, реагируя с RO_2^\cdot и R^\cdot . Механизм и продукты реакции $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NO}^\cdot$ с RO_2^\cdot остаются пока неизвестными. Первичные арома-

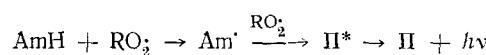
тические амины не образуют окисей в реакциях с перекисными радикалами⁷⁷. Предполагается, что они образуют нитрозосоединения⁷⁷:



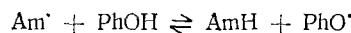
4. Хемилюминесценция реакции $\text{RO}_2^\cdot + \text{In}^\cdot$

При жидкофазном окислении хемилюминесценция возникает из-за образования возбужденных молекул в реакции между двумя перекисными радикалами⁷⁸. Это обстоятельство положено в основу хемилюминесцентных методов изучения реакций окисления⁷⁸. Недавно установлено, что хемилюминесценция может возникать при жидкофазном окислении в присутствии аминов и полярных молекул⁷⁹.

Если добавить ароматический амин к окисляющемуся кумолу, то интенсивность свечения падает из-за уменьшения скорости реакции между RO_2^\cdot радикалами. При добавке амина к окисляющемуся циклогексанолу или хлорбензолу, содержащему *трет*-бутиловый спирт и инициатор, интенсивность свечения возрастает, несмотря на уменьшение $[\text{RO}_2^\cdot]$. Специальные опыты показали, что свечение наблюдается только в присутствии перекисных радикалов (инициатор + O_2), ароматических аминов и полярных (O-содержащих) молекул (H_2O , ROH , R_2O). Сделан вывод о том, что свечение возникает в результате реакции перекисных радикалов с радикалами, образующимися из ароматических аминов. Это не азотокисные радикалы, так как свечение наблюдается как со вторичными аминами (они образуют азотокисные радикалы), так и с первичными, которые не дают азотокисных радикалов. Вероятно, это азотные радикалы:



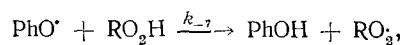
(только в присутствии полярной молекулы). Участие радикала амина в свечении подтверждается тем фактом, что добавка α -нафтола, уменьшающего $[\text{Am}^\cdot]$ вследствие равновесной реакции:



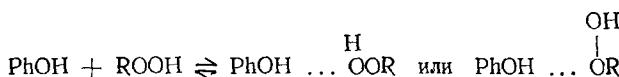
снижает интенсивность свечения. Наличие новой реакции хемилюминесценции (кроме реакции $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$) требует очень осторожного подхода к использованию хемилюминесцентного метода для изучения кинетики и определения параметров ингибиранного аминами окисления органических соединений.

V. РЕАКЦИЯ РАДИКАЛА ИНГИБИТОРА С ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ

Изучая влияние гидроперекиси на инициированное окисление кумола в присутствии ингибиторов, Томас установил¹⁵, что добавка гидроперекиси ускоряет окисление кумола в присутствии фенола, но не влияет, если окисление кумола заторможено 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом и ионолом. Опыты проводились при невысокой температуре (57,2°) в присутствии азодизобутиронитрила ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/л), когда дополнительное инициирование за счет гидроперекиси было очень незначительным. Этот факт объяснен реакцией:



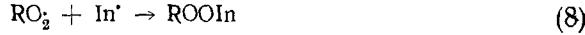
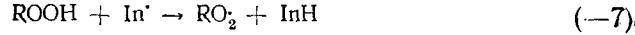
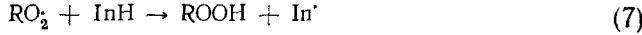
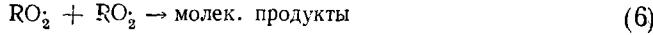
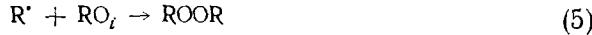
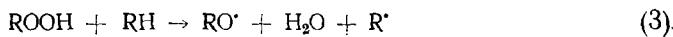
в результате которой в присутствии гидроперекиси возрастает концентрация перекисных радикалов. Различие в опытах с фенолом и 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом объясняется разной активностью феноксильных радикалов: из фенола образуется активный феноксил, а 2,6-ди-*трет*-бутилфеноксил малоактивен и реагирует с гидроперекисью медленно. Можно предположить образование водородной связи между фенолом и RO_2^{\cdot} :



Расчет константы ассоциации по зависимости скорости окисления от $[\text{ROOH}]$ дает неразумно большую величину 300 л/моль для фенола с гидроперекисью кумила (57° , кумол), в то время как эта константа в CCl_4 при 25° равна 12 л/моль (определенна по спектроскопическим данным). Очевидно, что только водородная связь не может объяснить такого эффекта. Снижение относительной брутто-константы скорости реакции ингибитора с перекисными радикалами при введении гидроперекиси наблюдается и в случае ароматических аминов⁶¹. Как и в случае фенола это связано с реакцией обмена между радикалом амина и гидроперекисью (в работе⁶¹ это ошибочно рассматривалось как результат комплексообразования между амином и гидроперекисью).

Кинетические закономерности ингибионного окисления в присутствии гидроперекиси также убедительно свидетельствуют о протекании реакции $\text{In}^{\cdot} + \text{ROOH}$.

Ингибионное окисление углеводорода с учетом реакции $\text{In}^{\cdot} + \text{ROOH}$ может быть представлено в виде следующей схемы:

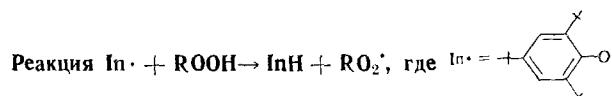


При достаточно высоком парциальном давлении кислорода, когда $[\text{RO}_2^{\cdot}] \gg [\text{R}^{\cdot}]$ и в присутствии инициатора, когда $W_i \gg k_3[\text{ROOH}][\text{RH}]$, реакции (3), (4) и (5) можно не принимать во внимание.

Если радикал ингибитора не способен продолжать цепь за счет реакции с гидроперекисью, то реакция (7) является реакцией обрыва цепи, и следовательно $W_i = f \cdot k_7[\text{InH}][\text{RO}_2^{\cdot}]$, скорость окисления (при достаточно длин-

ных цепях) равна $W = k_2 [RH] w_i / k_7 [InH]$, где k_2 относится к реакции $RO_2 + RH$. При интенсивно протекающей реакции (-7) ($k_{-7} [ROOH] [In^{\cdot}] \gg \gg k_8 [In^{\cdot}] [RO_2]$), k_8 относится к реакции $RO_2 + In^{\cdot}$) обрыв цепей происходит в результате (8), $W_i = 2k_8 [In^{\cdot}] [RO_2]$, $k_7 [InH] [RO_2] = k_{-7} [In^{\cdot}] [ROOH]$, и $W = k_2 [RH] [RO_2] = k_2 [RH] \left(\frac{k_{-7} W_i [ROOH]}{2k_8 k_7 [InH]} \right)^{1/2}$. В соответствии с этими формулами находятся экспериментальные результаты: для ионола в окисляющем кумоле¹⁵ и тетралине⁸⁰ $W \sim W_i / [InH]$, а для фенола в кумоле¹⁵ и тетралине⁸⁰ $W \sim \sqrt{W_i / [InH]}$. Для фенола отношение k_{-7}/k_8 в кумоле¹⁵ при $57,2^{\circ}$ равно $5,7 \cdot 10^{-5}$, а $k_{-7} = 2,3 \cdot 10^5$ л/моль. сек, т. е. очень велика. Величины k_{-7} приведены в табл. 6,7.

