

УДК 547.3+547.822.7

**НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В ПРОЦЕССАХ ЖИДКОФАЗНОГО  
ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ***Маслов С. А., Заиков Г. Е.*

Обзор посвящен механизму действия стабильных нитроксильных радикалов в реакциях жидкофазного окисления органических соединений. Рассмотрены химические реакции, протекающие с участием нитроксильных радикалов, приведены кинетические параметры этих реакций. Обсуждены причины высоких значений коэффициента ингибирования и возможные пути регенерации нитроксильных радикалов из продуктов их превращения. Описано явление селективного ингибирования полимеризационных процессов, сопутствующих окислению. Обсуждены условия, необходимые для селективного ингибирования и возможность использования нитроксильных радикалов с этой целью.

Библиография — 97 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	1253
II. Химические реакции с участием нитроксильных радикалов в процессах окисления органических соединений . . . . .	1254
III. Кинетические характеристики нитроксильных радикалов как антиокислителей . . . . .	1257
IV. Коэффициент ингибирования и регенерация нитроксильных радикалов . . . . .	1263
V. Химическое регулирование окислительных процессов с помощью нитроксильных радикалов . . . . .	1267

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Нитроксильные стабильные радикалы в последнее время находят все более широкое применение в различных областях научных исследований и в производственной практике. Они используются, в частности, в качестве стабилизаторов при хранении органических веществ, в виде спиновых меток и парамагнитного зонда в молекулярной биологии и биофизике, как акцепторы и счетчики свободных радикалов при изучении механизмов химических реакций. Многочисленные данные о способах получения, свойствах и применении нитроксильных радикалов приведены в [1—7]. Основной особенностью нитроксильных радикалов, отличающей их от других стабильных органических радикалов, является отсутствие делокализации неспаренного электрона [1, 8].

Одна из причин большого интереса, проявляемого к нитроксильным радикалам, состоит в том, что они представляют собой эффективные стабилизаторы окислительной и фотодеструкции полимеров, прежде всего полиолефинов [9—20]. Особенности действия нитроксильных радикалов в качестве УФ-стабилизаторов полимерных материалов подробно рассмотрены в [11, 14]. Вопросам антиокислительной стабилизации уделялось значительно меньше внимания. Известно, что многие процессы, протекающие в полимерах, могут быть успешно исследованы при использовании в качестве моделей более простых реакций с участием низкомолекулярных веществ, например мономеров. Рассмотрение механизма действия нитроксильных радикалов при окислении мономеров представляет интерес и с этой точки зрения. Критерии применимости подобных мономерных моделей к решению задач в области деструкции и стабилизации полимеров сформулированы в [9, 21—23].

Настоящий обзор посвящен действию нитроксильных радикалов в процессах жидкофазного окисления мономерных органических соединений, позволяющих получать ряд важных продуктов органического синтеза. В этой области имеется достаточно много интересных результатов, однако до настоящего времени они все еще не обобщены и не система-

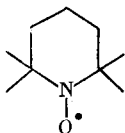
тизированы. В обзоре рассмотрены основные экспериментальные данные, полученные при изучении реакций нитроксильных радикалов в цепных процессах окисления за последние 20—25 лет, т. е. практически с момента возникновения этой области исследований. В результате сделан ряд обобщений и даны некоторые математические зависимости, описывающие действие нитроксильных радикалов в окислительных системах.

## II. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нитроксильные стабильные радикалы обладают способностью ингибировать радикальные цепные процессы. Ингибирующее действие нитроксидов обусловлено тем, что они могут взаимодействовать с насыщением валентности с другими частицами, имеющими неспаренный электрон, в частности со свободными органическими радикалами, ведущими цепь окисления.

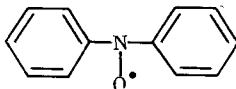
Для цепной окислительной реакции уже по концентрационным зависимостям можно определить, какой из радикалов — алкильный  $R^\cdot$  или перекисный  $RO_2^\cdot$  — принимает участие в гибели цепи (т. е. рекомбинирует с добавленным нитроксильным радикалом). Если скорость окисления зависит от парциального давления  $O_2$  в системе, это означает, что гибель цепи происходит на радикалах  $R^\cdot$ . В случае независимости скорости реакции от содержания кислорода за обрыв цепи ответственны радикалы  $RO_2^\cdot$ . Другой способ определения природы обрыва заключается в идентификации продуктов обрыва химическими и спектральными методами.

Однозначно установлено, что гетероциклические и алифатические<sup>1</sup> нитроксильные радикалы, в частности радикалы пиперидинового ряда общей формулы (I) реагируют только с алкильными радикалами  $R^\cdot$  и не взаимодействуют с перекисными радикалами  $RO_2^\cdot$ .



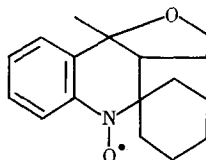
(I)

2, 2, 6, 6-Тетраметил-  
пиперидин-1-оксил



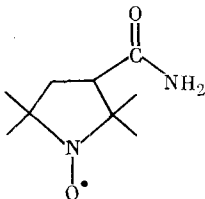
(II)

Дифенилнитроксил



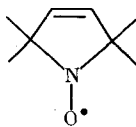
(III)

4-Метил-2-спиро[циклогексил-  
3,4,2',3']-тетрагидрофурано-  
1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-оксил



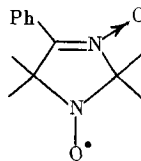
(IV)

2, 2, 5, 5-Тетраметил-3-карбоса-  
мидопирролидин-1-оксил



(V)

2, 2, 5, 5-Тетраметил-  
пирролин-1-оксил



(VI)

2, 2, 5, 5-Тетраметил-4-фенил-  
имидазолин-3-оксид-1-оксил

Это было показано при окислении этилбензола [24, 25], полиэтилена и полипропилена [26], кумола и циклогексилметилового эфира [27], при радиолизе органических соединений [28, 29], распаде динитрила азотомасляной кислоты [30]. Установлено, что при радиолизе воды [31] нитроксильные радикалы ряда имидазолина формулы (VI) реагируют

<sup>1</sup> Все эти неароматические радикалы в дальнейшем для краткости будем называть просто гетероциклическими.

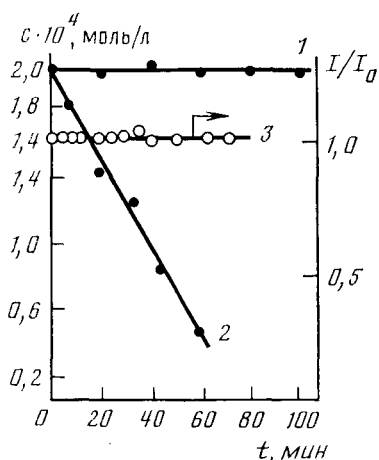


Рис. 1

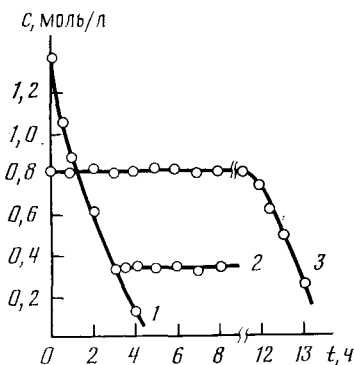


Рис. 2

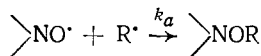
Рис. 1. Зависимость от времени ( $t$ ) концентрации нитроксильных радикалов ( $c$ ) типа (I) в этилбензоле при  $60^\circ$  и продувке раствора воздухом (1) и гелием (2) и изменение относительной интенсивности хемилюминесценции (3) в тех же условиях при продувке воздухом [25]

Рис. 2. Кинетические кривые расхождения гексена-1 при его окислении воздухом в ацетоне ( $145^\circ\text{C}$ , 50 атм) [32]: 1 — без ингибитора; 2 — в присутствии  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 4-окси-(I), 3 — в присутствии  $5,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 4-окси-(I)

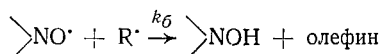
с атомами Н и с гидратированным электроном, но не реагируют с радикалом  $\text{HO}_2^\cdot$ . Рис. 1 иллюстрирует реакционную способность гетероциклических нитроксидов. Как видно из этого рисунка, в атмосфере кислорода, когда цепь окисления ведут радикалы  $\text{RO}_2^\cdot$ , нитроксильный радикал (I) не расходуется в процессе окисления этилбензола. При этом стационарная концентрация радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$ , характеризующая интенсивностью хемилюминесценции ( $I/I_0$ ), также остается неизменной.

При окислении многих соединений, в частности ароматических углеводородов, стационарная концентрация перекисных радикалов значительно выше концентрации алкильных радикалов  $\text{R}^\cdot$ , вследствие чего гетероциклические нитроксиды не могут быть эффективными ингибиторами таких реакций. Напротив, в процессе окисления олефинов, для которого характерны относительно более высокие концентрации радикалов  $\text{R}^\cdot$ , наблюдается ингибирование реакции гетероциклическими нитроксидом типа (I) [32]. Аналогичная картина наблюдается при окислении полиена  $\beta$ -каротина [33].

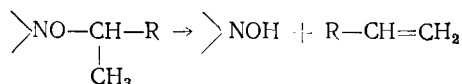
В результате взаимодействия гетероциклических нитроксидов с алкильными радикалами образуются соответствующие эфиры гидроксиламина [29, 34—36]:



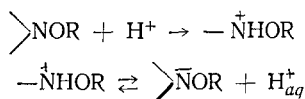
Возможна также реакция диспропорционирования:



Согласно [30], для нитроксидов (I) и радикалов  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)$  отношение  $k_b/k_a = 0,21$  и не изменяется в интервале  $60-80^\circ$ . При наличии атомов водорода в  $\alpha$ -положении может протекать [37, 38] реакция распада, например:

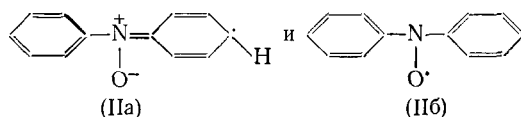


В кислой водной среде эфиры гидроксиламина способны протонироваться и диссоциировать [29]:

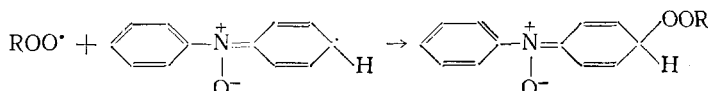


Величина  $pK_a$  равновесия зависит от природы радикала R и нитроксила.

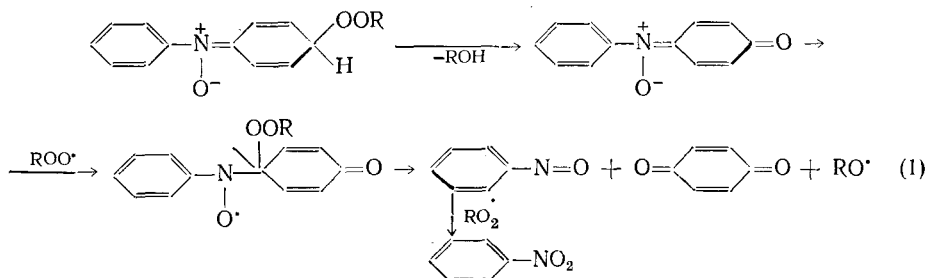
Ароматические нитроксилы, например соединения ряда дифенил-амина (II), способны реагировать не только с радикалами  $R^\cdot$ , но и с  $\text{RO}_2^\cdot$ . Нитроксилы типа (II) могут существовать в двух формах [39, 40]:



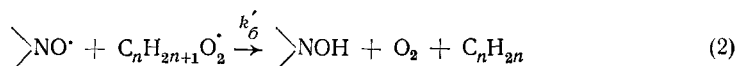
Гибель радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$  происходит с участием мезомерной формы (IIa) и может быть представлена следующим образом [24, 39]:



Эта реакция сопровождается необратимым расходом нитроксильного радикала по схеме:

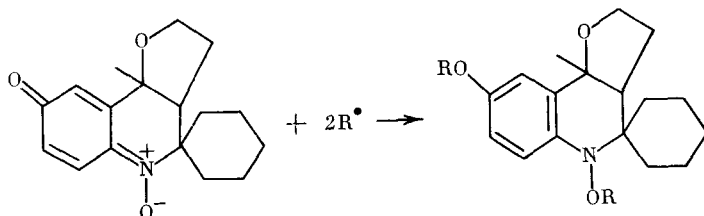


Предполагают [41], что нитроксил (II) взаимодействует с радикалом  $\text{RO}_2^\cdot$  по реакции:



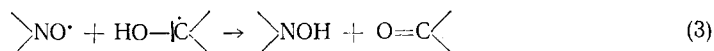
При нагревании кумола без кислорода, в присутствии инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты (АИБН) — ароматический нитроксил (II) реагирует с радикалами  $R^\cdot$ , образуя, как и в реакции с участием гетероциклических нитроксидов, эфир гидроксиламина.

Согласно [42, 43], спирановый нитроксил (III) также взаимодействует не только с алкильными, но и с перекисными радикалами. Образующийся в последнем случае хинон-нитрон не реагирует далее с  $\text{RO}_2^\cdot$ , но является акцептором алкильных радикалов:

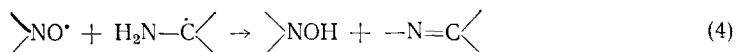


Нитроксил (III) способен реагировать и с алкилоксисными радикалами  $\text{RO}^\cdot$ , однако образующийся продукт не идентифицирован. В то же время с феноксильными радикалами он не реагирует.

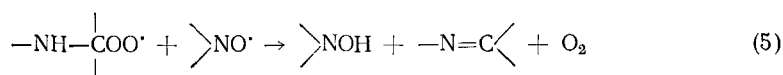
Реакции нитроксильных радикалов со свободными радикалами, образующимися в процессе окисления спиртов и аминов, отличаются некоторыми особенностями. В этом случае на любых нитроксилах могут гибнуть как «алкильные», так и перекисные радикалы спиртов и аминов [44, 45], а продуктом реакции является не эфир, а сам соответствующий гидроксилламин:



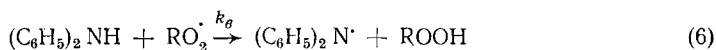
В то время как спирт переходит в карбонильное соединение, амин превращается в основание Шиффа:



Реакции типа (3) и (4) наблюдались в инертной атмосфере для различных гетероциклических нитроксилов и нитроксила (II). Взаимодействие гетероциклических нитроксильных радикалов с перекисными радикалами, образующимися при окислении вторичных и третичных алифатических аминов, описано в [45, 46]. Гибель перекисных радикалов осуществляется по реакции:



Ингибирование реакций окисления может обеспечиваться не только за счет добавления готовых нитроксильных радикалов, но и при введении в окислительную систему первичных и вторичных аминов, которые в этих условиях способны превращаться в нитроксильные радикалы [47—49]. Так, в случае дифениламина протекают реакции:



Образование нитроксильных радикалов при окислении третичных аминов обычно не происходит [47]. Исключение составляют реакции окисления третичных аминов — производных индолина [50].

При окислении кумола  $k_2 = 6 \cdot 10^3$  л/моль·с при 57° [41], а  $k_a = 4 \cdot 10^4$  л/моль·с при 65° [30]. При одинаковой температуре, по данным авторов [30],  $k_2 > k_a$ . По данным [51], отрыв атома Н от вторичных алифатических аминов протекает значительно медленнее, чем от ароматических аминов.

Принципиально теми же ингибирующими свойствами, что и монорадикалы, обладают нитроксильные бирадикалы. Согласно [52, 53], реакции ингибирования предшествует распад бирадикала на два соответствующих монорадикала. Вопрос о реакционной способности би- и полинитроксильных радикалов детально обсужден в [2]. Нитроксильные радикалы могут быть введены в реакцию также в иммобилизованной форме. Так, полистирол, содержащий *трет*-бутилнитроксильные группы (одна группа  $\text{>NO}\cdot$  на 250—300 мономерных единиц), является эффективным ингибитором радикальных реакций [54].

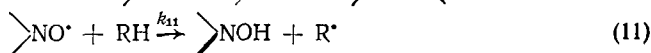
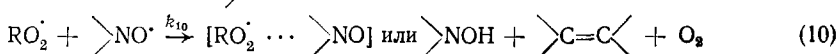
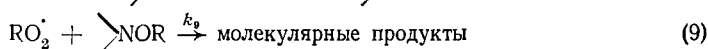
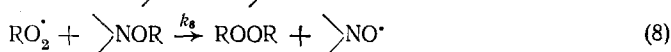
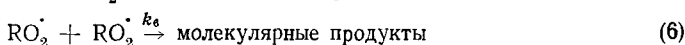
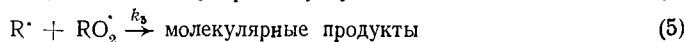
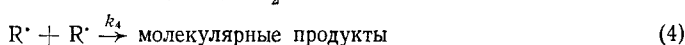
Учитывая способность нитроксильных радикалов взаимодействовать с алкильными радикалами, следует ожидать, что они будут ингибировать не только окислительные реакции, но и другие радикальные процессы. Действительно, они являются ингибиторами полимеризации, в частности хлоропрена, акрилатов и метакрилатов, винильных мономеров, стирола и др. [1, 54, 55].