ТАБЛИЦА 6



ROOH	Растворитель	$t, ^{\circ}\text{C}$	$\lg k$	Ссылки на литературу
$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ 	CCl_4	0—21	6,33—8,3/0	81
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	24—60	4,11—5 8/0	82
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	24—60	5,60—8,6/0	82

VI. ПРОДОЛЖЕНИЕ ЦЕПИ ПО РЕАКЦИИ In^{\cdot} С УГЛЕВОДОРОДОМ

Феноксильные радикалы могут отрывать атом водорода не только от гидроперекиси, но и от углеводородов. Если феноксил активен, а углеводород имеет достаточно слабую C—H-связь, то такая реакция будет сравнительно быстрой, и это отразится на тормозящем действии ингибитора. Бикель и Куиман¹⁴, изучая кинетические закономерности ингибитированного окисления 9,10-дигидроантрацена, установили, что для 4-трит.-бутил-2,6-диметилфенола выполняется зависимость: $W/[InH]^{1/2} = C_1 + C_2 [InH]$, которая согласуется с участием In^{\cdot} в продолжении цепи по реакции с углеводородом. Изучая инициированное окисление тетралина в присутствии фенола Махони и Ферри⁸⁴ установили следующую зависимость скорости окисления от концентраций фенола, углеводорода и инициатора: $w = \text{const} [RH]^{3/2} [C_6H_5OH]^{-1/2} [\text{инициатор}]^{1/2}$. Такая зависимость хорошо согласуется со схемой окисления, включающей реакции (i, 1—6) и следующие реакции с участием ингибитора:

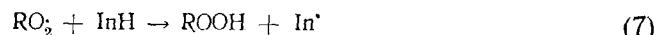


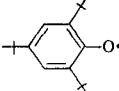
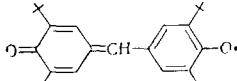
ТАБЛИЦА 7

Отношение констант k_{-7}/k_8 (65°, тетралин⁸³)

In.	ROOH	k_{-7}/k_8	k_{-7} , л./моль.сек
<chem>CH3O-c1ccc(O)cc1</chem>		$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^3$
<chem>H3C-c1ccc(O)cc1</chem>	То же	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^4$
<chem>(CH3)3C-c1ccc(O)cc1</chem>	»	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^4$
<chem>m-CH3C6H4O</chem>	»	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^4$
<chem>C6H5O</chem>	»	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^4$
То же	<chem>(CH3)3COOH</chem>	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^4$
»	<chem>C6H5(CH3)2COOH</chem>	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^4$
»	<chem>(C6H5)3COOH</chem>	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^3$
<chem>m-CH3OC6H4O</chem>		$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^4$
<chem>p-Cl-C6H4O</chem>	То же	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^4$
<chem>CH3-c1ccc(O)cc1</chem>	»	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^3$
<chem>CN-c1ccc(O)cc1</chem>	»	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^3$
То же	<chem>(CH3)3COOH</chem>	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^3$
»	<chem>C6H5(CH3)2COOH</chem>	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^3$
»	<chem>(C6H5)3COOH</chem>	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^2$
<chem>CH3-c1ccc(O)cc1</chem>		$4,6 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^2$
<chem>-c1ccc(O)c(c1)C(C)(C)C</chem>	То же	$1,0 \cdot 10^{-8}$	40
<chem>-c1ccc(O)c(c1)C#N</chem>	»	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^2$
То же	<chem>(CH3)3COOH</chem>	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^2$
»	<chem>C6H5(CH3)2COOH</chem>	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^2$
»	<chem>(C6H5)3COOH</chem>	$2 \cdot 10^{-8}$	20

* Вычислено при предположении, что $k_8 = 10^6$ л./моль.сек

ТАБЛИЦА 8
Константы скорости реакции $\text{In}^\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{InH} + \text{R}$.

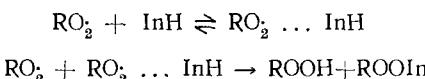
In	RH	$t^\circ\text{C}$	$\lg k, \theta = 4,57 \cdot 10^{-2} T$	Ссылки на ли-тературу
 To же	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	120—150°	10,415—27,5/θ	85
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	90—150	9,28—25,5/θ	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	100—150	8,78—23,0/θ	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	70—100	5,43—17,0/θ	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	100—160	4,69—16,5/θ	
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	80—150	5,08—14,5/θ	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	60—140	3,255—14,0/θ	86
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	80—130	3,48—14,8/θ	

согласно которой скорость окисления при $k_9[\text{In}^\cdot] \ll k_8[\text{RO}_2^\cdot]$ равна:

$$W = k_2 \left(\frac{k_{10} \omega_i}{2k_7 k_8} \right)^{1/2} [\text{RH}]^{3/2} [\text{InH}]^{-1/2}$$

Величины констант k_{10} для стабильных феноксидов приведены в табл. 8.

В 1955 г. Хэммонд и Бузер³⁵ установили, что скорость окисления кумола в присутствии фенола и N-метиланилина прямо пропорциональна выражению $([\text{инициатор}]/[\text{InH}])^{1/2}$. Основываясь на этом, они предложили следующий механизм обрыва цепей с участием ингибитора:



Этот механизм объясняет зависимость: $W \sim (W_i/[\text{InH}])^{1/2}$, однако он не согласуется со следующими фактами: изотопным эффектом для дейтерозамещенных фенолов и аминов и отсутствием тормозящего действия у эфиров фенолов и третичных аминов. Есть и различие в кинетических зависимостях между механизмом Бузера — Хэммонда и механизмом с участием In^\cdot в продолжении цепи. По механизму Бузера — Хэммонда $W \sim [\text{RH}]$, в то время как по механизму, включающему реакции (7), (8) и (10), $W \sim [\text{RH}]^{3/2}$. Именно последняя зависимость и наблюдается на опыте³⁵. Поэтому для фенолов и аминов в скисляющихся углеводородах следует признать справедливым механизм, включающий реакцию $\text{In}^\cdot + \text{RH}$; механизм Бузера — Хэммонда в углеводородах для фенолов и аминов не реализуется.

VII. РЕАКЦИЯ ОБМЕНА $\text{In}_1^\cdot + \text{In}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{In}_1\text{H} + \text{In}_2^\cdot$

1. Амин + фенол

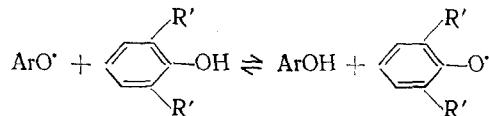
Изучая совместное действие фенил-β-нафтиламина и 2,6-ди-трет.-бутилфенола на окисление этилбензола, Карпухина, Майзус и Эмануэль¹⁶ установили интересный факт: в присутствии фенола в скисляющемся

углеводороде амин практически не расходуется, его концентрация начинает в процессе окисления быстро уменьшаться только по израсходованию фенола. Этот факт нельзя объяснить тем, что амин реагирует с перекисными радикалами медленнее, чем фенол. Наоборот, для амина $k_7 = 1,3 \cdot 10^5$ л/моль.сек, в то время как для фенола $k_7 = 0,95 \cdot 10^4$ л/моль.сек (этилбензол, 60°). Необычная кинетика расходования амина в присутствии фенола объясняется реакцией: $\text{Am}^\cdot + \text{PhOH} \rightleftharpoons \text{AmH} + \text{PhO}^\cdot$. Эта реакция была доказана в опытах с тетрафенилгидразином¹⁶. При диссоциации тетрафенилгидразина образуются дифенилазотные радикалы, которые в присутствии ионола превращаются в дифениламин. В отсутствие фенола дифениламина образуется очень мало. Обменная реакция между Am^\cdot и PhO^\cdot приводит к синергизму: смесь амина и фенола обеспечивает более длительное торможение окисления этилбензола при 120°, чем каждый из этих ингибиторов порознь⁸⁷⁻⁹¹.