### III. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ КАК АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ

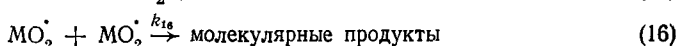
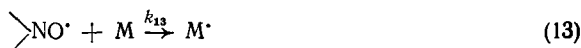
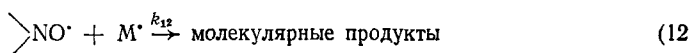
Для обсуждения кинетических параметров, характеризующих ингибирующую способность нитроксильных радикалов, воспользуемся общей схемой процессов окисления, сопровождаемого полимеризацией,

в присутствии нитроксидов. Эта схема основана на имеющемся в литературе экспериментальном материале:

Схема 1



При наличии в окисляющемся соединении двойных связей  $C=C$  или при добавлении к насыщенному окисляемому веществу непредельного соединения  $M$  схема должна быть дополнена следующими реакциями:



Здесь  $R^{\bullet}$  — алкильный радикал,  $\text{>NO}^{\bullet}$  — нитроксильный радикал,  $M$  — молекула олефина.

Помимо обычных реакций, характерных для неингибированного цепного процесса окисления [56], в схему включены стадии гибели свободных радикалов на нитроксиде (реакции (7), (9), (10) и (12)) и регенерации нитроксильных радикалов из продуктов их превращения (реакция (8)). Реакции (11) и (13) относятся к иницированию свободных радикалов посредством нитроксидов за счет присоединения по двойной связи или отрыва атома водорода от молекулы органического субстрата. Все эти реакции будут более подробно обсуждены ниже.

Эффективность нитроксильных радикалов как ингибиторов окисления очень приблизительно можно характеризовать, измеряя период индукции. Естественно, что при сопоставлении разных нитроксидов определение следует проводить с одинаковыми количествами ингибитора и при одних и тех же экспериментальных условиях. Путем измерения периодов индукции было, в частности, установлено, что нитроксиды — производные хинолина и карболина — являются менее эффективными ингибиторами окисления полипропилена и окислительной деструкции полиформальдегида, чем нитроксиды типа (I) [57]. В работе [55] по периодам индукции окисления полипропилена охарактеризована антиокислительная эффективность 15 нитроксильных радикалов различного строения. Интересно, что при окислении полипропилена [55, 58] период индукции продолжается и после видимого израсходования нитроксиль-

ных радикалов, т. е. после исчезновения соответствующего сигнала ЭПР. В связи с этим можно предположить, что в определенных системах нитроксил будет являться ингибитором даже при очень малых стационарных концентрациях в системе — меньших предела чувствительности метода ЭПР.

Значительно более точно ингибирующую способность нитроксильных радикалов характеризуют константы скорости элементарных стадий ингибирования. В случае гибели алкильных радикалов на нитроксилах обычно определяют константу скорости  $k_7$  или отношение  $k_1/k_7$  [25, 27, 51]. При окислении этилбензола и стирола измерены константы скорости  $k_{10}$  для нитроксидов типа (II). Изучение ингибированного окисления спиртов и аминов позволило получить комбинации констант  $k_{10}/k_8^{1/2}$  для нитроксидов различного строения. Константа скорости  $k_{10}$  в этом случае относится не к рекомбинации радикалов, а к реакции диспропорционирования типа (5).

Оригинальный способ характеристики нитроксильных радикалов как ингибиторов предложен в [59]. В отличие от традиционного подхода, предполагающего сопоставление скоростей реакций продолжения (1) и обрыва цепи на нитроксилах (7) (в схеме 1), здесь сравнивали скорости обрыва цепи в присутствии и в отсутствие нитроксильного радикала. При этом получено выражение для минимальной концентрации нитроксила, которая необходима для ингибирования процесса окисления органического соединения RH:

$$[\text{NO}\cdot]_{\text{мин}} \geq \frac{k_1 \sqrt{W_0 k_8} [\text{O}_2]}{k_2 k_7 [\text{RH}]} \quad (8)$$

где  $W_0$  — скорость иницирования цепей, реакция (0) в схеме 1.

Уравнение (8), связывающее минимальную концентрацию нитроксила, необходимую для полной остановки реакции, с основными кинетическими параметрами системы, может быть использовано для определения величин  $k_7$  путем измерения  $[\text{NO}\cdot]_{\text{мин}}$ .

Имеющиеся в литературе данные о кинетических параметрах взаимодействия нитроксидов со свободными радикалами приведены в табл. 1.

При использовании нитроксильных радикалов в качестве ингибиторов необходимо учитывать, что они могут принимать участие в реакциях образования свободных радикалов. Нитроксиды практически не участвуют в разветвлении цепей за счет взаимодействия с гидроперекисями, образующимися при окислении, что было, например, показано при изучении распада гидропероксида пропилена [24]. Однако в присутствии некоторых катализаторов нитроксильные радикалы могут ускорять распад гидропероксидов. Так, было установлено прототирующее действие нитроксила (I) при разложении гидроперекисей тетралила и циклогексила в присутствии медьсодержащих катализаторов [60, 61]. Действие нитроксидов может быть связано с образованием комплекса с катализатором. В частности, известно, что они способны образовывать комплексы с одно- и двухвалентной медью [62]. Интересный факт наблюдался при изучении кинетики распада перекисных инициаторов — перекиси бензоила [63] и дициклогексилпероксидикарбоната [64] — в присутствии нитроксидов. Было установлено, что и в отсутствие катализаторов нитроксильные радикалы способны ускорять распад перекисных соединений, если концентрация нитроксила в системе сопоставима с концентрацией перекиси.

В то же время нитроксильные радикалы способны генерировать свободные радикалы путем отрыва атома водорода от молекулы органического соединения (реакция (11)) или за счет присоединения по двойной связи (реакция (13) в схеме 1). Важность последней реакции определяется и тем, что нитроксильные радикалы находят практическое применение для ингибирования полимеризации непредельных соединений. Реакцию (11) исследовали в этилбензоле [65], толуоле [66], фенилгид-

Кинетические параметры реакций нитроксильных радикалов со свободными органическими радикалами (обозначения соответствуют нумерации реакций в схеме 1 и нумерации нитроксильных радикалов — стр. 1254)

Источник углеводородных радикалов	Нитроксильный радикал	T, C	Значение параметра	Ссылки
$k_7$ , л/моль·с				
Стирол	4-окси-(I) и 4,4'-диметокси-(II)	50	$2,1 \cdot 10^4$	[53]
»	2,2',6,6'-тетраметил-4,4'-диметокси-(II)	50	$2,8 \cdot 10^4$	[53]
»	2,2',4,4'-тетраметокси-(II)	50	$3,2 \cdot 10^4$	[53]
Полистирол	4-оксо-(I)	65	$10^7$	[52]
Стирол	4,4'-диэтокси-(II)	70	$2,7 \cdot 10^5$	[88]
»	4,4'-дизопропил-(II)	60	$1,4 \cdot 10^5$	[89]
»	4-окси-(I)	60	$2,0 \cdot 10^5$	[89]
»	4,4'-диметокси-(II)	60	$1,7 \cdot 10^5$	[89]
Метилакрилат	(I)	50	$3,0 \cdot 10^7$	[90]
Метилметакрилат	(I)	50	$1,2 \cdot 10^7$	[90]
»	3-циано-(V)	50	$2,0 \cdot 10^7$	[90]
»	4-окси-(I)	50	$8,0 \cdot 10^6$	[90]
Изобутилметакрилат	(I)	50	$9,0 \cdot 10^6$	[90]
Метанол	4-оксо-(I)	25*	$7,2 \cdot 10^8$	[28]
»	3-карбоксамидо-(V)	25	$4,6 \cdot 10^8$	[29]
»	(VI)	25	$3,5 \cdot 10^8$	[29]
Этанол	4-оксо-(I)	25	$6,4 \cdot 10^8$	[28]
»	(VI)	25	$6,2 \cdot 10^8$	[29]
Изопропанол	4-оксо-(I)	25	$3,9 \cdot 10^8$	[28]
»	(VI)	25	$3,6 \cdot 10^8$	[29]
Метан	3-карбоксамидо-(V)	25	$7,5 \cdot 10^8$	[29]
»	(VI)	25	$7,8 \cdot 10^8$	[29]
Циклопентан	3-карбоксамидо-(V)	25	$3,5 \cdot 10^8$	[29]
»	(VI)	25	$3,6 \cdot 10^8$	[29]
Реакция с:				
$e^-$	4-оксо-(I)	25	$2,2 \cdot 10^9$	[28]
$e^-$	3-карбоксамидо-(V)	25	$9,0 \cdot 10^9$	[29]
$e^-$	(VI)	25	$1,9 \cdot 10^{10}$	[29]
H	4-оксо-(I)	25	$5,7 \cdot 10^9$	[28]
H	3-карбоксамидо-(V)	25	$5,3 \cdot 10^9$	[29]
H	(VI)	25	$6,9 \cdot 10^9$	[29]
ОН	4-оксо-(I)	25	$< 10^8$	[28]
ОН	3-карбоксамидо-(V)	25	$3,7 \cdot 10^9$	[29]
ОН	(VI)	25	$5,4 \cdot 10^9$	[29]
$k_{10}$ , л/моль·с				
Этилбензол	4,4'-диметокси-(II)	70	$1,2 \cdot 10^6$	[2]
»	»	60	$6,0 \cdot 10^5$	[25]
Циклогексилметилловый эфир	»	75	$2,4 \cdot 10^3$	[27]
Кумол	(II)	68	$2,5 \cdot 10^3$	[41]
Стирол	4,4'-диметокси-(II)	65	$5,0 \cdot 10^4$	[52]
Циклогексилламин	4-окси-(I)	75	$2,7 \cdot 10^7$	[92]
Ди-(н-бутил)-амин	»	75	$1,5 \cdot 10^8$	[92]
Циклогексанол	»	75	$2,2 \cdot 10^8$	[92]
Диметиламиноэтилметакрилат	»	30—60	$10^{6,2} \exp(-2700/RT)$	[90]
»	»	50	$8,2 \cdot 10^3$	[90]
Диметиламиноэтилпропионат	»	50	$3,0 \cdot 10^3$	[90]
Диметилбутиламин	»	50	$5,6 \cdot 10^4$	[90]
$k_1/k_7$				
Кумол	(I)	60	18	[27]
»	4-оксо-(I)*	60	29,5	[93]
Полипропилен	»	85	0,4	[93]
Циклогексилметилловый эфир	(I)	75	3,1	[27]
Стирол	4-оксо-(I)	65	10	[52]
Этилбензол	»	60	26	[25]
н-Октан **	»	0	0,6	[94]
»	»	100	7,7	[94]
»	4-оксо-(I)	100	6,2	[94]