Это объясняется тем, что из амина образуется радикал, способный продолжать цепь по реакции с углеводородом. Поэтому торможение окисления амином недостаточно полное, несмотря на высокую константу скорости k_7 . Диалкилфенол сбрасывает малоактивные феноксильные радикалы, не способные продолжать цепь, однако реагирует он с перекисными радикалами медленнее, чем амин. Быстрая обменная реакция между Am^\cdot и ArO^\cdot позволяет сочетать такие два ценных свойства как быстрый обрыв цепей по реакции RO_2^\cdot с амином и неактивность ArO^\cdot в реакциях продолжения цепи. Фенил- β -нафтиламин не расходуется в окислении в присутствии только таких фенолов, из которых образуются неактивные феноксильные радикалы, а равновесие: $\text{Am}^\cdot + \text{PhOH} \rightleftharpoons \text{AmH} + \text{PhO}^\cdot$ сдвинуто вправо. Исследование показало, что это справедливо для 2,6-диалкилфенолов, а для пара- иmono-*o*-замещенных фенолов эффект замены Am^\cdot на PhO^\cdot отсутствует^{55, 91}. Парафенилендиамин, а также оксипроизводные дифениламина и фенил- β -нафтиламина, в свою очередь, также не дают такого эффекта⁹² (видимо, радикалы Am^\cdot для этих аминов малоактивны).

2. Фенол + фенол

Аналогичный механизм обмена изучил Махони⁹⁴ на примере смесей из двух ингибиторов, один из которых 2,6-диалкилфенол, а второй — фенол с заместителем в пара-положении. орто,орто-Диалкилфенол реагирует с RO_2^\cdot относительно медленно, но из него образуются неактивные радикалы. Фенол с заместителем в пара-положении быстро реагирует с RO_2^\cdot , но образующийся из него феноксил активен и может продолжить цепь по реакции с углеводородом (если у него есть слабая C—H-связь) и с гидроперекисью (см. выше). При совместном введении таких двух фенолов из-за быстрой обменной реакции (равновесие сдвинуто вправо):



цепи обрываются быстро по реакции $\text{RO}_2^\cdot + \text{ArOH}$, а в реакциях продолжения цепи ArO^\cdot принимают незначительное участие, так как ArO^\cdot быстро обменивается на неактивные орто,орто-диалкилфеноксины. Константы скорости реакций обмена для феноксилов приведены в табл. 9.

Parameetri Aro.	Im	Parabeppi-	$t_{\text{d}, \text{C}}$	18°C	(a/mole, sek)	Chetnii na	metaperty
181	C_6H_6	C_6H_6	24	0,49	0,49	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	
181	C_6H_6	C_6H_6	20-90	4,78-12,4/0	4,78-12,4/0	$\text{p-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	
181	C_6H_6	C_6H_6	25-60	4,85-5,5/0	4,85-5,5/0	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
182	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	C_6H_6	25-60	4,82	4,82	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
181	C_6H_6	C_6H_6	20-90	4,78-12,4/0	4,78-12,4/0	$\text{p-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	
181	C_6H_6	C_6H_6	25-60	5,88-5,3/0	5,88-5,3/0	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
93	C_6H_6	C_6H_6	25-60	3,28	3,28	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
93	C_6H_6	C_6H_6	24	2,48	2,48	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	24	1,66	1,66	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	24	1,48	1,48	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	24	1,19	1,19	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	24	1,02	1,02	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	24	0,64	0,64	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	24	2,10	2,10	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	24	1,66	1,66	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	24	1,32	1,32	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	24	1,88	1,88	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	24	2,90	2,90	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	24	0,60	0,60	$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	23,5	2,90	2,90	$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OH}$	
94	C_6H_6	C_6H_6	23,5	4,61-4,0/0	4,61-4,0/0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{p-C}_6\text{H}_4\text{H}_7$	
95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	C_6H_6	30-50	6,49-10,5/0	6,49-10,5/0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{p-C}_6\text{H}_4\text{H}_7$	
95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5$	30	1,74	1,74	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5-\text{O-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	
95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5$	30	0,49	0,49	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5-\text{O-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	
95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5$	30	2,90	2,90	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5-\text{O-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	
95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5$	30	3,84-5,5/0	3,84-5,5/0	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5-\text{O-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	
95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5$	30	1,30-6,4/0	1,30-6,4/0	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5-\text{O-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	
95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5$	30	3,85-7,3/0	3,85-7,3/0	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5-\text{O-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	
95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5$	30	5,0	5,0	$(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$	
95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5$	30	3,38	3,38	$(m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$	
95	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5$	30	3,32	3,32	$(o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$	

Kontaktri kropocin peakuun $\text{ArO} + \text{Im-H} \rightarrow \text{Ar-OH} + \text{Im}$.

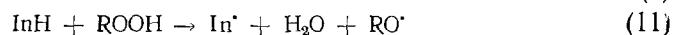
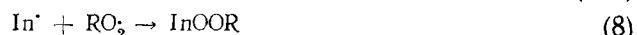
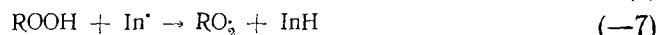
TABLINA 9

VIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНГИБИТОРА С ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ

Быстрый обрыв цепей на ингибиторах — фенолах и ароматических аминах — обусловлен тем, что перекисный радикал — сильный окислитель, а ингибиторы — восстановители. В окисляющихся органических соединениях, кроме RO_2^\cdot , образуется и присутствует другой окислитель — гидроперекись, которая также может реагировать с ингибитором. Если в результате такой реакции образуются только молекулярные продукты, то происходит всего лишь дополнительное расходование ингибитора. Если при этом образуются свободные радикалы, то такая реакция служит дополнительным источником инициирования. Это необходимо иметь в виду при анализе механизма ингибирированного окисления углеводородов и полимеров.

Реакция фенолов с гидроперекисью кумиля была изучена в растворе хлорбензола¹⁸. Скорость реакции равна: $w = k [\text{PhOH}] [\text{ROOH}]$. В результате реакции образуются радикалы, которые инициируют окисление. Это было доказано в опытах по окислению кумола с гидроперекисью и пара-метоксифенолом.

В этих условиях схема окисления в отсутствие инициатора включает реакции (1—6) и следующие реакции с ингибитором:



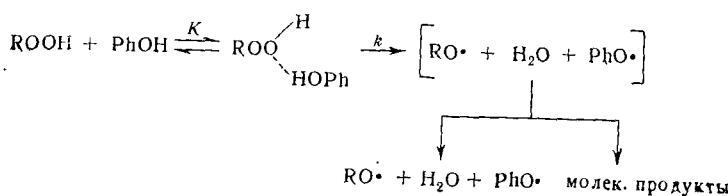
Образовавшиеся по реакции (11) радикалы частично погибают в клетке, частично выходят в объем, так что константа скорости инициирования за счет этой реакции равна: $k_{i11} = 2ek_{11}$, где e — вероятность выхода радикалов в объем. Скорость окисления $W = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2^\cdot]$

$$[\text{RO}_2^\cdot] \cong \sqrt{\frac{k_{-7} [\text{ROOH}]^2 W_i}{2k_7 k_8 [\text{InH}]}}; \quad W_i = 2k_3 [\text{ROOH}] [\text{RH}] + 2ek_{11} [\text{ROOH}] [\text{InH}]$$

и

$$\frac{W^2 [\text{InH}]}{[\text{ROOH}]^2} = \frac{k_2^2 [\text{RH}]^2 k_{-7}}{2k_7 k_8} \cdot (2k_3 [\text{RH}] + 2ek_{11} [\text{InH}])$$

Именно такая зависимость наблюдается на опыте, что указывает на образование радикалов в реакции фенола с гидроперекисью. Из сопоставления k_{11} (измерена по кинетике распада гидроперекиси) с k_{i11} (определенна из зависимости W от $[\text{InH}]$) найдена $e = 0,27$ (120°). Образование феноксильных радикалов в реакции $\text{ROOH} + \text{фенол}$ доказано методом ЭПР на примере три-тетр.-бутилфенола. В случае стерически не затрудненных фенолов естественно предположить образование водородной связи между фенолом и гидроперекисью. Механизм реакции следующий



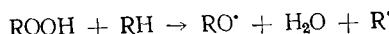
Измеренная на опыте константа скорости $k_{11} = Kk$, где K — эффективная константа равновесия (необходимо иметь в виду, что фенол и гидроперекись образуют несколько ассоциатов с водородной связью, из которых реагирует только один). Величина константы k_{11} очень сильно зависит от структуры фенола (табл. 10). Реакция аминов с перекисями рассмотрена в обзоре¹³.