Таблица 1 (окончание)

Источник углеводородных радикалов	Нитроксильный радикал	T, C	Значение параметра	Ссылки
$k_{10}/k_6^{1/2}, \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \cdot \text{с}^{1/2}$				
Циклогексиламин ***	(I)	75	5,4	[45]
»	(VI)	75	1,5	[45]
»	4,4'-диметокси-(II)	75	18	45
Ди-н-бутиламин	(I)	75	21	[45]
»	(VI)	75	10	[45]
»	4,4'-диметокси-(II)	75	32	[45]
Циклогексано́л	4-окси-(I)	75	125	[45]
»	(VI)	75	34	[45]
»	4,4'-диметокси-(II)	75	48	45]
$k_6', \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{с}$				
Динитрил азоизомасляной кислоты	хинон-нитрон из нитроксила(III)	50	$8 \cdot 10^3$	[43]

\* В процессе импульсного радиолиза; \*\* Радиационно-химическое окисление,  $\gamma$ - $^{60}\text{Co}$ ; \*\*\*  $E_{10}-1/2E_a = 3,0 \text{ ккал/моль}$  при  $65-85^\circ$ .

разонах [67], ди-трет-бутилфеноле [68], гидразобензоле [69], меркаптанах [70]. Реакция (13) изучена только для стирола и гетероциклических нитроксильных [71–73]. В случае  $\alpha$ -метилстирола, когда реакция протекала с участием монадирадикалов, присоединение по двойной связи не наблюдалось даже при  $180^\circ$ . Однако в тех же условиях нитроксильный бирадикал легко присоединяется к  $\alpha$ -метилстиролу. Такое различие в реакционной способности можно объяснить большей вероятностью для бирадикала адиабатического пути реакции, характеризуемого низкой энергией активации [2]. Данные о константах скорости реакций (11) и (13) приведены в табл. 2.

Учитывая возможность инициирования свободных радикалов по реакции (13) (в схеме 1), оценим оптимальные количества нитроксильного радикала, необходимые для ингибирования процесса окисления углеводородов по приведенной выше схеме 1. Если окисляемое соединение RH не имеет двойных связей, предполагается, что непредельное соединение, являющееся источником дополнительного инициирования, представляет собой второй компонент окислительной системы. В эксперименте наблюдается возрастание периода индукции с увеличением концентрации нитроксильного радикала, однако при достаточно больших концентрациях он перестает изменяться. Это объясняется тем, что скорость инициирования за счет нитроксила становится больше скорости термического инициирования. Период индукции:

$$\tau = \frac{p}{k_2} \cdot \frac{k_7 [\text{NO}^\bullet]}{W_0 + k_{13} [\text{NO}^\bullet] [M]}$$

где  $p$  — доля субстрата, прореагировавшего к моменту окончания периода индукции. При концентрации нитроксила, соответствующей началу области постоянства  $\tau$ ,

$$k_{13} [\text{NO}^\bullet] [M] \gg W_0$$

откуда

$$\tau = \frac{pk_7}{k_2 k_{13} [M]} \quad (9)$$

При этом скорость процесса окисления

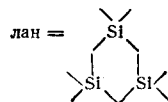
$$W = k_2 k_{13} [RH] [M] / k_7$$

Выражение (9) описывает область независимости периода индукции от

Константы скорости реакций нитроксильных радикалов, приводящих к образованию свободных радикалов

Субстрат	Нитроксильный радикал	T, °C	Значение константы, л/моль·с		Ссылки
			$k_{13}$	$k_{11}$	
Этилбензол	4-оксо-(I)	100—200	—	$1,2 \cdot 10^3 \exp(-15\,400/RT)$	[65]
»	4,4'-диметокси-(II)	100—200	—	$1,1 \cdot 10^3 \exp(-14\,500/RT)$	[65]
»	4,4'-динитро-(II)	100—200	—	$9,6 \cdot 10^8 \exp(-24\,800/RT)$	[65]
»	(II)	100—200	—	$7,8 \cdot 10^5 \exp(-19\,100/RT)$	[65]
Стирол	(I)	105—120	$6 \cdot 10^4 \exp(-17\,000/RT)$	—	[71]
»	4-оксо-(I)	105	$7 \cdot 10^{-4}$	—	[71]
»	бирадикал *	105	$10^{-5}$	—	[71]
$\alpha$ -Метилстирол	»		$6 \cdot 10^2 \exp(-15\,000/RT)$	—	[71]
Гидразобензол	4-оксо-(I)	20—72**	—	$7,2 \cdot 10^2 \exp(-5\,000/RT)$	[69]
»	(I)	20—72	—	$4,1 \cdot 10^2 \exp(-5\,000/RT)$	[69]
»	4-окси-4-этил-(I)	20—72	—	$2,3 \cdot 10^2 \exp(-5\,000/RT)$	[69]
»	3-карбоксальдегидо-(V)	20—72	—	$58 \exp(5\,000/RT)$	[69]
Стирол	4-бензоил-(I)	60	$3,7 \cdot 10^{-6}$	—	[72]
»	(I)	80	$10^{-5}$ ; $2,2 \cdot 10^{-5}$ ***	—	[73]
4-Метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-метиленхинон	4-окси-(I)	20—60	$1,6 \cdot 10^2 \exp(-29\,000/RT)$	—	[95]
Каучук	(I)	90—130	—	$10^5 \exp(-18\,000/RT)$	[80]
Нонен-1	4-бензоил-(I)	120	$< 10^{-5}$	—	[91]
$\beta$ -Каротин	(I)	50	$4,0 \cdot 10^{-4}$	—	[33]
Цетан	4-оксо-(I)	190—220	—	$5,2 \cdot 10^{10} \exp(-36\,000/RT)$	[96]
»	(III)	160—194	—	$1,7 \cdot 10^5 \exp(-23\,000/RT)$	[96]
Силан ****	4-оксо-(I)	150—182	—	$6,0 \cdot 10^{11} \exp(-34\,000/RT)$	[96]
»	(III)	110—145	—	$9,6 \cdot 10^6 \exp(-21\,500/RT)$	[96]
»	4,4'-диметокси-(II)	85—115	—	$4,5 \cdot 10^8 \exp(-23\,500/RT)$	[96]

\* Бирадикал  $\text{ROOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOR}$ , где R — радикальный остаток нитроксила (I). \*\* Энергии активации практически одинаковы для всех нитроксилов. \*\*\* При давлении 2000 атм. \*\*\*\* Си-



концентрации нитроксильного радикала. Оптимальная концентрация нитроксила, соответствующая началу области независимости

$$[\text{>NO}\cdot]_{\text{опт}} = W_0/k_{13} [M]$$

Увеличение концентрации нитроксила выше  $[\text{>NO}\cdot]_{\text{опт}}$  нецелесообразно, так как оно не приводит к дальнейшему увеличению периода индукции. Расчет величины  $[\text{>NO}\cdot]_{\text{опт}}$  может иметь практическое значение в случае применения нитроксильных радикалов для антиокислительной стабилизации материалов, содержащих двойные связи. Из выражения (9) может быть выделен параметр, характеризующий ингибирующую эффективность нитроксильных радикалов в условиях существенного дополнительного инициирования:

$$K = k_7/k_2k_{13}$$

#### IV. КОЭФФИЦИЕНТ ИНГИБИРОВАНИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Одной из важных характеристик ингибиторов радикальных процессов, в том числе и нитроксильных радикалов, является стехиометрический коэффициент ингибирования ( $f$ ). В химической литературе широко распространено интегральное определение, согласно которому  $f$  равен числу свободных радикалов, погибших на одной молекуле ингибитора:

$$f \cdot [\text{InH}]_0 = W_0 \tau$$

где  $[\text{InH}]_0$  — начальная концентрация ингибитора. Способ определения  $f$  в случае слабых ингибиторов, не дающих четко выраженного периода индукции, описан в [39].