ТАБЛИЦА 10

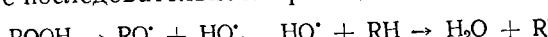
Константы скорости реакции фенолов с гидроперекисью кумиля¹⁸ (растворитель — хлорбензол, в опытах с 2,4,6-три-*t*-бутилфенолом растворитель — *n*-декан)

Фенол	k_{11} при 140°, л/моль.сек	E , ккал/моль	$\lg A, A$, л/моль.сек
	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$22,9 \pm 1,1$	$9,94 \pm 0,63$
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ OH	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$23,3 \pm 1,4$	$9,95 \pm 0,78$
	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$25,8 \pm 0,8$	$11,33 \pm 0,45$
	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$24,2 \pm 1,0$	$9,63 \pm 0,89$
	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$26,0 \pm 0,7$	$10,36 \pm 0,42$
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$26,2 \pm 2,0$	$10,15 \pm 1,11$
	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$25,9 \pm 1,0$	$9,60 \pm 0,54$

В работе⁹⁶ высказана гипотеза об участии ингибитора в вырожденном разветвлении цепей путем его взаимодействия с парой радикалов в клетке растворителя (или полимера). При распаде гидроперекиси по реакции:



или в результате последовательности реакций:



в одной клетке находятся радикалы RO^\cdot и R^\cdot . Часть таких пар рекомбинирует, часть выходит в объем. Предполагается, что ингибитор, находясь в клетке, реагирует с одним из радикалов и таким образом повышает вероятность выхода радикалов из клетки. Бифункциональный ингибитор, реагируя с двумя радикалами, снижает, якобы, вероятность выхода радикалов в объем. Однакос, для того, чтобы повлиять на выход

радикалов из клетки (увеличить или уменьшить его вероятность) ингибитор должен успешно конкурировать с диффузией радикалов из клетки. В обычных растворителях с низкой вязкостью (бензол, гептан и т. д.) при $\sim 20^\circ$, константа скорости диффузии молекул и радикалов очень велика (10^9 — 10^{10} л/моль.сек). Концентрация ингибитора обычно мала — 10^{-4} — 10^{-2} моль/л. Поэтому удельная скорость диффузии радикала из клетки всегда много больше скорости его реакции с ингибитором даже при высокой константе скорости этой реакции ($k_7 \approx 10^7$ л/моль.сек, $k_D \geq 10^9$, $k_7[\text{InH}] \leq 10^5$). Эксперимент подтверждает такой вывод. Уэйтс и Хэммонд⁹⁷ изучали распад динитрила азоциклогексанкарбоновой кислоты в присутствии таких активных акцепторов алкильных радикалов как I_2 , Br_2 и дифенилпирролидразил, которые реагируют с алкильными радикалами с константой скорости, близкой k_D . Установлено, что акцепторы свободных радикалов не влияют на выход продуктов внутреклеточной рекомбинации, вплоть до концентрации в 0,1 моль/л. В вязкой среде (расплав полимера) при высокой температуре (180° и выше) быстрый выход радикалов в объем из клетки обеспечивается интенсивной сегментальной диффузией (если образуются два макрорадикала).

Не влияет ингибитор на эффективность инициирования и в твердой фазе, на что указывают измерения скорости расходования ингибиторов (α -нафтола, α -нафтиламина) в полизтилене и полистироле при генерировании радикалов из азодиизобутиронитрила. Таким образом, гипотеза об участии ингибитора в инициировании посредством реакции с радикалами в клетке противоречит как экспериментальным фактам, так и теоретическим оценкам.

IX. РЕАКЦИЯ ИНГИБИТОРА С КИСЛОРОДОМ

Фенолы и ароматические амины реагируют с O_2 бимолекулярно^{19, 20}:



Энергия активации этой реакции близка к ее эндотермичности, что позволяет оценивать прочность наиболее слабой связи в ингибиторе по величине E (см. табл. 1 и 2). Предэкспоненциальный множитель изменяется в диапазоне 10^9 — 10^{12} л/моль.сек (см. табл. 11), т. е. достаточно близок к фактору частоты двойных столкновений в жидкости. Согласно

ТАБЛИЦА 11

Константы скорости реакции $\text{InH} + \text{O}_2$ ^{19, 20} (растворитель — бензол)

Ингибитор	k при 180° , л/моль.сек.	E , ккал/моль	$\lg A$, л/моль/сек
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	35	12,845
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	32	11,48
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	27	9,875
$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	29	10,65
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	25	9,34
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_6\text{H}_5$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	32	10,545
$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_6\text{H}_5$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	31	10,46
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	30	10,175
$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{—NH—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—NH—}\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	23	9,145

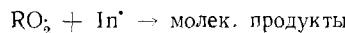
теории столкновений в жидкости⁹² $A = KP$ (6 v/z) E/RT , где P — стерический фактор, v — частота колебания молекул в жидкости, z — число соседних молекул, окружающих реагирующие молекулы, E — энергия активации, K — константа равновесия: $RH + O_2 \rightleftharpoons [RH + O_2]$. Отсюда при $v = 10^{13}$ сек⁻¹, $z = 12$, $E = 30$ ккал/моль, $K = 1$ л/моль и $T = 400^\circ K$ получаем: $A = 2 \cdot 10^{14} P$; при $A = 2 \cdot 10^{11} P = 10^{-3}$.

В работах^{99, 100} было сделано предположение о том, что реакция ингибитора с кислородом является главным источником инициирования в начальный период ингибиционного окисления. Доводом в пользу этого был тот факт⁹⁹, что в окисляющемся полипропилене α -нафтол расходовался по реакции первого порядка и удельная скорость его расходования росла с увеличением давления кислорода. В начальный период окисления инициирование происходит за счет реакций с участием кислорода: $RH + O_2 \rightarrow R^\cdot + HO_2^\cdot$ и $2RH + O_2 \rightarrow 2R^\cdot + H_2O_2$. Реакция $InH + O_2$ будет играть существенную роль, если ее скорость будет соизмерима (или больше) скорости зарождения цепей w_0 . Сопоставление измеренных экспериментально значений w_0 со скоростью реакции $InH + O_2$ показывает, что даже для такого сравнительно активного ингибитора как α -нафтол, в окисляющихся полимерах $W_0 \gg W (InH + O_2)$.

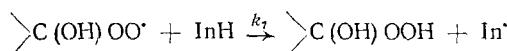
Действительно, в полиэтилене при 118° и давлении кислорода 1 атм $W_0 = 1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/кг.сек, а скорость реакции α -нафтола с кислородом при $[InH] = 10^{-3}$ моль/кг приблизительно равна $2 \cdot 10^{-11}$ моль/кг.сек; в полипропилене при 130° и давлении кислорода 1 атм $W_0 = 2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/кг.сек, а $W (InH + O_2) \approx 6 \cdot 10^{-11}$ моль/кг.сек ($[\alpha$ -нафтол] = $= 10^{-3}$ моль/кг).

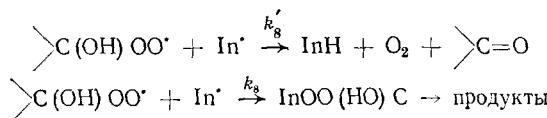
X. РЕГЕНЕРАЦИЯ ИНГИБИТОРА В АКТАХ ОБРЫВА ЦЕПИ

Обрыв цепи в реакции перекисного радикала с ингибитором сопровождается гибелю последнего. Для подавляющего большинства фенолов и аминов стехиометрический коэффициент ингибиции²⁵ равен или близок 2, что объясняется механизмом сбыва цепей:



При изучении окисления циклогексанола установлено¹⁰¹, что α -нафтиламин при торможении инициированной реакции окисления циклогексанола расходуется со скоростью, которая в десятки раз меньше скорости инициирования. Аналогичное явление наблюдается при окислении других вторичных и первичных спиртов¹⁰² и характерно не только для α -нафтиламина, но и для других ароматических аминов. Это явление обусловлено регенерацией ароматического амина в окисляющемся спирте и многократным участием одной молекулы амина в обрыве цепей. Механизм регенерации амина раскрыт в работе¹⁰³, где установлено образование дифениламина из дифенилазотного радикала в окисляющемся циклогексаноле. Продолжение цепи в окисляющемся спирте осуществляется оксиперекисным радикалом $\text{C}(\text{OH})\text{OO}^\cdot$, который обладает двойственной реакционной способностью: он может окислять, отрывая от молекулы атом водорода своей перекисной группой, и может восстанавливать радикал, отдавая ему атом водорода от своей гидроксильной группы. Последняя реакция и приводит к регенерации ингибитора, а необратимая гибель ингибитора происходит в результате реакции радикала In^\cdot с перекисной группой оксиперекисного радикала:

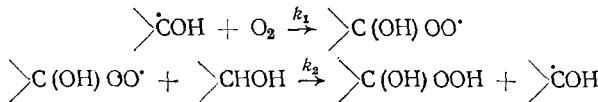




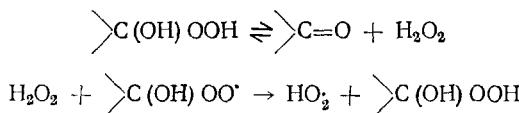
Степень регенерации амина зависит от отношения констант скоростей 8 и 8': $f = w_i / w_{\text{InH}}$; скорость инициирования w_i равна скорости обрыва цепей, т. е. $w_i = \{k_7[\text{InH}] + (k_8 + k_8')[\text{In}^{\cdot}]\} [\text{RO}_2]$, а $w_{\text{InH}} = k_7[\text{InH}][\text{RO}_2] - k_8'[\text{In}^{\cdot}][\text{RO}_2]$, откуда находим

$$f = \frac{k_7[\text{InH}] + (k_8 + k_8')[\text{In}^{\cdot}]}{k_7[\text{InH}] - k_8'[\text{In}^{\cdot}]} , \quad [\text{In}^{\cdot}] = \frac{k_7[\text{InH}]}{k_8 + k_8'} , \quad f = 2 \left(1 + \frac{k_8'}{k_8} \right)$$

Более подробно механизм регенерации α -нафтиламина в окисляющемся циклогексаноле недавно изучен в работе¹⁰⁴. В окисляющем спирте продолжение цепей осуществляется по реакциям:



Образующаяся оксигидроперекись распадается на кетон и перекись водорода, последняя при реакции с оксиперекисными радикалами образует гидроперекисные радикалы:



Поэтому в окисляющем спирте одновременно присутствуют оксикальные, оксиперекисные и гидроперекисные радикалы, каждый из которых может восстанавливать In^{\cdot} в InH . Для проверки той роли, которую каждый из этих радикалов играет в регенерации α -нафтиламина, были изучены зависимости f в окисляющем спирте от парциального давления кислорода и концентрации перекиси водорода. Поскольку оксикальные радикалы расходуются в реакции с кислородом, а образуются в реакции (2), их стационарная концентрация обратно пропорциональна концентрации растворенного кислорода:

$$[>\text{COH}] = \frac{k_2}{k_1} \frac{[>\text{CHON}]}{[\text{O}_2]} [>\text{C(OH)OO}^{\cdot}]$$

и, меняя $[\text{O}_2]$, можно проследить за регенерацией ингибитора по реакции с оксикальными радикалами. В отсутствие кислорода регенерацию осуществляют только оксикальные радикалы. В опытах¹⁰⁴ измерялась скорость расходования α -нафтиламина в окисляющем циклогексаноле при 120° , $W_i = 1,86 \cdot 10^{-6}$ моль/л.сек и $[\text{InH}] = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л при разном парциальном давлении кислорода. Результаты опытов¹⁰⁴ приведены ниже:

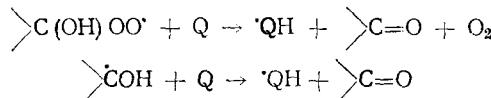
Парциальное давление кислорода	0	61	160	300	760	мм рт. ст.
$f = 16,6$	0	25	36	44	48	

Из этих данных видно, что степень регенерации амина при реакции с перекисными радикалами выше, чем при реакции с оксикальными

радикалами, и роль оксиалкильных радикалов в регенерации при атмосферном давлении кислорода незначительна (расчет показывает, что 95% In^{\cdot} превращается в InH в результате реакции с перекисными радикалами при давлении кислорода 1 атм).

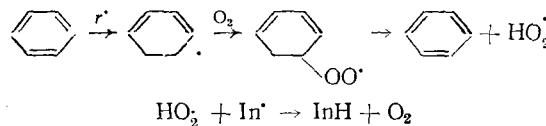
Опыты с разными концентрациями перекиси водорода в циклогексаноле при 75° и $W_i = 3,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л.сек показали, что по мере увеличения $[\text{H}_2\text{O}_2]$ коэффициент f уменьшается от $f = 90$ в чистом циклогексаноле до $f = 20$ при $[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 0,08$ моль/л. Следовательно, гидроперекисные радикалы также превращают In^{\cdot} в InH , но для них k_8'/k_8 существенно меньше, чем для оксиперекисных радикалов. По мере увеличения содержания перекиси водорода в окисляющемся спирте роль радикалов HO_2^{\cdot} в регенерации ингибитора возрастает. Из экспериментальных данных для α -нафтиламина в циклогексаноле при 75° получены следующие значения k_8'/k_8 , характеризующие относительную способность различных радикалов к регенерации ингибитора: 47 \pm 5 для оксиперекисного радикала, 9 \pm 2 для гидроперекисного радикала и 6 \pm 2 для оксиалкильного радикала. Регенерация характерна для многих ароматических аминов.

Поскольку оксиперекисный радикал — радикал-восстановитель, то можно ожидать, что обрыв цепей в окисляющемся спирте может происходить на молекулах — окислителях, например хинонах. В работе¹⁰⁵ доказано, что хинон Q тормозит окисление изопропанола, торможение обусловлено реакциями:



при парциальном давлении кислорода 1 атм 86% обрыва цепей приходится на первую реакцию, хинон регенерируется в процессе окисления.

Регенерация ингибиторов в актах обрыва цепи имеет место и при окислении некоторых непредельных углеводородов, в частности 1,3-циклогексадиена¹⁰⁶. Окисление циклогексадиена ведут гидроперекисные радикалы, обладающие восстановительным действием:



Степень регенерации ингибитора зависит от его строения и меняется в широком диапазоне (табл. 12). В случае фенолов регенерация наблюдается редко (гидрохинон), что, по-видимому, объясняется очень быстрой рекомбинацией PhO^{\cdot} и RO_2^{\cdot} .