Однако при интегральном определении не учитывается то обстоятельство, что величина  $f$  зависит от соотношения скоростей отдельных элементарных стадий процесса ингибирования. Роль этого соотношения очевидна из следующего простого примера. В системе, содержащей свободные радикалы  $R\cdot$ , в которую введен ингибитор  $\text{InH}$ , могут протекать две реакции гибели радикалов:



Уже в этом случае величина  $f$  зависит от соотношения скоростей реакций (10) и (11). Если скорость реакции (11) намного превышает скорость реакции (10), то  $f=2$ . В противоположном случае  $f=1$ , а при сопоставимых значениях  $1 < f < 2$ .

Для реакции ингибирования нитроксильными радикалами дифференциальное, т. е. «скоростное», рассмотрение величины  $f$  проведено в работе [59]. В этом случае выражение для  $f$  представляет собой отношение суммы скоростей элементарных стадий, в которых гибнут свободные радикалы, ведущие цепь, к сумме скоростей элементарных стадий, в которых происходит расходование ингибитора. В соответствии со схемой 1

$$f = \frac{1 + \beta [\text{>NOR}] / [\text{>NO}\cdot]}{1 - \{k_8/(k_8 + k_9)\} \cdot \beta \cdot [\text{>NOR}] / [\text{>NO}\cdot]} \quad (12)$$

где

$$\beta = \frac{(k_8 + k_9) [\text{RO}_2\cdot]}{k_7 [R\cdot]} = \frac{(k_8 + k_9) k_1 [\text{O}_2]}{k_2 k_7 [\text{RH}]}$$

Скорость изменения концентрации  $\text{>NOR}$  — продукта превращения исходного нитроксила — в ходе процесса окисления описывается выраже-

Коэффициенты ингибирования нитроксильных радикалов ( $f$ )

Нитроксильный радикал	Окисляемый субстрат	$f$	Ссылки
$n\text{-OC}_2\text{H}_5\text{-(II)}$	парафиновое масло	26	[39]
$4,4'\text{-ди-NO}_2\text{-(II)}$	»	15	[39]
(I)	»	510	[39]
4-оксо-(I)	»	410	[39]
ди- <i>трет</i> -бутилнитроксил	»	225	[39]
4-бензоил-(I)	»	630	[39]
»	<i>n</i> -гексилбензол	3900	[30]
»	$\beta,\beta$ -дидейтерий- <i>n</i> -гексилбензол	1100	[30]
(I)	парафиновое масло + 10 масс. % дифенилметана	190	[30]
(I)	парафиновое масло + 10 масс. % 1,1-дифенилэтана	580	[30]
4-оксо-(I)	<i>n</i> -гексилбензол	720	[30]
(I)	циклогексадиен-1,3	90	[77]
4-оксо-(I)	три- <i>n</i> -бутиламин	40	[46]
4-окси-(I)	бензальдегид	100	[78]
»	ацетальдегид + стирол	20	[59]

нием

$$d \left[ \text{>NOR} \right] / dt = k_7 [R^*] \left[ \text{>NO}^* \right] - (k_8 + k_9) [\text{RO}_2^*] \left[ \text{>NOR} \right]$$

Преобразование этого уравнения и интегрирование в приближении  $[\text{RO}_2^*] = [\text{RO}_2^*]$ , т. е. для среднего значения концентрации радикалов  $\text{RO}_2^*$  в ходе всего процесса, приводит к выражению

$$\frac{\left[ \text{>NOR} \right]}{\left[ \text{>NO}^* \right]} = \frac{1}{\beta} (1 - e^{-2t/t_c}) \quad (13)$$

Время, за которое достигается равенство скоростей образования и расходования продукта  $\text{>NOR}$  равно

$$t_c = 2/(k_8 + k_9) [\text{RO}_2^*] = 2(\beta W_0)^{-1} \left[ \text{>NO}^* \right]$$

Из сопоставления (13) и (12) видно, что при  $t = t_c$  отношение  $[\text{>NOR}]/[\text{>NO}^*]$  близко к  $1/\beta$ . Величина  $f$  в ходе реакции изменяется от 1 в начале окисления до  $2[1 + (k_8/k_9)]$ . Оценка параметров  $\beta$  и  $t_c$  с использованием известных значений констант скорости  $k_7$ ,  $k_{14}$  [48],  $k_8$  [24, 32] и  $k_{15}$  [74] приводит к величинам  $\beta = 10^{-3} - 10^{-2}$  и  $t_c = 10^4 - 10^5$  с. При небольших временах проведения реакции (до 3—4 ч) условие  $t = t_c$  не достигается и величина  $f$  в ходе реакции непрерывно возрастает, не достигая, однако, своего максимального значения.

Согласно [75], при окислении, ингибированном аминами, величина коэффициента ингибирования определяется уравнением

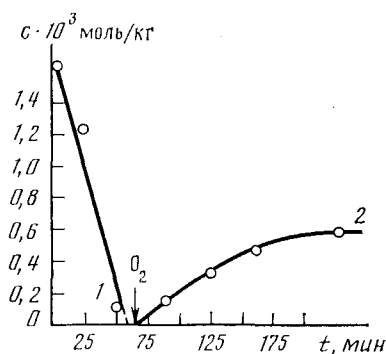
$$f = 2(k_8 + k_9)/k_9 \quad (14)$$

Это выражение является частным случаем уравнения (12) и справедливо для систем, в которых  $k_8 \gg k_7$ , т. е. время установления стационарной концентрации продукта превращения ингибитора намного меньше продолжительности реакции окисления. В работах [26, 76], где изучалось окисление полипропилена, указано, что величина  $f$  возрастает с увеличением концентрации кислорода в системе. Действительно, увеличение концентрации  $\text{O}_2$  увеличивает эффективность ингибирования нитроксидом благодаря сокращению  $t_c$ . В то же время само максимальное значение  $f$ , определяемое уравнением (14), не зависит от концентрации кислорода.

Высокие абсолютные значения  $f$  при использовании нитроксильных радикалов в окислительных процессах обусловлены протеканием реакции регенерации ингибитора — (8) в схеме 1, а возрастание  $f$  в ходе процесса связано с увеличением ее скорости по мере накопления первичного продукта взаимодействия нитроксила с алкильным радикалом  $R^\cdot$ . Возрастание  $f$  естественным образом приводит к уменьшению видимой скорости расходования нитроксильного радикала в ходе окисления. Величины коэффициента ингибирования в различных системах приведены в табл. 3.

Из табл. 3, в частности, следует, что при окислении высших парафинов  $f=15-35$  для ароматических нитроксидов, 225 для алифатического трет-бутилнитроксила и 500—600 для гетероциклических нитроксидов. Наблюдаемое различие в величинах  $f$ , по-видимому, связано с тем, что

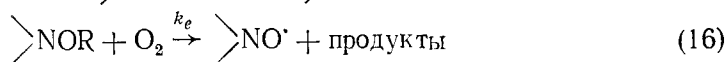
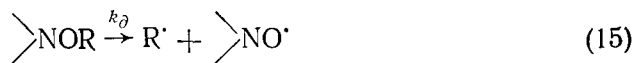
Рис. 3. Кинетические кривые расходования нитроксильного радикала 4-окси-(I) в атмосфере аргона (1) и накопления нитроксильного радикала после выпуска кислорода (2) в изотактическом полипропилене при 114° [27]



ароматические нитроксиды легче вступают в побочные реакции, приводящие к их необратимому расходованию (реакция (1)).