В окисляющихся углеводородах, как правило, $f \approx 2$. Исключение представляет работа Чайна¹⁰⁷, где для 2,6-ди-трет.-бутилфенолов приводится коэффициент $f > 2$ (6—10) в окисляющемся сквалене и циклогексене. Коэффициент f измерялся по продолжительности периода индукции в инициированном окислении. Такое измерение дает правильное значение для f только при условии, что все цепи обрываются на ингибиторе и $k_7[\text{InH}] \gg k_6[\text{RO}_2^{\cdot}]$. В общем случае имеем:

$$W_i = k_6[\text{RO}_2^{\cdot}]^2 + fk_7[\text{InH}][\text{RO}_2^{\cdot}], \quad W_{\text{InH}} = k_7[\text{InH}][\text{RO}_2^{\cdot}] \quad \text{и}$$

$$\frac{W_i}{W_{\text{InH}}} = f + \frac{k_6[\text{RO}_2^{\cdot}]}{k_7[\text{InH}]} = f + \frac{k_6 W_{\text{InH}}}{k_7^2 [\text{InH}]^2}$$

ТАБЛИЦА 12

Коэффициент ингибиования f в случае различных окисляющихся веществ

Ингибитор	Циклогексен, ¹⁰⁹ 60°, O ₂	Циклогексен ¹⁰⁹ + 5% циклогексанола, 60°, O ₂	Циклогексадиен, 75 ¹⁰⁴	
			O ₂	в отсутствии O ₂
α -C ₁₀ H ₇ NH ₂		40	28	350
α -C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₅	1,9	11	—	—
β -C ₁₀ H ₇ NH ₂	2,8	21	—	—
β -C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₅	1,5	35	—	—
(C ₆ H ₅) ₂ NH	1,4	35	>200	>200
<i>p</i> -NH ₂ C ₆ H ₄ NH ₂	2,4	28		
β -C ₁₀ H ₇ NH—  —NH— β -C ₁₀ H ₇	2,8	130	—	—
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ CHNH ₂ C ₆ H ₄ NHC ₆ H ₅	1,8	450	—	—
β -C ₁₀ H ₇ ONH—  —NHO β -C ₁₀ H ₇	4,9	140	—	—
(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	2,1	140	—	—
<i>p</i> -(C ₆ H ₅ NH)C ₆ H ₄ NHC ₆ H ₅	3,5	175	—	—
O=  =O [·]			70	170
HO  N—O [·]			90	1

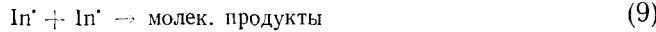
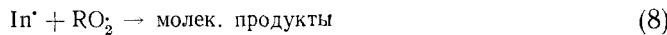
Коэффициент f находят из графика: $w_i/w_{InH} = w_{InH}/[InH]^2$. Такой расчет, по данным работы¹⁰⁷, для ионола в окисляющемся сквалене дает¹⁰⁸ $f=2,3$. Таким образом, в этих опытах было получено завышенное значение для f из-за того, что при расчете не учитывался обрыв цепей при реакции RO₂ + RO₂. Опыты с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолами в циклогексене при 80° по измерению f (инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты), повторенные в работе¹⁰⁸, дали для этих фенолов $f=2$. Таким образом, проверка работы¹⁰⁷ не подтвердила полученных в ней высоких значений f для орто-орто-диалкилфенолов.

XI. МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ

В отсутствие ингибитора и инициатора механизм окисления C—H-связей органических соединений в конденсированной фазе может быть представлен совокупностью следующих элементарных реакций³:



С введением ингибитора появляются новые элементарные реакции с участием InH и In^\cdot :



Реакции ингибитора с гидроперекисью и кислородом, как правило, не играют существенной роли. Кинетика ингибионного окисления будет описываться системой дифференциальных уравнений. Каждая индивидуальная система: окисляющееся вещество — ингибитор будет характеризоваться определенным набором констант скорости реакций (0—10). Для всестороннего кинетического анализа таких систем недостаточно опираться только на экспериментальные результаты. Во-первых, очень мало систем, в которых изучена каждая из элементарных стадий. Во-вторых, в эксперименте всегда остается некая вероятность того, что ряд факторов (и элементарных реакций) оказались исчезающими. Возможно присутствие веществ (примесей), усложняющих механизм, и т. д. Поэтому при изучении таких сложных реакций, какими являются реакции ингибионного окисления, экспериментальные приемы исследования целесообразно дополнить так называемым численным экспериментом, когда механизм задан в виде системы дифференциальных уравнений и констант скорости, а расчет на ЭВМ дает кинетику продуктов реакции. Численный эксперимент позволяет получить кинетику при строго заданном механизме и значениях констант; элемент неопределенности, связанный с неполным контролем над механизмом реакции в реальном эксперименте, здесь исключен; механизм реакции можно изменять по своему усмотрению, что дает возможность четко установить роль той или иной элементарной реакции в суммарном превращении. Такой расчет выполнен в работе¹¹⁰ для наиболее простого случая, когда ингибитор вступает только в реакцию (7), а In^\cdot — только в реакцию (8). Более сложная схема, включающая реакции (7—10), была рассмотрена при следующих значениях констант скорости: $W = (k_0 + k_0'[\text{RH}])$ $[\text{RH}][\text{O}_2] = 10^{-10}$ моль/л.сек, $k_2[\text{RH}] = 50$ сек⁻¹, $k_3 = 2 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹, $k_m = 5 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹, $k_6 = 10^6$ л/моль.сек, $k_7 = 2 \cdot 10^5$ л/моль.сек, $k_{-7} = 10^5$ л/моль.сек, $k_8 = 10^9$ л/моль.сек, $k_9 = 10^8$ л/моль.сек, $k_{10} = 10$ л/моль.сек. Для того, чтобы выяснить роль каждой из реакций с участием In^\cdot , был проведен численный эксперимент с включением в схему отдельных (а не всех) реакций радикала In^\cdot .

Схема I: ингибитор и радикал In^\cdot реагируют с RO_2^\cdot константы скорости остальных реакций In^\cdot равны нулю. В этом случае окисление развивается очень медленно, переход от медленного ингибионного окисления к быстрому окислению происходит резко (рис. 2, I). Концентрация In^\cdot меняется симбатно $[\text{InH}]$. Концентрация ROOH в конце периода индукции меньше количества поглощенного кислорода.

Схема II: радикал In^\cdot реагирует только с RO_2^\cdot и ROOH . Окисление, как видно из рис. 2 (II), развивается быстрее, чем в схеме I; доля гидроперекиси, распавшейся за период индукции, невелика; концентрация In^\cdot быстро уменьшается по ходу реакции. Реакция выходит из периода индукции плавно и задолго до израсходования всего ингибитора.

Схема III: радикал In^\cdot реагирует с RO_2^\cdot , In^\cdot и RH . Окисление развивается быстрее, чем в схеме I; реакция выходит из периода индукции

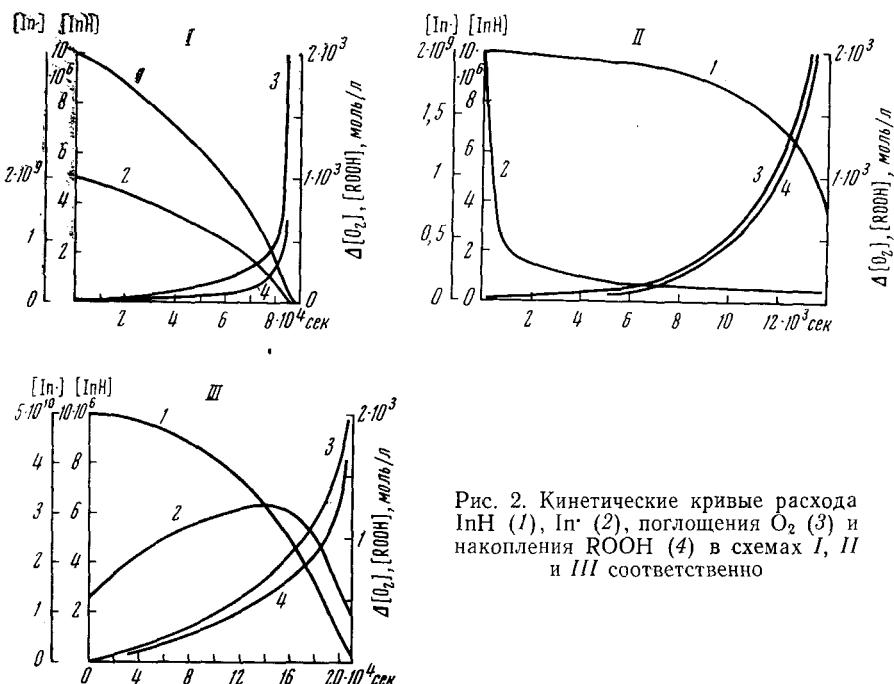


Рис. 2. Кинетические кривые расхода InH (1), In· (2), поглощения O_2 (3) и накопления $ROOH$ (4) в схемах I, II и III соответственно