Представление о том, что именно реакция регенерации (8) обуславливает высокие значения  $f$ , является в настоящее время общепринятым. О протекании этой реакции убедительно свидетельствуют имеющиеся экспериментальные данные. В инертной атмосфере нитроксильные радикалы взаимодействуют со свободными органическими радикалами, генерируемыми в системе, в результате чего происходит полное расходование нитроксила. При последующем пропускании кислорода через реакционную смесь вновь появляются нитроксильные радикалы, концентрация которых возрастает до некоторого стационарного значения (рис. 3). Такая регенерация наблюдалась, в частности, при взаимодействии нитроксильных радикалов и бирадикалов с продуктами радиационно-химических превращений *n*-октана [35] и фотохимических превращений каучука [79], а также при распаде инициатора АИБН в среде полипропилена [76], алифатических спиртов и аминов [45].

В работе [27] детально изучена кинетика некоторых реакций, которые в принципе могут приводить к регенерации нитроксильных радикалов. Помимо уже рассмотренной реакции (8) в схеме 1 исследовались также реакции:



Константы скорости различных реакций регенерации представлены в табл. 4. Приведенные данные подтверждают вывод о том, что реакция (8) является основным процессом, ответственным за регенерацию нитроксильных радикалов из продуктов их превращения.

Регенерация нитроксильных радикалов может, по-видимому, протекать не только с участием перекисных радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$ , но и при взаимодействии с окисными радикалами  $\text{RO}^\cdot$ . Однако в реальных окислительных системах концентрация  $\text{RO}_2^\cdot$  обычно примерно на два порядка превышает концентрацию  $\text{RO}^\cdot$ , вследствие чего основным регенерирую-

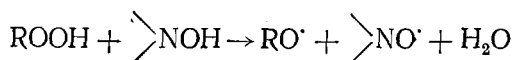
Константы скорости регенерации нитроксильных радикалов из эфиров гидроксилamina

Эфир $\text{>NOR}$	$T, ^\circ\text{C}$	Значение параметра	Ссылка
$k_d, \text{с}$			
О-1,1-Дифенилэтил-4-оксо-(I)	20—50	$10^{14,8} \exp(-24\,500/RT)$	[37]
»	50	$1,6 \cdot 10^{-2}$	[37]
О-Метил-(I)	100	$10^{-7}$	[27]
О-Циклогексил-(I)	100	$10^{-7}$	[27]
О-трет-бутил-(I)	100	$1,5 \cdot 10^{-5}$	[27]
О-Диметилцианметил-(I)	65—87	$10^{12,6} \exp(-25\,000/RT)$	[27]
»	100	$1,6 \cdot 10^{-2*}$	—
N,N,O-Три-трет-бутилгидрокси- ламин	60—100	$1,2 \cdot 10^9 \exp(-22\,900/RT)$	[30]
»	100	$5,8 \cdot 10^{-5}$	[30]
$k_e, \text{л/моль} \cdot \text{с}$			
О-трет-Бутил-(I)	110	$5,0 \cdot 10^{-4}$	[27]
О-Метил-(I)	110	$5,0 \cdot 10^{-4}$	[27]
$k_8, \text{л/моль} \cdot \text{с}$			
Ди[О-циклогексил-(I)] (из бира- дикала)	100	$3,0 \cdot 10^{2**}$	[35]
О-Фенил-(I)	65	$1,0***$	[27]
О-Этил-(I)	65	$8,0***$	[27]
О-Циклогексил-(I)	65	$26,0***$	[27]
О-трет-Бутил-(I)	65	$4,0***$	[27]
N,N,O-Три-трет-бутилгидрокси- ламин	100	$44****$	[30]

\* Получено экстраполяцией. \*\*  $\text{RO}_2^\cdot = n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OO}^\cdot$ . \*\*\*  $\text{RO}_2^\cdot = (\text{CH}_3)_2\text{CNOO}^\cdot$ . \*\*\*\*  $\text{RO}_2^\cdot = (\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-}n\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OO}^\cdot$ .

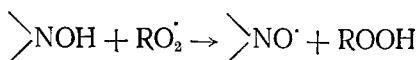
щим агентом является именно перекисный радикал. В бинарной системе стирол — ацетальдегид нитроксил типа (I) расходуется с такой же скоростью, как и при окислении одного стирола [59]. Это свидетельствует о том, что регенерацию осуществляют перекисные радикалы стирола, концентрация которых значительно выше, чем концентрация ацилперекисных радикалов. Согласно [77], радикалы  $\text{HO}_2^\cdot$  также способны регенерировать нитроксилы.

В работе [48] предполагается протекание регенерации за счет гидропероксида:



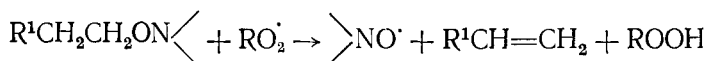
Однако имеющиеся экспериментальные данные не позволяют исключить возможность регенерации нитроксила свободными радикалами, которые могут образовываться из гидропероксида. В [26] была изучена регенерация нитроксильных радикалов в инертной атмосфере под действием предварительно окисленных полимеров. Окисленный полимер содержит гидропероксидные группы, которые, по мнению авторов [26], распадаются с образованием радикалов  $\text{RO}^\cdot$ , ответственных за регенерацию нитроксила.

Перекисные радикалы  $\text{RO}_2^\cdot$  способны регенерировать нитроксил не только из эфиров, но из самого гидроксилamina [80]:



Образование гидроксилaminов и такой механизм регенерации наблюдаются в основном в случае обрыва цепи в результате взаимодействия с нитроксильными радикалами, обладающих подвижными атомами водорода (например, при окислении спиртов или аминов). И в этом случае регене-

рация радикалами  $\text{RO}_2^\cdot$  протекает с более высокой скоростью, чем при взаимодействии с  $\text{O}_2$  или с гидропероксидом. Следует отметить, что скорость регенерации нитроксила из гидроксиламинов выше, чем из их эфиров. Возможна также регенерация нитроксильных радикалов из эфиров гидроксиламина в результате отрыва атома водорода, находящегося в  $\beta$ -положении:



Явление регенерации необходимо учитывать в тех случаях, когда нитроксильные радикалы применяют для определения скорости иницирования цепей ( $W_0$ ). Для получения истинных значений  $W_0$  в каждом конкретном случае нужно иметь точную информацию о величине коэффициента ингибирования. В то же время измерение скорости расходования нитроксильных радикалов в инертной атмосфере является весьма удобным методом изучения кинетики распада инициаторов радикальных процессов [41, 44, 76], в частности исследования клеточных эффектов растворителя при распаде [81]. Нитроксильные радикалы могут применяться в качестве счетчика радикалов, например, в процессах радиолиза [82] и при определении серусодержащих радикалов [83].

В работе [84], где исследовали окисление полиненасыщенного углеводорода  $\beta$ -каротина в присутствии нитроксильного радикала (III), показано, что наблюдаемые высокие значения коэффициента ингибирования связаны с особым типом регенерации — эстафетным процессом. В данном случае эффект регенерации обусловлен «эстафетой» радикальных реакций нитроксила и продуктов его превращения, поочередно взаимодействующих с перекисными и алкильными радикалами субстрата. Необходимым условием такого эстафетного обрыва цепи на нитроксильном радикале является определенное соотношение концентраций алкильных и перекисных радикалов в системе:

$$10^{-3} - 10^{-2} \leq [\text{R}^\cdot]/[\text{RO}_2^\cdot] \leq 10^{-1}$$

Следует, однако, заметить, что нитроксильные радикалы очевидно не во всех случаях могут быть регенерированы из продуктов превращения. Об этом свидетельствует тот факт, что и для нитроксильных радикалов в ряде случаев, например, при окислении кумола [41], наблюдается  $j=1$ .

#### **V. ХИМИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ С ПОМОЩЬЮ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ**

В наших работах под руководством Эмануэля с участием Блюмберг и Тавадяна было установлено, что нитроксильные радикалы могут быть использованы для регулирования состава продуктов при окислении органических соединений. Наличие такой возможности связано с явлением селективного ингибирования многоцентровых цепных процессов, впервые описанного в [85, 86]. При введении нитроксильного радикала (I) в процесс сопряженного окисления ацетальдегида и стирола [85] или ацетальдегида с хлористым аллилом [86] наблюдалось значительное повышение селективности образования мономерных кислородсодержащих продуктов. В отсутствие нитроксила большая часть исходного непредельного соединения превращалась в полимерный продукт. Так, в случае стирола было достигнуто повышение селективности по мономерным продуктам с 50 до 95 мол.%, а в случае хлористого аллила с 35 до 70 мол.%.