плавно, концентрация In^{\cdot} проходит через максимум (рис. 2, III). Сравнение схем I–III (рис. 2) показывает, что с изменением механизма существенно меняется кинетика накопления In^{\cdot} . Меняется также и характер зависимости периода индукции от $[InH]$ (рис. 3). Для схемы I эта зависимость близка к линейной. Когда In^{\cdot} продолжает цепь по ре-

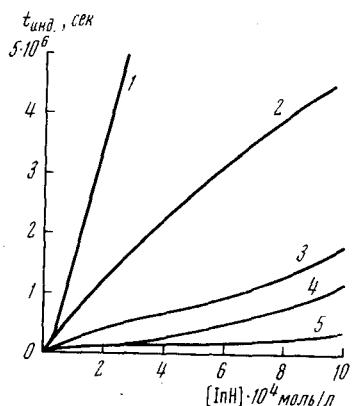


Рис. 3. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора, 1 — схема, I; 2 — схема III+Q с $k_Q=1$; 3 — схема III+Q с $k_Q=0.2$; 4 — схема III+Q с $k_Q=0.02$; 5 — схема II. (Q — ингибитор, разрушающий гидроперекись, $[Q]_0 = 10^{-3}$ моль/л).

акции с RH , период индукции, начиная с некоторой величины $[InH]_{\text{мин}}$, не зависит от $[InH]$. Для схемы II зависимость $t_{\text{инд.}}$ от $[InH]$ — кривая с положительной кривизной. В присутствии дополнительного ингибитора, разрушающего гидроперекись (Q), зависимость $t_{\text{инд.}}$ от $[InH]$ — перевернутая S-образная кривая (рис. 3). Как видно, разные механизмы действия ингибиторов приводят к разнообразным зависимостям $t_{\text{инд.}}$ от $[InH]$. Однако следует иметь в виду, что по зависимости $t_{\text{инд.}}$ от $[InH]$ судить о механизме действия ингибитора однозначно нельзя.

XII. КРИТЕРИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ

Механизм действия ингибиторов, как мы видели, достаточно сложен. Эффективность тормозящего действия зависит от целого ряда реакций с участием In^\cdot , RO_2^\cdot , InH , ROOH , т. е. определяется совокупностью реакций. Поэтому эффективность тормозящего действия ингибитора не может быть выражена каким-то одним параметром, а должна быть представлена в общем случае совокупностью формул (неравенств), где учитывается роль всех реакций, от которых зависит скорость окислительного процесса.

Если радикалы In^\cdot слабо участвуют в продолжении цепи

$$k_8 [\text{RO}_2^\cdot] \gg k_{10} [\text{RH}] + k_7 [\text{ROOH}] \quad \text{или} \\ k_8 W_i / k_7 [\text{InH}] \gg k_{10} [\text{RH}] + k_{-7} [\text{ROOH}],$$

то тормозящее действие тем сильнее, чем больше k_7 и $[\text{InH}]$:

$$k_7 [\text{InH}] [\text{RO}_2^\cdot] \gg k_6 [\text{RO}_2^\cdot]^2 \quad \text{и} \quad k_7 [\text{InH}] \gg \sqrt{W_i k_6} \quad (IV)$$

Если In^\cdot участвует в продолжении цепи по реакции (10), тогда для сильного торможения необходимо выполнение неравенства:

$$k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2^\cdot] + k_{10} [\text{RH}] [\text{In}^\cdot] \ll k_2 [\text{RH}] \sqrt{W_i / k_6} \quad \text{или} \\ 1 + \frac{k_7 [\text{InH}]}{k_2 [\text{RH}]} \ll k_2 \left\{ \frac{2k_8}{k_6} \frac{k_7 [\text{InH}]}{k_{10} [\text{RH}]} + \frac{2k_9}{k_6} \left(\frac{k_7 [\text{InH}]}{k_{10} [\text{RH}]} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Последнее неравенство выполняется при выполнении неравенства:

$$\frac{1}{k_{10}} \gg \frac{k_6 [\text{RH}]}{8k_2^2 k_8} \left(1 + \frac{1}{k_7 [\text{InH}]} \right) + \frac{\sqrt{k_6}}{4k_2 \sqrt{2k_9}} \left(\frac{1}{k_2} + \frac{[\text{RH}]}{k_7 [\text{InH}]} \right) \quad (V)$$

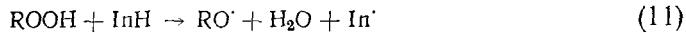
т. е. при достаточно высоком k_{10} нельзя получить эффективного торможения, увеличивая $[\text{InH}]$, если

$$\frac{1}{k_{10}} \ll \frac{k_6 [\text{RH}]}{8k_2^2 k_8} + \frac{\sqrt{k_6}}{4k_2 \sqrt{2k_9}}$$

Если In^\cdot продолжает цепь по реакции с гидроперекисью, то для эффективного торможения получаем неравенство:

$$[\text{RO}_2^\cdot] \ll \sqrt{W_i / k_6}, \quad [\text{RO}_2^\cdot] = \left\{ \frac{W_i k_{-7} [\text{ROOH}]}{2k_7 k_8 [\text{InH}]} \right\}^{1/2} \\ \text{и} \quad k_{-7} \ll \frac{2k_7 k_8 [\text{InH}]}{k_6 [\text{ROOH}]} \quad (VI)$$

В некоторых случаях следует иметь в виду и реакцию самого ингибитора с гидроперекисью:



С учетом этой реакции в присутствии InH $W_i = W_0 + 2k_3 [\text{ROOH}] + 2ek_{11} [\text{ROOH}] [\text{InH}]$. Если рассмотреть случай, когда In^\cdot продолжает цепь только по реакции с гидроперекисью, то с учетом реакции (11) для эффективного торможения получаем неравенство:

$$\frac{k_{-7} [\text{ROOH}] (1 + ek_{11} [\text{InH}] / k_3)}{2k_7 k_8} \ll \frac{1}{k_6} \quad \text{или} \\ \frac{k_{-7}}{[\text{InH}]} + \frac{ek_{-7} k_{11}}{k_3} \ll \frac{2k_7 k_8}{k_6 [\text{ROOH}]} \quad (VII)$$

Неравенства (IV—VII) представляют собой комплексный кинетический критерий для эффективного ингибитора в данном окисляющем соединении. Эти неравенства учитывают все известные в настоящее время реакции с участием ингибитора. Они отражают как специфику ингибитора, его кинетическое «лицо» (константы k_7 , k_{-7} , k_8 , k_9 , k_{10} , k_{11}), так и специфику окисляющегося вещества (W_0 , k_2 , k_{10}), его перекисных радикалов (k_2 , k_6 , k_7 , k_8) и гидроперекиси (k_3 , k_{-7} , k_{11}).

* * *

Как видно из обзора, в настоящее время установлены главные реакции в окислении, ингибиранном фенолами и ароматическими аминами. Для большого числа фенолов и ароматических аминов измерены константы скорости реакции с перекисными радикалами. К сожалению, в подавляющем числе случаев эти измерения проведены при какой-либо одной температуре, что затрудняет использование данных при других температурах. Менее изучены реакции феноксильных и фенилазотных радикалов, особенно для активных радикалов In^\cdot , когда роль этих реакций в ингибиранном окислении велика. Мало данных о скоростях реакций $\text{In}^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$ и $\text{In}^\cdot + \text{In}^\cdot$. В целом для количественного изучения механизма действия ингибиторов предстоит еще провести большую исследовательскую работу с тем, чтобы на основе современных фрагментарных значений создать стройную картину механизма действия ингибиторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бейли, Торможение химических реакций, ГНТИ, М., 1940.
2. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления живых, Пищепромиздат, М., 1961.
3. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
4. Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн, Окисляемость минеральных масел, ГИИТЛ, М., 1946.
5. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, М., 1957.
6. G. Scott, Atmospheric oxidation and antioxidants, Amsterdam, 1965.
7. Autoxidation and Antioxidants, N. Y., 1961.
8. Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», М., 1966.
9. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, 27, 365 (1958).
10. М. Б. Нейман, Там же, 33, 28 (1964).
11. Н. М. Эмануэль, А. Б. Гагарина, Там же, 35, 619 (1966).
12. П. И. Левин, В. Михайлов, Там же, 39, 1687 (1970).
13. Д. Г. Победимский, Там же, 40, 254 (1971).
14. А. F. Bickel, E. C. Коутеп, J. Chem. Soc., 1956, 2215.
15. J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 85, 2166 (1963); 86, 4807 (1964).
16. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 152, 110 (1963).
17. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 11, 312 (1970).
18. В. С. Мартемьянов, Е. Д. Денисов, Л. А. Самойлова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1039.
19. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Д. И. Метелица, ЖФХ, 44, 1670 (1970).
20. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Д. И. Метелица. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1657.
21. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд. АН СССР, М., 1963.
22. В. Д. Походенко, Феноксильные радикалы. «Наукова думка», Киев, 1969.
23. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», М., 1970.
24. A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, Organic chemistry of stable free radicals, L., 1968.
25. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука» М., 1971.
26. L. R. Mahoney, F. C. Ferris, M. A. Da Rooge; J. Am. Chem. Soc., 91, 3883 (1969).
27. L. R. Mahoney, M. A. Da Rooge; Там же, 92, 890 (1970).

28. А. М. Вассерман, А. Л. Буяченко, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, М. Б. Нейман, *ЖФХ*, **41**, 705 (1967).
29. Л. А. Калашникова, А. Л. Буяченко, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, *Там же*, **43**, 64 (1969).
30. Ю. А. Лебедев, Э. Г. Розанцев, Л. А. Калашникова, В. П. Лебедев, М. Б. Нейман, А. Я. Апин, *ДАН*, **168**, 104 (1966).
31. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, М., 1962.
32. N. S. Hush, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2375.
33. L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5204 (1930).
34. C. E. Boozeg, G. S. Hammond, *Там же*, **76**, 3861 (1954).
35. G. S. Hammond, C. E. Boozeg, C. E. Hamilton, J. N. See, *Там же*, **77**, 3238 (1955).
36. C. J. Pedersen, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1881 (1956).
37. A. F. Bickel, E. C. Кооутен, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2415.
38. J. R. Shelton, E. T. McDonel, *J. Polymer Sci.*, **32**, 75 (1958).
39. K. U. Ingold, I. E. Puddington, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1319 (1959).
40. K. U. Ingold, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1636 (1960).
41. J. R. Shelton, E. T. McDonel, J. C. Срапо, *J. Polymer. Sci.*, **42**, 289 (1960).
42. J. R. Thomas, C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2930 (1962).
43. J. A. Howard, K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1851 (1962).
44. I. T. Brownlie, K. U. Ingold, *Там же*, **44**, 861 (1966).
45. I. T. Brownlie, K. U. Ingold, *Там же*, **45**, 2419 (1967).
46. I. T. Brownlie, K. U. Ingold, *Там же*, **45**, 2427 (1967).
47. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 53.
48. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, *ДАН*, **173**, 859 (1967).
49. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, *Нефтехимия*, **8**, 217 (1968). Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2265.
50. Е. Т. Денисов, Р. Л. Варданян, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 2463.
51. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, «Мир» М., 1964.
52. J. C. Robb, M. Shahin, *J. Inst. Petrol.*, **44**, 283 (1958).
53. J. A. Howard, J. C. Robb, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1590 (1963).
54. J. A. Howard, K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **43**, 2729 (1965).
55. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Л. И. Матиенко, *Нефтехимия*, **6**, 603 (1966).
56. О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1722.
57. А. Л. Буяченко, К. Я. Каганская, М. Б. Нейман, Кинетика и катализ, **2**, 161 (1961).
58. J. A. Howard, K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **41**, 1744 (1963).
59. J. A. Howard, K. U. Ingold, *Там же*, **41**, 2800 (1963).
60. J. A. Howard, K. U. Ingold, *Там же*, **43**, 2737 (1965).
61. Е. Т. Денисов, А. Л. Александров, В. П. Щередин, Изд. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1583.
62. Л. М. Айронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, *ЖФХ*, **41**, 2002 (1967).
63. Е. Т. Денисов, Докт. диссерт. Ип-т хим. физики АН СССР, М., 1964.
64. O. L. Hague, J. R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2973, 1957.
65. J. R. Thomas, *Там же*, **82**, 5955 (1960).
66. А. Л. Буяченко, М. С. Хлоплянкина, М. Б. Нейман, *ДАН*, **143**, 146 (1962).
67. A. MacLachlan, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 960 (1965).
68. J. L. Bolland, P. ten Have, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 201 (1947).
69. C. E. Boozeg, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. See; *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3233 (1955).
70. E. F. Bickel, E. C. Кооутен, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3211.
71. E. C. Hogswill, K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **44**, 263, 269 (1966).
72. W. A. Waters, C. Wickham-Jones, *J. Chem. Soc.*, **1952** (2420).
73. R. F. Moore, W. A. Waters, *Там же*, **1954**, 243.
74. E. C. Hogswill, J. A. Howard, K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **44**, 985 (1966).
75. J. R. Thomas, C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2930 (1962).
76. K. Adamic, M. Dunn, K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **47**, 287 (1969).
77. K. Adamic, K. U. Ingold, *Там же*, **47**, 295 (1969).
78. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», М., 1966.

79. Р. Л. Варданян, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, **12**, 903 (1971).
80. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., **42**, 2324 (1964).
81. J. C. McGowan, T. Powell, J. Chem. Soc., **1960**, 238.
82. L. R. Mahoney, M. A. Da Rooge, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5619 (1967).
83. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., **43**, 2724 (1965).
84. L. R. Mahoney, F. C. Ferris, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2345 (1963).
85. М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, П. Бленке, А. Л. Бучаченко, ДАН, **144**, 392 (1962).
86. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1947.
87. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **182**, 870 (1968).
88. М. Я. Мескина, Г. В. Мескина, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Нефтехимия, **11**, 213 (1971).
89. М. Я. Мескина, М. М. Григайтите, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Д. В. Раджюнас, Нефтехимия, **11**, 240 (1971).
90. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **160**, 158 (1965).
91. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, **5**, 394 (1965).
92. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, М. Я. Мескина, Кинетика и катализ, **9**, 245 (1968).
93. А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, О. П. Суханова, Ю. Г. Мамедова, ЖФХ, **37**, 221 (1963).
94. M. A. Da Rooge, L. R. Mahoney, J. Org. Chem., **32**, 1 (1967).
95. В. А. Бидзилья, В. Д. Походенко, А. Н. Бродский, ДАН, **166**, 1099 (1966).
96. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1961**, 1966.
97. H. P. Waits, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1911 (1964).
98. A. M. North, The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids, John Wiley and Sons Inc, L., 1964.
99. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., **6**, 470 (1964).
100. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, ЖФХ, **39**, 2418 (1965).
101. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 2222.
102. Е. Т. Денисов, В. П. Щередин, Там же, **1964**, 919.
103. В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Там же, **1967**, 2764.
104. Р. Л. Варданян, В. В. Харитонов, Е. И. Денисов, Там же, **1970**, 1536.
105. Е. Т. Денисов, Там же, **1969**, 328.
106. Р. Л. Варданян, Е. Т. Денисов, Там же, **1971**, 2818.
107. J. C. W. Chien, J. Phys. Chem., **71**, 2247 (1967).
108. Р. Л. Варданян, Кандид. диссерт. Ин-т хим. физики СССР, М., 1971.
109. Р. Л. Варданян, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, **11**, 247 (1971).
110. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, **4**, 508 (1963).

Ин-т химической физики
АН СССР, Москва