Бинарная окислительная система ацетальдегид — стирол была выбрана для детального изучения механизма селективного ингибирования нитроксильными радикалами. На примере этой системы в [59] были сформулированы условия осуществления селективного ингибирования, которые кратко обсуждаются ниже. Кинетические кривые сопряженного окисления стирола и ацетальдегида приведены на рис. 4. Рассмотрение экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что в изучаемой системе существуют два носителя реакционной цепи — ацетилпе-

рекисные радикалы  $\text{RCOOO}^\bullet$  и полиперекисные радикалы  $\text{MO}_2^\bullet$  ( $\text{M}$  — молекула стирола), ведущие два самостоятельных направления процесса — соответственно мономерное и полимерное. В пользу такого утверждения свидетельствует, в частности, независимость скорости накопления мономерных продуктов от присутствия в системе нитроксильных радикалов. Существование определенной концентрации нитроксила, при которой он не ингибирует окисление альдегида, но полностью тормозит образование полимерных продуктов, указывает на независимость концентрации радикалов  $\text{RCOOO}^\bullet$  от концентрации радикалов  $\text{MO}_2^\bullet$ , т. е. о пренебрежимо малой скорости реакции «выменивания» радикалов:



В этом случае присоединение радикалов  $\text{RCOOO}^\bullet$  к двойной связи мономера по существу является реакцией гибели цепи мономерного направ-

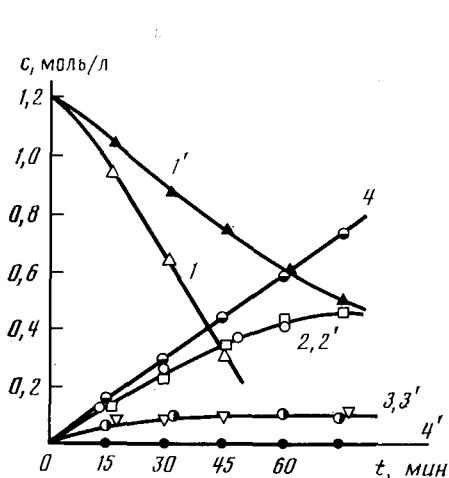


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые расходования стирола (1), накопления бензальдегида (2), окиси стирола (3) и полимерного продукта (4) при сопряженном окислении стирола и ацетальдегида воздухом в бензоле ( $70^\circ$ , 50 атм); цифры со штрихом — то же в присутствии  $2,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л нитроксильного радикала 4-окси-(I) [59]

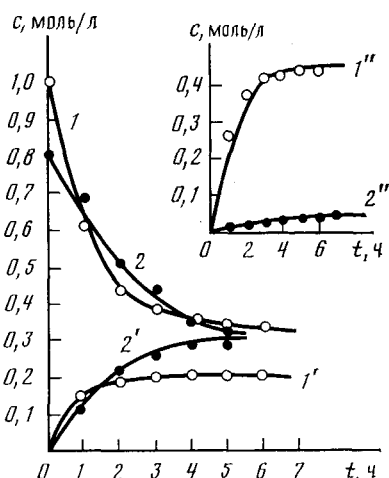


Рис. 5

Рис. 5. Кинетические кривые расходования метакролеина (1, 2) и накопления метакриловой кислоты (1', 2') и суммы побочных продуктов (1'', 2'') при жидкофазном окислении метакролеина воздухом в бензоле ( $70^\circ$ , 25 атм, катализатор  $\text{TiB}_2$  2,5 г/л) 1 — без ингибитора; 2 — в присутствии  $1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л нитроксила 4-окси-(I) [97]

ления процесса:



Принимая во внимание одновременное протекание в системе двух независимых процессов, можно прийти к выводу, что в результате реакции (12) (см. схему 1) нитроксил снижает концентрацию радикалов  $\text{MO}_2^\bullet$ , не влияя на стационарную концентрацию  $\text{RCOOO}^\bullet$ . Значительное изменение соотношения концентраций радикалов, ведущих разные направления процесса, в пользу  $\text{RCOOO}^\bullet$  приводит к наблюдаемому повышению селективности реакции по мономерным продуктам.

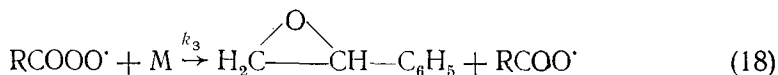
Наличие периода индукции, обусловленного введением нитроксила, свидетельствует о выполнении условия  $W_7 \gg W_{17}$ ; по окончании периода индукции, напротив,  $W_{17} > W_7$ . При этом скорость реакции (12) должна превышать скорость реакции (16) (в схеме 1), что является условием ингибирования полимерного направления процесса, т. е.

$$k_i [\text{RCO}^\bullet] \left[ \text{NO}^\bullet \right] < k_{\text{ж}} [\text{RCOOO}^\bullet] [\text{M}]$$



$$k_{12} [M] \left[ \text{>NO}\cdot \right] > k_{16} [MO_2] ^2$$

Учитывая, что при протекании реакций продолжения цепи



$$\frac{[RCOOO\cdot]}{[RCO\cdot]} = \frac{k_1 [O_2]}{(k_3 + k_u) [M]}; \quad \frac{[MO_2]}{[M]} = \frac{k_{14} [O_2]}{k_{15} [M]}$$

$$k_{жс} [RCOOO\cdot] [M] = k_{12} [M] \left[ \text{>NO}\cdot \right] = W_0$$

получаем

$$\frac{k_1 k_{жс} [O_2]}{k_7 (k_3 + k_u)} > \left[ \text{>NO}\cdot \right] > \frac{k_{14} (W_0 k_{16})^{1/2} [O_2]}{k_{12} k_{15} [M]} \quad (20)$$

Условие (20) определяет границы интервала концентраций нитроксильного радикала, в котором должен наблюдаться эффект избирательного ингибирования полимеризационных процессов, сопутствующих окислению в системе ацетальдегид — стирол. Аналогичным образом может быть выведено граничное условие и для других систем.

Явление селективного ингибирования может наблюдаться при окислении не только бинарных систем, но и индивидуальных соединений, имеющих несколько функциональных групп с различной реакционной способностью, например ненасыщенных альдегидов. Это было, в частности, использовано при разработке эффективного способа получения метакриловой кислоты [87] путем жидкофазного каталитического окисления метакролеина в присутствии нитроксидов (I) или 4-окси-(I). Он отличается простотой и экономичностью по сравнению с промышленным способом получения метакролеина из ацетона через циангидрин. На рис. 5 приведены кинетические кривые жидкофазного окисления метакролеина в метакриловую кислоту. Применение нитроксильных радикалов позволяет повысить селективность образования метакриловой кислоты до 75—80 мол. %. В качестве побочного продукта образуется главным образом уксусная кислота, которая также находит широкое применение [97].

В заключение сформулируем необходимые и достаточные условия селективного ингибирования:

1) существование в системе двух типов свободных радикалов, каждый из которых ответствен за образование определенного продукта или группы продуктов; 2) независимость концентрации радикалов одного типа от концентрации радикалов другого типа; 3) наличие в системе определенного количества ингибитора, удовлетворяющего условию (20); 4) поддержание требуемой концентрации ингибитора в течение достаточно длительного времени, необходимого для протекания химической реакции; при использовании нитроксидов выполнение этого условия обычно обеспечивается за счет эффективной регенерации.

Возможности применения нитроксильных радикалов в химии не ограничиваются уже известными направлениями, наиболее важными среди которых в настоящее время являются светостабилизация и ингибирование окислительной деструкции полимеров, стабилизация мономеров, а также обнаружение и определение активных химических частиц. В условиях уменьшения запасов нефтехимического сырья существенное значение не только с научной, но и с практической точки зрения приобретает способность нитроксильных радикалов повышать селективность окислительных превращений углеводородов в целевые продукты. Возможности увеличения эффективности таких процессов связаны с поис-

ком новых, более эффективных и в то же время дешевых нитроксидов, а также с разработкой экономичных способов получения нитроксильных радикалов, позволяющих в перспективе обеспечить потребности химической промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.
2. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
3. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979.
4. Forrester A. R., Hay J. M., Thomson R. H. Organic Chemistry of Stable Free Radicals. L.—N. Y.: Acad. Press, 1968.
5. Tachikawa Y., Yuki Gosei Kagaki Kyokaishi, 1978, v. 36, p. 362.
6. Dagonneau M., Ivanov V. B., Fozantsev E. G., Sholle V. D., Kagan E. S. Rev. Macromol. Chem. Phys., 1982—83, v. C22, p. 169.
7. Rozantsev E. G., Sholle V. D., Ivanov V. B., Smirnov V. A. In: Polymer Stabilization and Degradation/Eds. Klemchuk P. P. Washington, ACS Symposium Ser. 280, 1985.
8. Казарновский С. Н., Лебедев О. Л., Розанцев Э. Г. Открытие № 248 от 6.8.1981. Бюл. «Открытия в СССР». М.: ВНИИПИ, 1982.
9. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
10. Shlyapintokh V. Ya. Photochemical Transformations and Stabilization of Polymers. München: Karl Hanser Verlag, 1985.
11. ElMalatka S., Scott G. In: Degradation and Stabilization of Polyolefines/Ed. Allen N. S. L.—N. Y.: Appl. Sci. Publ., 1983.
12. Pazumovskii S. D., Zaikov G. E. Ozone and its Reactions with Organic Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1984.
13. Попов А. А., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. Окисление полимеров под нагрузкой. М.: Химия, 1986.
14. Shlyapintokh V. Ya., Ivanov V. B. In: Development in Polymer Stabilization, v. 5/Ed. Scott G. Appl. Sci. Publ., 1980, p. 41.
15. Carlsson D. J., Gorton A., Wiles D. M. Ibid., 1980, v. 1, p. 219.
16. Vink P. Ibid., 1977, v. 3, p. 117.
17. Tudos F., Balint G., Kelen T. Ibid., 1982, v. 6, p. 121.
18. Pospisil J. Ibid., 1985, v. 7, p. 1.
19. Scott G. Ibid., 1985, v. 7, p. 65.
20. Keana J. A. W. Chem. Rev., 1978, v. 78, p. 37.
21. Emanuel N. M., Zaikov G. E., Maizus Z. K. Oxidation of Organic Compounds. Medium Effects in Radical Reactions. Oxford: Pergamon Press, 1984.
22. Эмануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола. Модельная реакция. М.: Наука, 1984.
23. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1978.
24. Нейман М. Б., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 1178.
25. Хлопьянкина М. С., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Васильева А. Г. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 394.
26. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолекул. соединения, 1974, т. 16А, с. 2313.
27. Ковтун Г. А., Александров А. Л., Голубев В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2197.
28. Wilson R. L. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 3008.
29. Nigam S., Asmus K.-D., Willson R. L. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, v. 72, p. 2324.
30. Berger H., Bolsman T. A. B. M., Brouwert D. M. In: Development of Polymer Stabilization v. 6/Ed. Scott G. L.: Appl. Sci. Publ. 1982, p. 1.
31. Putirskaya G. V., Natus I. Radioanal. Letters, 1978, v. 35, p. 301.
32. Боболев А. В., Блюмберг Э. А., Розанцев Э. Г., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1968, т. 180, с. 1139.
33. Касаикина О. Т. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1976.
34. Maschke A., Shapiro B. S., Lampe F. W. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1876.
35. Судник М. Б., Романцев М. Ф., Шапиро А. Б., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 2813.
36. Brustad T., Nakken K. F. Abstracts IV Int. Cong. Rad. Res. Evian, 1970, p. 156.
37. Howard J. A., Tait J. C. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 4279.
38. Grattan D. W., Karlsson D. J., Howard J. A., Wiles D. M. Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 2834.
39. Bolsman T. A. B. M., Blok A. P., Frijns J. H. C. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1978, v. 97, p. 310.
40. Калашикова Л. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Розанцев Э. Г., Скрипко Л. А. Пласт. массы, 1966, т. 7, с. 10.
41. Thomas J. R., Tolmen C. A. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 2930.
42. Лобанова Т. В., Касаикина О. Т., Поваров Л. С., Шапиро А. Б., Гагарина А. Б. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 1154.

43. Касаикина О. Т., Лобанова Т. В., Розынов Б. В., Эмануэль Н. М. Там же, 1979, т. 249, с. 647.
44. Александров А. Л., Сипачева Т. И., Шувалов В. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 955.
45. Ковтун Г. А., Александров А. Л., Голубев В. А. Там же, 1974, с. 793.
46. Ковтун Г. А., Александров А. Л. Там же, 1974, с. 1274.
47. Thomas J. R. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5955.
48. Harle O. L., Thomas J. R. Ibid., 1957, v. 79, p. 2973.
49. Нейман М. Б. Успехи химии, 1964, т. 33, с. 28.
50. Шолле В. Д., Криницкая Л. А., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969, с. 149.
51. Howard J. A., Wiles D. M. J. Pol. Deg. Stab., 1979, v. 1, p. 69.
52. Brownlie J. T., Ingold K. U. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 2427.
53. Рубан Л. В., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Коханов Ю. В. Высокомолек. соединения, 1966, т. 8, с. 1642.
54. Azori M., Tudos F., Rockenbauer A., Simon P. React. Kinet. Catal. Letters, 1978, v. 8, p. 137.
55. Шапиро А. Б., Лебедева Л. П., Сускина В. И., Антипина Г. Н., Смирнов Л. Д., Левин П. И., Розанцев Э. Г. Высокомолекул. соединения, 1973, т. 15А, с. 2673.
56. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
57. Ясина Л. Л., Шапиро А. Б., Розанцев Э. Г. Пласт. массы, 1966, т. 7, с. 37.
58. Ясина Л. Л., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А., Скрипко Л. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1481.
59. Тавадян Л. А., Маслов С. А., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Журн. физ. химии, 1977, т. 51, с. 1301.
60. Смурова Л. А., Гагарина А. Б., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 904.
61. Смурова Л. А., Рубайло В. Л., Гагарина А. Б., Эмануэль Н. М. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 413.
62. Dickman M. H., Doedens R. J. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 2677.
63. Карташева З. С., Касаикина О. Т., Гагарина А. Б., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, с. 1173.
64. Карташева З. С., Касаикина О. Т., Гагарина А. Б., Эмануэль Н. М. Там же, 1981, т. 259, с. 885.
65. Мамедова Ю. Г., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 911.
66. Banks R. E., Haszeldin R. N., Stevenson M. J. J. Chem. Soc. C, 1966, p. 901.
67. Розанцев Э. Г., Голубев В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 891.
68. Бучаченко А. Л., Суханова О. П., Калашникова Л. А., Нейман М. Б. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 601.
69. Гурьянова В. В., Коварская Б. М., Криницкая Л. А., Нейман М. Б., Розанцев Э. Г. Высокомолекул. соединения, 1965, т. 7, с. 1515.
70. Schellenberg K. A., Hellerman L. A. J. Biol. Chem., 1958, v. 231, p. 547.
71. Рубан Л. В., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б. Высокомолекул. соединения, 1967, т. 9А, с. 1559.
72. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Степухович А. Д., Рафигов Э. А. Там же, 1976, т. 18Б, с. 419.
73. Жулин В. М., Сташина Г. А., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1511.
74. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2465.
75. Варданян Р. Л., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 247.
76. Шилов Ю. Б., Битталова Р. Б., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 388.
77. Варданян Р. Л., Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2818.
78. Маслов С. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974.
79. Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л., Шляпникох В. Я. Высокомолекул. соединения, 1977, т. 19Б, с. 359.
80. Кавун С. М., Бучаченко А. Л. Там же, 1967, т. 9Б, с. 661.
81. Хлопьянкина М. С., Бучаченко А. Л., Васильева А. Г., Нейман М. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1295.
82. Antoine F. Compt. rend., 1964, v. 258, p. 4742.
83. Maruyama K., Yoshioka T. Chem. Pharm. Bull., 1967, v. 15, p. 273.
84. Касаикина О. Т., Лобанова Т. В., Гагарина А. Б., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1407.
85. Маслов С. А., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 2188.
86. Маслов С. А., Блюмберг Э. А., Розанцев Э. Г., и др. А. с. СССР 429055; Б. И. 1974, № 19, с. 15.
87. Маслов С. А., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. и др. Пат. Франции 2341552 (1976).
88. Гольдфейн М. Д., Рафигов Э. А., Кожевников Н. В., Степухович А. Д. Высокомолекул. соединения, 1975, т. 17А, с. 1671.
89. Гольдфейн М. Д., Рафигов Э. А., Кожевников Н. В., Степухович А. Д. Там же, 1974, т. 16А, с. 672.
90. Плисс Е. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1978.
91. Мазалецкая Л. Н., Карпухина Г. В., Майзус З. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1981.

92. Таблицы констант скоростей элементарных реакций в газовой, жидкой и твердой фазах/Под ред. Кондратьева В. Н. Черногоровка: ИХФ АН СССР, 1976.
93. *Шляпникова И. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б.* Высокомолекул. соединения, 1979, т. 21Б, с. 521.
94. *Романцев М. Ф., Лысун Н. В., Судник М. Б., Павелко Г. Ф.* Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 100.
95. *Грива А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т.* Высокомолекул. соединения, 1979, т. 21А, с. 849.
96. *Вассерман А. М., Бучаченко А. Л.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1947.
97. *Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А., Тавадян Л. А., Маслов С. А., Эмануэль Н. М.* Материалы I Советско-французского симп. «Кинетика и механизм реакций окисления. Строение и стабилизация полимеров». Москва, 1977, с. 83.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва