

Циклические механизмы обрыва цепей в реакциях окисления органических соединений

Е.Т.Денисов

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московская область, факс (096) 515–3588*

Рассмотрены все известные к настоящему времени механизмы циклического (многократного) обрыва цепей с участием ароматических аминов, хинонов, нитроксильных радикалов и комплексов металлов переменной валентности в реакциях окисления углеводородов, полимеров, спиртов и алифатических аминов. Проведена их классификация и дан обобщающий анализ факторов, необходимых для реализации таких механизмов. Проанализированы причины ограничения числа циклов в циклическом механизме обрыва цепей.
Библиография — 84 ссылки.

Оглавление

I. Введение	547
II. Обрыв цепей на фенолах и ароматических аминах в реакциях окисления углеводородов	548
III. Циклический обрыв цепей при окислении спиртов, олефинов и аминов	549
IV. Циклический механизм обрыва цепей на хинонах в реакциях окисления спиртов и полимеров	552
V. Циклические механизмы обрыва цепей с участием нитроксильных радикалов	555
VI. Циклические механизмы обрыва цепей, включающие кислотный катализ	557
VII. Ионы и комплексы металлов переменной валентности как катализаторы обрыва цепей при окислении спиртов, аминов и олефинов	558
VIII. Заключение	560

I. Введение

Ингибиторы окисления (антиоксиданты) играют важную роль в современной технологии получения полимеров,^{1–4} смазочных материалов,⁵ углеводородного топлива,⁶ растворителей, полупродуктов органического синтеза⁷ и пищевых продуктов.⁸ Они также выполняют функцию защиты живых организмов от вредного действия кислорода, света, радиоактивного излучения. Последние три десятилетия отмечены интенсивным развитием исследований в области синтеза, физико-химических и биохимических свойств антиоксидантов и образующихся из них промежуточных продуктов. Среди них важное место занимают реакции ингибиторов и образующихся из них радикалов.^{9–11}

Окисление органических соединений кислородом в жидкой фазе протекает, как правило, по цепному механизму, при этом в продолжении цепи принимают участие пероксидные радикалы. Поэтому центральное место среди антиоксидантов занимают соединения, способные быстро реагировать с пероксидными радикалами, что приводит к обрыву цепи. Эффективными ингибиторами окисления являются фенолы, тиофенолы, ароматические амины. Они необратимо расходуются в реакции с пероксидными радикалами. В условиях

быстро развивающегося окисления, при достаточно высокой температуре или высокой интенсивности света, такие ингибиторы позволяют только на короткое время затормозить процесс.

В этой связи представляют интерес ингибирующие системы, которые обеспечивают возможность регенерации ингибитора, расходуемого в актах обрыва цепей. Это позволяет эффективно тормозить окислительный процесс, вводя ингибитор в достаточно низкой концентрации.

Циклический механизм обрыва цепей был открыт при исследовании окисления спиртов^{12–14} с использованием в качестве ингибиторов ароматических аминов. Вскоре была обнаружена способность ионов меди многократно обрывать цепи в процессе окисления циклогексанола.¹⁵ Циклические механизмы обрыва цепей обусловлены двойственной реакционной способностью гидроксипероксидных радикалов, образующихся при окислении спирта. Это было доказано на примере *n*-бензохинона,¹⁶ который обрывает цепи по циклическому механизму при окислении спирта, но практически не влияет на окисление углеводородов.

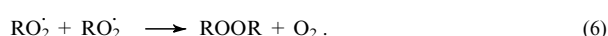
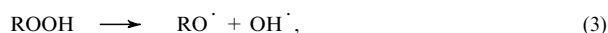
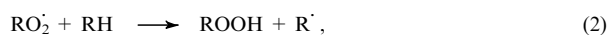
Возможность многократного обрыва цепей на стабильных нитроксильных радикалах была обнаружена в 1972 г.¹⁷ при окислении полимеров. Впоследствии была предложена принципиально новая трехкомпонентная система, обеспечивающая циклический обрыв цепей в условиях окисления углеводородов. Важную роль в этой системе, наряду с нитроксильными радикалами, играют спирт (первичный или вторичный) и органическая кислота, ответственные за кислотный катализ.¹⁸ Отдельные вопросы, касающиеся циклического обрыва цепей в процессах окисления, были рассмотрены в работах^{19–23} обзорного характера. Однако в полном объеме все известные на сегодня системы и механизмы циклического обрыва цепей при окислении органических

Е.Т.Денисов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией кинетики радикальных жидкофазных реакций ИХФЧ.
E-mail: denisov@icp.ac.ru
Область научных интересов: радикальные реакции, кинетика цепных процессов, ингибирование процессов окисления.

ких соединений впервые обсуждаются в настоящем обзоре. Здесь же анализируются причины, делающие возможной реализацию таких механизмов.

II. Обрыв цепей на фенолах и ароматических аминах в реакциях окисления углеводов

Окисление углеводов⁹ и многих других органических соединений^{24,25} протекает с участием алкильных ($R^\cdot$) и пероксидных ($RO_2^\cdot$) радикалов по цепному механизму, который включает следующие элементарные стадии:



При парциальном давлении кислорода 10–100 кПа и достаточно интенсивном перемешивании жидкой фазы (для облегчения диффузии кислорода в окисляемое вещество) алкильные радикалы очень быстро (за 10^{-6} – 10^{-4} с) превращаются в пероксидные. Обрыв цепей происходит по реакции (6), которая и лимитирует длину цепи:

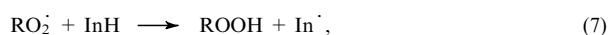
$$v = \frac{k_2[RH]}{(2k_6v_i)^{0.5}},$$

где v_i — скорость инициирования, k_2 и k_6 — константы скорости соответствующих стадий. Причем, чем ниже скорость реакции (6), тем длиннее цепь. Цепной режим реализуется при

$$k_2^2[RH]^2 > 2k_6v_i.$$

По мере накопления гидропероксида скорость инициирования возрастает и окисление ускоряется.

Введение ингибитора InH (фенол, амин) ускоряет обрыв цепей вследствие протекания следующих реакций:^{9–11}



где Mol — молекулярные продукты.

Если концентрация ингибитора достаточно высока, так что

$$k_7[InH] > (2k_6v_i)^{0.5},$$

то обрыв цепей будет происходить по реакциям (7)–(9), при этом длина цепи равна

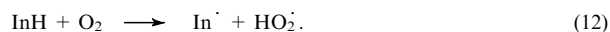
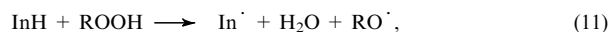
$$v = \frac{k_2[RH]}{fk_7[InH]},$$

где f — стехиометрический коэффициент ингибирования. Реакции (8) и (9) протекают очень быстро (константа скорости 10^8 – 10^9 л·моль⁻¹·с⁻¹), а лимитирует обрыв цепей реакция (7). В рамках обсуждаемой схемы, типичной для окисления углеводов, $f \cong 2$, если преобладает реакция (8), и $f \cong 1$, если преобладает реакция (9). Экспериментально измеренные значения f действительно находятся в этом диапазоне.²⁶

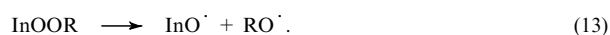
Радикалы $In^\cdot$ могут реагировать с ROOH и RH, с образованием радикалов $RO_2^\cdot$ и $R^\cdot$,²³ которые включают в себя продолжение цепи:



При достаточно высокой температуре (> 400 K) ингибитор начинает с заметной скоростью реагировать с гидропероксидом и кислородом, инициируя цепи.²³



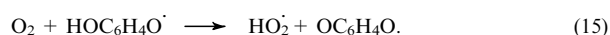
Хинолидные пероксиды InOOR — продукты рекомбинации фенольных и пероксидных радикалов — вновь распадаются на радикалы, которые инициируют окисление при достаточно высоких температурах.¹¹



При распаде *n*-алкоксизамещенных фенокисильных радикалов образуются алкильные радикалы, продолжающие цепь окисления.¹¹



Семихиноновые радикалы продолжают цепь, реагируя с кислородом.²⁷



Таким образом, кинетика ингибированного окисления, с одной стороны, зависит от ряда реакций, протекающих с участием ROOH, $RO_2^\cdot$, O_2 , а с другой — от реакций с участием ингибитора и образующихся из него радикалов.

Длительность тормозящего действия ингибитора определяется его концентрацией, реакционной способностью, условиями и режимом цепного окисления. При постоянной скорости инициирования и интенсивном обрыве цепей на ингибиторе ($f k_7[InH]_0 > (k_6 v_i)^{0.5}$) длительность периода индукции τ равна $f[InH]_0 v_i^{-1}$, т.е. она прямо пропорциональна концентрации введенного ингибитора и коэффициенту ингибирования. В условиях автоокисления, когда инициатором является образующийся гидропероксид, появляется обратная связь между эффективностью обрыва цепей на ингибиторе и периодом индукции τ . Вопрос о механизме и эффективности действия ингибиторов окисления подробно рассмотрен в ряде монографий и обзоров.^{3,6,9–11} Важно отметить, что во всех случаях период индукции ингибированного окисления зависит от коэффициента f и концентрации ингибитора. Связанные с участием ингибитора реакции (7)–(15) можно разделить на две группы: реакции, которые не влияют на коэффициент f (реакции (7), (–7), (10)), и реакции, протекание которых сказывается на величине f (реакции (8), (9), (11)–(15)).

Казалось бы, затормозить окисление можно, вводя ингибитор в высокой концентрации. Однако и теория, и опыт свидетельствуют, что использование ингибитора в больших концентрациях снижает его эффективность и иногда приводит не к удлинению, а к сокращению периода индукции. Это объясняется следующими причинами. Повышение концентрации ингибитора ведет к увеличению квазистационарной концентрации радикалов $In^\cdot$, а это вызывает более интенсивное протекание реакций продолжения цепи с его участием (реакции (10), (–7), (14) и (15)). Скорость реакций инициирования (11) и (12) с участием ингибитора прямо пропорциональна его концентрации. Поэтому повышать концентрацию ингибитора целесообразно лишь до такой величины, при которой инициирование с его участием незначительно.

Есть и другие причины нежелательности высоких концентраций антиоксиданта. Во-первых, при высоких концентрациях ускоряется процесс испарения ингибитора из образца

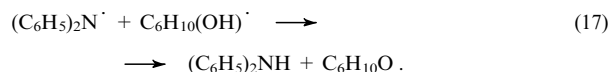
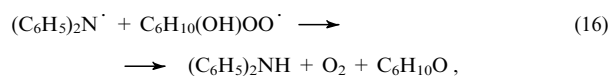
полимера или его вымывание, если он находится в контакте с жидкостью. Во-вторых, антиоксидант в высоких концентрациях может оказывать токсическое действие на организм. В-третьих, антиоксиданты ухудшают физико-механические свойства полимерных изделий. В-четвертых, введение больших количеств сравнительно дорогого антиоксиданта заметно повышает стоимость изделия или продукта. В отдельных случаях эту противоречивую ситуацию удается разрешить, используя антиоксиданты, которые обеспечивают многократный обрыв цепей в расчете на одну исходную молекулу ингибитора благодаря реализации циклического механизма обрыва. В этих случаях удается обеспечить длительное торможение окислительного процесса небольшим количеством ингибитора.

Важную роль при выявлении и исследовании циклических механизмов обрыва цепей сыграли опыты по измерению коэффициента f . Существенно отметить, что этот коэффициент является стехиометрическим только тогда, когда он определяется протеканием реакций (7)–(9). Если же реализуется циклический обрыв цепей, то на величине коэффициента f сказывается конкуренция между реакциями необратимой гибели радикала $\text{In}^\cdot$, с одной стороны, и превращения $\text{In}^\cdot$ в исходную форму InH , с другой. В таких системах его следует считать и называть коэффициентом ингибирования.

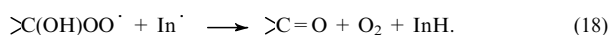
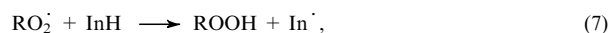
Для измерения коэффициента f применяют различные методы. При использовании в качестве ингибиторов ароматических аминов его находят из отношения v_i/v_{InH} , где v_{InH} — скорость расходования амина в опыте с постоянной скоростью инициирования. Концентрацию амина измеряли колориметрически после его превращения в ярко окрашенное соединение.^{12–14} При использовании в качестве ингибиторов стабильных нитроксильных радикалов за изменением их концентрации в ходе опыта следили методом ЭПР.^{17,18} Расходование хинона оценивали по нарастанию скорости иницированного окисления в ходе опыта.¹⁶ В случае ингибирования соединениями металлов переменной валентности в основу оценки был положен период индукции.

III. Циклический обрыв цепей при окислении спиртов, олефинов и аминов

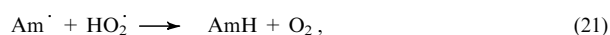
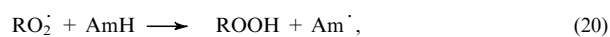
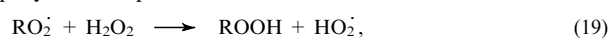
Высокое значение коэффициента ингибирования ($f = 28$) было впервые зафиксировано при окислении циклогексанола в присутствии α -нафтиламина (393 К, инициатор — *трет*-бутилпероксид, $p_{\text{O}_2} = 10^5$ кПа).¹² При окислении *n*-декана в тех же условиях $f = 2.5$. При окислении смесей *n*-декан–циклогексанол коэффициент f по мере роста концентрации циклогексанола увеличивался от 2.5 (в чистом декане) до 28 (в чистом спирте).¹² При окислении циклогексанола в присутствии тетрафенилгидразина дифениламинильные радикалы, источником которых служит тетрафенилгидразин, восстанавливаются до дифениламина.¹⁴ Этот вывод нашел подтверждение в работе²⁸. Как в атмосфере кислорода, так и в инертной атмосфере дифениламин образуется только в присутствии инициатора. В первом случае аминильный радикал восстанавливается гидропероксидным радикалом спирта, во втором — гидроксиалкильным:



На основании этих результатов был предложен следующий циклический механизм обрыва цепей:¹⁴



Высокими значениями коэффициентов ингибирования ($f \gg 2$) характеризуется окисление первичных и вторичных спиртов в присутствии α -нафтиламина, дифениламина, β -нафтиламина и фенил- α -нафтиламина.^{12–14} Алкилпероксидные и α -кетопероксидные радикалы, как и пероксидные радикалы третичных спиртов, не способны восстанавливать аминильные радикалы. Так, при ингибировании окисления *трет*-бутанола α -нафтиламином $f = 2$, что совпадает с величиной, найденной при окислении парафинового углеводорода.¹⁴ Однако введение в окисляющийся *трет*-бутанол пероксида водорода приводит к реализации циклического механизма обрыва цепей (ингибитор — α -нафтиламин, 393 К, инициатор — кумилпероксид, $p_{\text{O}_2} = 100$ кПа).²⁹ Это обусловлено участием в обрыве цепей образующихся радикалов $\text{HO}_2^\cdot$:

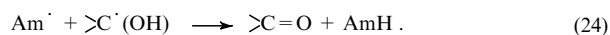
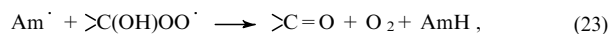
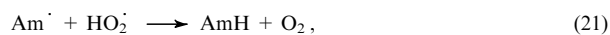


где AmH — амин (в данном случае α -нафтиламин).

Поскольку пероксидные радикалы спирта распадаются на карбонильное соединение и $\text{HO}_2^\cdot$,

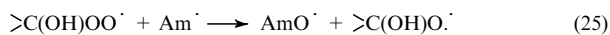


то в условиях окисления спирта параллельно идут три реакции восстановления образующегося из амина аминильного радикала:

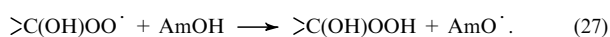
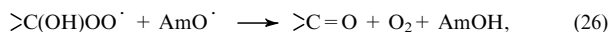


В присутствии растворенного кислорода гидроксиалкильные радикалы очень быстро превращаются в гидрокси-пероксидные, так что в восстановлении аминильных радикалов принимают участие только $\text{>C(OH)OO}^\cdot$ и $\text{HO}_2^\cdot$. Чем выше температура, тем интенсивнее идет распад гидрокси-пероксидных радикалов и тем больше доля участия радикалов $\text{HO}_2^\cdot$ в регенерации амина.

Как показало наше исследование,³⁰ в случае многократного обрыва цепей на ароматических аминах при окислении спиртов ситуация является более сложной. Наряду с реакцией (23) идет реакция



В свою очередь, нитроксильный радикал дает начало новому циклическому механизму обрыва цепей по реакциям

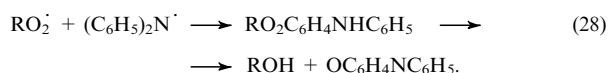


При торможении окисления изопропанола дифениламин зафиксировано образование промежуточного нитроксильного радикала, и обрыв цепей происходит по циклическим механизмам с участием как $\text{Am}^\cdot$, так и $\text{AmO}^\cdot$.³⁰ Если же окисление изопропанола тормозится бис(*n*-метоксифенил)амином, то реализуется только цикл с участием нитроксильного радикала.³⁰

Органические кислоты тормозят образование нитроксильных радикалов по реакции (25).³¹ Вероятно, образование водородной связи типа $\text{N} \dots \text{HO} \text{C}(\text{O})\text{R}$ приводит к

экранированию азота, что делает невозможным присоединение к нему кислорода с образованием нитроксильного радикала. Таким образом, продукты окисления углеводов (кислоты) влияют на механизм циклического обрыва цепей.

Как уже отмечалось выше, длительность тормозящего действия ингибитора прямо пропорциональна величине f . В системах с циклическим механизмом обрыва цепей коэффициент f зависит от соотношения констант скоростей двух реакций, в которых ингибитор регенерируется и необратимо расходуется. При окислении спиртов аминильные радикалы необратимо расходуются по реакциям (25) и



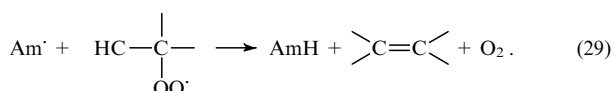
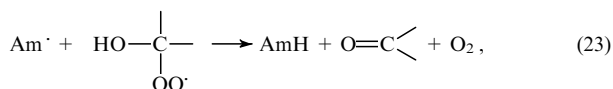
Образование нитроксильного радикала (реакция (25)) и хинонимина (реакция (28)) делает невозможным регенерацию амина, так что каждая из этих реакций прерывает цикл на аминильном радикале. В этом случае

$$f = 1 + \frac{k_{23}}{k_{25} + k_{28}}.$$

В табл. 1 представлены коэффициенты ингибирования и константы скорости обрыва в системах с циклическим механизмом обрыва цепей на ароматических аминах. Константы скорости, естественно, являются эффективными и характеризуют прежде всего лимитирующую стадию процесса обрыва цепей.

Специального рассмотрения заслуживает вопрос о том, почему аминильные радикалы обеспечивают циклический обрыв цепей в системах, где образуются радикалы $\text{HO}_2^\cdot$ и $\text{C}(\text{OH})\text{OO}^\cdot$, но не обеспечивают его в процессах окисления углеводов, когда цепь ведут алкилпероксидные радикалы $\text{ROO}^\cdot$.⁴²

В принципе, возможно диспропорционирование между аминильным и пероксидными радикалами с участием как $\text{O}-\text{H}$ -, так и $\text{C}-\text{H}$ -связей:



Ниже приведены теплоты реакций (ΔH) диспропорционирования дифениламинильных радикалов как с гидроксил-, так и с алкилсодержащими пероксидными радикалами:⁴²

Пероксидный радикал	$-\Delta H$, кДж·моль ⁻¹
$\text{HO}_2^\cdot$	161
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{O}_2^\cdot$	145
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})\text{O}_2^\cdot$	135
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2^\cdot$	95
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2^\cdot$	84

Как видно, все эти реакции экзотермичны, а величины ΔH достаточно близки друг к другу. Казалось бы, они должны протекать одинаково быстро. Ответ на вопрос, насколько легко аминильные радикалы реагируют с $\text{O}-\text{H}$ - и $\text{C}-\text{H}$ -связями пероксидных радикалов, может дать анализ этих реакций с помощью параболической модели переходного состояния.^{43–45} Эта модель рассматривает переходное состояние в реакции радикального отрыва как точку пересечения двух невозмущенных параболических термов, один из которых описывает потенциальную энергию атакуемой связи, а другой — образующейся связи. Модель позволяет по

экспериментальным данным (энергия активации, константа скорости) вычислить такую важную характеристику элементарного акта, как расстояние, на которое перемещается атакуемый атом водорода. В свою очередь, отсюда можно рассчитать энергию активации термонейтральной реакции данного класса. Под классом реакций подразумевается совокупность всех структурно подобных реакций, для которых характерно одно и то же расстояние перемещения атома в элементарном акте. Например, к одному классу принадлежат все реакции $\text{RO}_2^\cdot + \text{RH}$, в которых атакуется алифатический водород.

Каждая элементарная реакция характеризуется в такой модели энтальпией ΔH_e , включающей в себя разность нулевых энергий реагирующих связей, а также энергией активации E_e , которая представляет собой сумму экспериментально измеренной энергии активации E и энергии нулевого колебания атакуемой связи (для $\text{O}-\text{H}$ -связи последняя равна 21 кДж·моль⁻¹). Энергии активации всех термонейтральных реакций радикального отрыва ($E_{e,0}$) и коэффициенты α для реакций этого класса одинаковы.⁴⁵

Анализ экспериментальных данных показал, что в реакциях с углеводородами, фенолами и гидропероксидами аминильные радикалы обладают чрезвычайно высокой активностью по отношению именно к связям $\text{O}-\text{H}$.⁴⁶ Ниже приведены значения $E_{e,0}$ для реакций аминильных радикалов с различными соединениями:⁴⁶

Соединение	$E_{e,0}$, кДж·моль ⁻¹
ROOH	39.0
ArOH	41.8
AmOH	32.2
AlkH	69.7
AralkH	81.7

Между реакциями аминильных радикалов с $\text{O}-\text{H}$ - ($E_{e,0}$ от 32 до 42 кДж·моль⁻¹) и $\text{C}-\text{H}$ -связями ($E_{e,0}$ от 70 до 82 кДж·моль⁻¹) имеется большое различие, с которым связано следующее важное обстоятельство.

Как известно, с уменьшением ΔH энергии активации реакции также уменьшается. Согласно параболической модели,⁴⁵ в случае высокоэкзотермических реакций при достаточно высоких значениях ΔH_e энергия активации $E = 0.5 RT$. Переход от больших энергий активации к $E = 0.5 RT$ происходит при некотором минимальном значении ΔH_e ($\Delta H_{e,\min}$), которое зависит от $E_{e,0}$ реакций рассматриваемого класса. Чем выше $E_{e,0}$, тем больше $\Delta H_{e,\min}$ и шире диапазон ΔH , при которых $E > 0.5 RT$.

Для реакции аминильного радикала с $\text{O}-\text{H}$ -связью ROOH $\Delta H_{e,\min} = -39.4$ кДж·моль⁻¹, что существенно меньше по абсолютной величине, чем $\Delta H_{e,\min}$ для реакций дифениламинильного радикала с $\text{HO}_2^\cdot$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{O}_2^\cdot$ (-161 ÷ -135 кДж·моль⁻¹, см. выше). Следовательно, все эти реакции практически не требуют энергии активации, т.е. протекают достаточно быстро. Величина $E_{e,0}$ для реакций $\text{Am}^\cdot$ с $\text{C}-\text{H}$ -связью значительно выше,⁴⁶ и ей соответствует $\Delta H_{e,\min} = -141.1$ кДж·моль⁻¹. Для реакций дифениламинильных радикалов с $\beta\text{-C}-\text{H}$ -связями алкилпероксидных радикалов $-\Delta H = 84-95$ кДж·моль⁻¹, что меньше $\Delta H_{e,\min}$. Следовательно, эти реакции должны протекать с энергией активации $E > 0.5 RT$, т.е. их скорость значительно меньше скорости взаимодействия $\text{Am}^\cdot$ с $\text{O}-\text{H}$ -связью соответствующих пероксидных радикалов.

Для окончательного ответа на вопрос, почему циклический механизм обрыва цепей реализуется в системах, где цепь ведут радикалы $\text{HO}_2^\cdot$ и $>\text{C}(\text{OH})\text{OO}^\cdot$, и не реализуется при окислении углеводов, необходимо сравнить константы скорости реакций диспропорционирования, в которых из $\text{Am}^\cdot$ образуется исходный AmH (реакции (23) и (27)), и необратимой гибели $\text{Am}^\cdot$ (реакция (28)). Дифениламиниль-

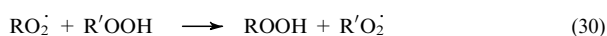
Таблица 1. Коэффициенты ингибирования и константы скорости реакций пероксидных радикалов с ароматическими аминами в системах с циклическим механизмом обрыва цепей.

Амин	Субстрат	Пероксидный радикал	T, K	f	$k \cdot 10^{-4}$, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	Ссылки
(C ₆ H ₅) ₂ NH	(CH ₃) ₂ CHOH	RO ₂ [•]	343	> 23	—	30
(C ₆ H ₅) ₂ NH	$\overline{\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2}$	HO ₂ [•]	348	200	—	32
(C ₆ H ₅) ₂ NH	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH=CHCOOC ₂ H ₅	HO ₂ [•]	323	20	36.0	33
(C ₆ H ₅) ₂ NH	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH=CHCOOCH ₃	HO ₂ [•]	323	20	28.0	33
(C ₆ H ₅) ₂ NH	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH=CHCOOC ₆ H ₅	HO ₂ [•]	323	20	1.1	33
(C ₆ H ₅) ₂ NH	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂ [•]	393	56	0.5	34
(C ₆ H ₅) ₂ NH	(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ OCO(CH ₃)C=CH ₂	RO ₂ [•]	323	10	0.6	35
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	RO ₂ [•]	313	26	6.5	36
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	(CH ₃) ₂ CHOH	RO ₂ [•]	343	22	—	30
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	cyclo-[N(CH ₃)(CH ₂) ₅]	RO ₂ [•]	323	52	7.3	37
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	N(CH ₂ CH ₃) ₃	RO ₂ [•]	313	80	44.0	38
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	cyclo-C ₆ H ₁₁ N(CH ₃) ₂	RO ₂ [•]	323	70	150	38
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	CH ₃ CON(CH ₂ CH ₃) ₂	RO ₂ [•]	348	30	> 10	39
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	RO ₂ [•]	348	18	2.2	40
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	(C ₄ H ₉) ₂ NH	RO ₂ [•]	348	29	4.2	40
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	RO ₂ [•]	338	25	0.82	40
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	C ₆ H ₅ CH ₂ NHCH ₃	RO ₂ [•]	333	> 10	3.7	38
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ OCO(CH ₃)C=CH ₂	RO ₂ [•]	323	18	1.2	35
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	(CH ₃) ₂ NC ₄ H ₉	RO ₂ [•]	323	16	10.6	41
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NH	(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ OCOCH ₂ CH ₃	RO ₂ [•]	323	26	8.0	41
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ OCO(CH ₃)C=CH ₂	RO ₂ [•]	323	10	0.6	35
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	RO ₂ [•]	348	16	0.08	40
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂ [•]	393	56	0.13	34
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	$\overline{\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2}$	HO ₂ [•]	348	28	—	32
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂ [•]	393	28	3.2	12
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂ [•]	413	30	—	12
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂ [•]	393	28	—	13
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂ [•]	348	15	—	14
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂ [•]	348	90	—	29
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	(CH ₃) ₂ CHOH	RO ₂ [•]	348	90	—	29
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH + H ₂ O ₂	HO ₂ [•]	398	22	—	29
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ N(CH ₃) ₂	RO ₂ [•]	323	> 4	4.2	38
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	RO ₂ [•]	347	12	—	13
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	RO ₂ [•]	383	17	—	13
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	RO ₂ [•]	347	12	—	13
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₃	RO ₂ [•]	347	12	—	13
1-C ₁₀ N ₇ NH ₂	(CH ₃) ₃ COH + H ₂ O ₂	RO ₂ [•]	358	9	—	13
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	(CH ₃) ₃ COH + H ₂ O ₂	HO ₂ [•]	348	22	—	29
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	(CH ₃) ₂ CHOH	RO ₂ [•]	348	90	—	29
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	RO ₂ [•]	313	—	0.16	36
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	cyclo-[N(CH ₃)(CH ₂) ₅]	RO ₂ [•]	323	—	0.20	37
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	N(CH ₂ CH ₃) ₃	RO ₂ [•]	313	—	1.3	38
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	(C ₄ H ₉) ₂ NH	RO ₂ [•]	348	26	0.15	40
1-C ₁₀ H ₇ NH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	RO ₂ [•]	338	30	0.16	40
2-C ₁₀ H ₇ NH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	RO ₂ [•]	347	6	—	13
2-C ₁₀ H ₇ NH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂ [•]	393	28	0.2	34
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₄ NH-2'-C ₁₀ H ₇	(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ OCO(CH ₃)C=CH ₂	RO ₂ [•]	323	26	12.0	35
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₄ NH-2'-C ₁₀ H ₇	$\overline{\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2}$	HO ₂ [•]	348	6.5	—	32
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₄ NH-2'-C ₁₀ H ₇	$\overline{\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2}$	HO ₂ [•]	313	22	—	32
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₄ NH-2'-C ₁₀ H ₇	cyclo-[N(CH ₃)(CH ₂) ₅]	RO ₂ [•]	323	43	8.2	37
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₄ NH-2'-C ₁₀ H ₇	cyclo-C ₆ H ₁₁ N(CH ₃) ₂	RO ₂ [•]	323	17	21.0	38
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₄ NH-2'-C ₁₀ H ₇	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH=CHCOOC ₂ H ₅	HO ₂ [•]	323	40	26.0	33
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₄ NH-2'-C ₁₀ H ₇	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅	HO ₂ [•]	323	40	17.0	33
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₄ NH-2'-C ₁₀ H ₇	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	RO ₂ [•]	313	22	4.0	36
4-C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₄ NHCH(CH ₃) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂ [•]	393	200	—	34
1-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₅	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂ [•]	393	15	—	34
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₅	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂ [•]	393	26	0.9	34
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₅	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	RO ₂ [•]	348	36	1.2	40
(4-C ₆ H ₅ NH-4'-C ₆ H ₄ O) ₂ Si(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ CHOH	RO ₂ [•]	343	18	—	30
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	RO ₂ [•]	338	52	1.2	40
2-C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₅	cyclo-C ₆ H ₁₁ N(CH ₃) ₂	RO ₂ [•]	323	20	1.0	38

ный радикал реагирует с $\text{RO}_2^\cdot$ по двум параллельным реакциям (25) и (28) примерно с одинаковой скоростью.³⁰ Известно, что константа скорости суммарной реакции $k = 6 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.⁴⁷). Отсюда следует, что константа скорости присоединения пероксидного радикала к ароматическому кольцу дифениламинильного радикала k_{28} равна $3 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Для реализации циклического механизма необходимо выполнение неравенств $k_{21} > k_{28}$ или $k_{23} > k_{28}$. Поэтому необходимо оценить константы скоростей диспропорционирования $\text{Am}^\cdot$ и $\text{RO}_2^\cdot$ и регенерации AmH . При этом следует иметь в виду, что согласно параболической модели в случае высокоэкзотермических реакций предэкспоненциальный множитель A связан с энтальпией реакции при $\Delta H_e > \Delta H_{e,\min}$ зависимостью⁴⁸

$$\left(\frac{A}{A_0}\right)^{0.5} = 1 - \beta[|\Delta H_e|^{0.5} - |\Delta H_{e,\min}|^{0.5}].$$

Для реакций этого класса $A_0 = A$ при $\Delta H_e < \Delta H_{e,\min}$, а коэффициент β для реакций



равен $1.6 \text{ кДж}^{-0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$ (см.⁴²). Энергия активации, которая в случае экзотермических реакций с $\Delta H_e > \Delta H_{e,\min}$ составляет $0.5 RT$, а для реакций с $\Delta H_e < \Delta H_{e,\min}$ превышает эту величину, может быть рассчитана по формулам параболической модели.⁴⁵

Энергии активации и константы скорости реакций (21), (23) и (29) дифениламинильного радикала с различными $\text{RO}_2^\cdot$, рассчитанные таким способом, представлены ниже:⁴²

Пероксидный радикал	E , кДж·моль ⁻¹	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2^\cdot$	16.6	$1.5 \cdot 10^7$
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2^\cdot$	19.8	$3.1 \cdot 10^6$
$\text{HO}_2^\cdot$	1.4	$8.4 \cdot 10^9$

Как видно, константы скорости реакций диспропорционирования аминильного и пероксидных радикалов (k_{29}), в которых участвует С—Н-связь, существенно меньше константы скорости присоединения $\text{RO}_2^\cdot$ к ароматическому кольцу аминильного радикала ($k_{28} = 3 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Наоборот, реакция $\text{Am}^\cdot$ с $\text{HO}_2^\cdot$ протекает очень быстро и может успешно конкурировать с реакцией присоединения. Таким образом, параболическая модель дает результат, хорошо согласующийся с экспериментом.

Причина различной реакционной способности $\text{Am}^\cdot$ по отношению к алкил- и гидроксилсодержащим пероксидным радикалам кроется в энергетике переходных состояний типа $\text{C} \dots \text{H} \dots \text{N}$ и $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{N}$. В первом случае в энергию переходного состояния большой вклад вносит триплетное отталкивание, так как связь С—Н является достаточно прочной и ее несвязывающая орбиталь обладает высокой энергией.⁴⁵ Во втором случае в гипотетическом соединении ROOAm имеется слабая связь N—O и вклад триплетного отталкивания в $E_{e,0}$ незначителен. Кроме триплетного отталкивания важную роль играет и электроотрицательность атомов, формирующих реакционный центр переходного состояния:⁴⁵ чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем ниже активационный барьер $E_{e,0}$. И в этом отношении различие между реакционными центрами $\text{C} \dots \text{H} \dots \text{N}$ и $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{N}$ говорит в пользу последнего: атомы С и N по своему сродству к электрону близки друг к другу, тогда как электроотрицательности атомов О и N существенно различны.

Реакция типа (18) с участием фенокисильных радикалов, как показывает оценка по формулам параболической модели,⁴⁵ также не требует энергии активации (в этом случае $\Delta H_e > \Delta H_{e,\min} = 57 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Однако присоеди-

нение $\text{RO}_2^\cdot$ к ароматическому кольцу фенокисильного радикала протекает очень быстро, так что константа скорости этой реакции определяется диффузионными процессами.¹¹ С этим согласуются и данные о величинах $E_{e,0}$: для реакций $\text{ArO}^\cdot + \text{HOOR}$ (реакционный центр $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$) и реакций $\text{Am}^\cdot + \text{HOOR}$ (реакционный центр $\text{N} \dots \text{H} \dots \text{O}$) они составляют 45.3 и 39.0 кДж·моль⁻¹ соответственно.⁴⁶ В то же время расчет предэкспоненциального множителя по параболической модели свидетельствует, что в реакции ROON с участием аминильного радикала константа скорости k_{-7} в несколько раз выше, чем в реакции с участием фенокисильного радикала, при одинаковой энтальпии реакции. В силу этих двух обстоятельств необратимая гибель $\text{ArO}^\cdot$ в реакциях с $\text{HO}_2^\cdot$ и $>\text{C}(\text{OH})\text{O}_2^\cdot$ протекает быстрее, чем превращение $\text{ArO}^\cdot$ в ArOH , и циклический механизм обрыва цепей на фенолах не реализуется. Исключение составляют гидрохиноны, которые будут рассмотрены ниже.

Ароматические амины вызывают циклический обрыв цепей при окислении алифатических первичных и вторичных аминов (см. табл.1). Регенерация AmH из $\text{Am}^\cdot$ происходит в результате взаимодействия $\text{Am}^\cdot$ с N—H-связью пероксидного радикала $\text{RCH}(\text{NHR}')\text{O}_2^\cdot$. Помимо AmH образуются имин $\text{RCH}=\text{NR}'$ и O_2 , т.е. имеет место реакция, аналогичная (23). Быстрое протекание этой реакции при участии первичных и вторичных алифатических аминов, видимо, обусловлено слабым триплетным отталкиванием, так как в этом случае возникает переходное состояние типа $\text{N} \dots \text{H} \dots \text{N}$, а энергия диссоциации связи N—N существенно ниже, чем связей N—C и C—C. Это видно из сравнения энергий диссоциации $D_{\text{C}-\text{C}}$, $D_{\text{N}-\text{N}}$ и $D_{\text{N}-\text{C}}$ (см. справочники^{26,49}):

Соединение	D , кДж·моль ⁻¹
CH_3-CH_3	376
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	275
$\text{H}_2\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$	219
$\text{CH}_3-\text{NHC}_6\text{H}_5$	299
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	119

Циклический обрыв цепей на ароматических аминах происходит и при окислении третичных алифатических аминов (см. табл.1). Для объяснения этого факта был предложен механизм регенерации $\text{Am}^\cdot$ в AmH с участием β-С—Н-связей (реакция (29)),³⁹ но его реализации препятствует высокая энергия активации. Так как третичные амины обладают низким потенциалом ионизации и легко вступают в реакции с переносом электрона, то, вероятнее всего, циклический механизм в подобных системах представляет собой последовательность таких реакций подобно тому, как это происходит в системах с комплексами металлов переменной валентности (см. ниже).

IV. Циклический механизм обрыва цепей на хинонах в реакциях окисления спиртов и полимеров

Хиноны (Q) хорошо известны как ингибиторы радикальной полимеризации; они обрывают цепи, присоединяя алкильные радикалы по реакциям⁵⁰

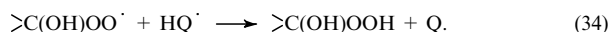
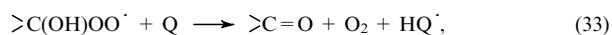


В то же время хиноны не тормозят окисление углеводов, так как алкильные радикалы очень быстро реагируют с кислородом (см. гл. II), давая алкилпероксидные радикалы, которые с хинонами практически не взаимодействуют. Только при окислении полимеров хиноны проявляют себя как ингибиторы. При этом обрыв цепей происходит в результате взаимодействия хинонов с алкиль-

Таблица 2. Коэффициенты ингибирования и константы скорости реакций хинонов и гидрохинонов с $\text{RO}_2^\cdot$ в системах с циклическим механизмом обрыва цепей.

InH	RH	$\text{RO}_2^\cdot$	T, K	f	$k \cdot 10^{-4},$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылки
4-НОС ₆ Н ₄ ОН	cyclo-[N(CH ₃)(CH ₂) ₅]	$\text{RO}_2^\cdot$	323	14	3.2	38
4-НОС ₆ Н ₄ ОН	N(CH ₂ CH ₃) ₃	$\text{RO}_2^\cdot$	313	> 20	14.0	38
4-НОС ₆ Н ₄ ОН	cyclo-C ₆ H ₁₁ N(CH ₃) ₂	$\text{RO}_2^\cdot$	323	20	7.2	38
4-НОС ₆ Н ₄ ОН	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	$\text{RO}_2^\cdot$	313	—	0.7	36
4-НОС ₆ Н ₄ ОН	CH ₃ CON(CH ₂ CH ₃) ₂	$\text{RO}_2^\cdot$	348	10	0.94	39
4-НОС ₆ Н ₄ ОН	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH=CHCOOC ₂ H ₅	$\text{HO}_2^\cdot$	323	15	14.0	33
4-НОС ₆ Н ₄ ОН	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅	$\text{HO}_2^\cdot$	323	15	0.3	33
4-ОС ₆ Н ₄ О	cyclo-[N(CH ₃)(CH ₂) ₅]	$\text{RO}_2^\cdot$	323	8	4.0	38
4-ОС ₆ Н ₄ О	N(CH ₂ CH ₃) ₃	$\text{RO}_2^\cdot$	313	> 10	29.0	38
4-ОС ₆ Н ₄ О	cyclo-C ₆ H ₁₁ N(CH ₃) ₂	$\text{RO}_2^\cdot$	323	16	2.7	38
4-ОС ₆ Н ₄ О	(CH ₃) ₂ CHOH	$\text{RO}_2^\cdot$	344	23	29.0	16
4-ОС ₆ Н ₄ О	cyclo-[(CH=CH) ₂ CH ₂ CH ₂]	$\text{HO}_2^\cdot$	348	70	—	32
4-ОС ₆ Н ₄ О	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	$\text{RO}_2^\cdot$	313	—	1.0	36
4-ОС ₆ Н ₄ О	(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₃ CH ₃	$\text{RO}_2^\cdot$	323	12	4.2	41
4-ОС ₆ Н ₄ О	(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ OCOC(CH ₃)=CH ₂	$\text{HO}_2^\cdot$	323	34	1.6	35
C ₆ H ₅ NC ₆ H ₄ О	(CH ₃) ₂ CHOH	$\text{RO}_2^\cdot$	343	12	20.0	30
Стильбенхинон	Полипропилен	$\text{HO}_2^\cdot$	365	20	—	42

ными макрорадикалами,⁵¹ что связано со спецификой окисления полимеров в твердой фазе и сравнительно медленным взаимодействием алкильных макрорадикалов с O_2 в полимерной матрице.³ Хиноны также очень эффективно и в течение длительного времени тормозят окисление спиртов, обеспечивая циклический обрыв цепей по реакциям¹⁶



По аналогичному механизму протекает торможение хиноном и гидрохиноном процессов окисления циклогексана, 1,2-замещенных этиленов и алифатических аминов. Величины стехиометрических коэффициентов ингибирования и констант скоростей реакций (f и k) для соответствующих реакций с участием пероксидных радикалов ($\text{HO}_2^\cdot$, $>\text{C}(\text{OH})\text{OO}^\cdot$ и $>\text{C}(\text{NHR})\text{O}_2^\cdot$) приведены в табл. 2. Коэффициенты f в этих реакциях имеют достаточно высокие значения — от 8 до 70. Необратимое расходование хинона в таких системах, очевидно, происходит в результате присоединения $\text{RO}_2^\cdot$ к ароматическому кольцу хинона с последующим распадом образовавшегося аддукта.

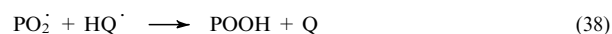
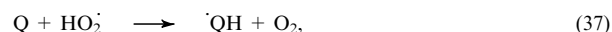
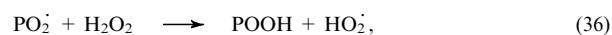
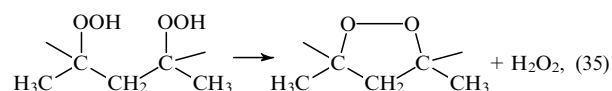
Особый интерес представляют данные о торможении хинонами процессов окисления полимеров (полиэтилена, полипропилена).⁵¹ Выше уже отмечалось, что бензохинон, тормозящий инициированное окисление полимера, проявляет себя как типичный акцептор алкильных радикалов. Он снижает скорость цепного окисления, которая подчиняется следующей зависимости:

$$v \sim v_i P_{\text{O}_2} [\text{Q}]^{-1}.$$

В этом случае обрыв цепей происходит стехиометрически: одна молекула хинона обрывает две цепи.

Однако при введении стильбенхинона в предварительно окисленный и содержащий гидропероксидные группы полимер наблюдается совершенно иная картина.⁵² В этом случае хинон приобретает способность многократно обрывать цепи ($f = 20$ при окислении полипропилена с концентрацией гидропероксидных групп $[\text{POOH}] = 0.13 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, $T = 365 \text{ K}$). Обрыв цепей при $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Па}$ происходит преимущественно по реакции с пероксидными радикалами. Возрастание эффективности тормозящего действия хинона связано с тем, что в окисленном полипропилене, содержащем ассоциированные β -ООН-группы, последние распадаются с образованием пероксида водорода, который и служит источ-

ником радикалов $\text{HO}_2^\cdot$, обеспечивающих при взаимодействии с хиноном циклический обрыв цепей.⁵²



где $\text{PO}_2^\cdot$ — пероксидный макрорадикал.

Из табл. 2 видно, что хиноны быстро реагируют с гидроксипероксидными радикалами. Как показывает расчет, изменение энтальпии реакции (33) невелико. Расчет проведен на основании данных о ΔH_f для хинона и гидрохинона⁴⁹ и величины $D_{\text{O-H}}$ в гидрохиноне⁵³ ($350.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Энергия диссоциации O-H -связи в семихиноновом радикале 4-НОС₆Н₄О $^\cdot$ равна $228.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В табл. 3 приведены энергии диссоциации O-H - или C-H -связей в соответствующих пероксидных радикалах⁴² и энтальпии реакции (33). Как видно из этой таблицы, величины ΔH в реакции (33) изменяются от $-25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в случае $\text{HO}_2^\cdot$ до $1.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в случае гидроксидициклогексилпероксидного радикала. По формулам параболической модели⁴⁵ были рассчитаны энергии активации реакции (33); для расчета были использованы параметры однотипной реакции феноксильных радикалов с гидропероксидом ($E_{e,0} = 45.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\alpha = 1$). Оказалось, что энергии активации таких реакций достаточно низки и составляют

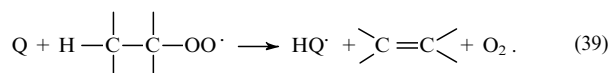
Таблица 3. Некоторые энергетические и кинетические параметры реакций бензохинона с O-H - (реакция (33)) и C-H -связями (реакция (39)) пероксидных радикалов.

Пероксидный радикал	$D_{\text{O-H}}$ или $D_{\text{C-H}}$	ΔH	E	$k (333\text{K})$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
	$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$			
$\text{HO}_2^\cdot$	203.4	-24.7	13.7	$1.4 \cdot 10^6$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{O}_2^\cdot$	219.9	-8.9	21.2	$9.5 \cdot 10^4$
cyclo-C ₆ H ₁₀ (OH)O $^\cdot$	229.8	1.7	26.0	$1.7 \cdot 10^4$
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ CO $^\cdot$	270.0	41.9	73.6	$3.4 \cdot 10^{-2}$
cyclo-C ₆ H ₁₁ O $^\cdot$	280.3	52.9	78.9	$3.4 \cdot 10^{-3}$

14–26 кДж·моль⁻¹. Низкий активационный барьер таких реакций объясняется тем, что для переходного состояния типа О...Н...О, возникающего в реакции (33), характерно отсутствие триплетного отталкивания, которое в других реакциях вносит ощутимый вклад в энергию активации. Для реакции $\text{ArO}^\cdot + \text{ROOH}$ предэкспоненциальный множитель A равен $10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Поэтому для реакции (33), учитывая наличие в бензохиноне двух реакционных центров, можно принять $A = 2 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

В табл. 3 представлены результаты расчетов констант скоростей реакций (33) с участием $\text{HO}_2^\cdot$ и двух гидропероксидных радикалов. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных величин k_{33} можно провести на примере реакции бензохинона с пероксидным радикалом изопропанола. Согласно данным работы¹⁶, отношение констант $k_{33}/2k_t$ в этом случае при 344 К равно $9.4 \text{ л}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-0.5}$, константа скорости диспропорционирования двух радикалов $\text{RO}_2^\cdot$ равна $1.1 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.²⁶). Отсюда получаем $k_{33} = 3.1 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Теоретический расчет по формулам параболической модели дает величину $k_{33} = 2 \cdot 10^8 \exp(-21.2/RT) = 1.2 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (344 К), т.е. очень близкое значение. Следовательно, расчет позволяет достаточно точно оценить константу скорости реакции (33).

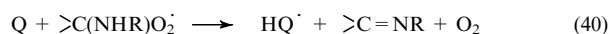
При этом возникает вопрос, почему хиноны обрывают цепи по реакции (33) и не обрывают по реакции с $\beta\text{-C-N}$ -связью алкилпероксидного радикала:



Разрыв связей С–Н и С–О в реакции (39) в значительной степени компенсируется образованием $\pi\text{-C-C}$ - и O-N -связей семихинонового радикала. В табл. 3 приведены величины ΔH для реакции (39) с участием двух углеводородных пероксидных радикалов — $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2^\cdot$ и $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2^\cdot$. В обоих случаях реакция эндотермична ($\Delta H = 40\text{--}50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Однако важнее то, что такие реакции, протекающие через переходное состояние типа $\text{C} \dots \text{H} \dots \text{O}$, характеризуются высокой термонеutralной энергией активации $E_{e,o}$. Разность величин $E_{e,o}$ для реакции с переходными

состояниями $\text{ArO}^\cdot \dots \text{H} \dots \text{R}$ (аналог реакции (39)) и $\text{ArO}^\cdot \dots \text{H} \dots \text{OOR}$ (аналог реакции (33)) составляет $69.8\text{--}45.3 = 24.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это и является причиной высокой энергии активации реакции (39) с участием радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2^\cdot$ и $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2^\cdot$ (соответственно ~ 74 и $\sim 79 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Если принять предэкспоненциальный множитель $A = 2 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, то константы скорости реакций (39) будут иметь значения, приведенные в табл. 3. При таких малых константах скорости реакция (39) не может влиять на окислительный обрыв цепей в результате взаимодействия двух радикалов $\text{RO}_2^\cdot$ (константа скорости последнего составляет $10^5\text{--}10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).²⁶ В таких случаях всегда $(2k_6v_i)^{0.5} \ll 2k_{39}[\text{Q}]$.

Почему же для реакций, протекающих через переходное состояние типа $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{C}$, характерна такая высокая $E_{e,o}$, а следовательно, и большая энергия активации? Как показало сравнение реакций разного типа, это происходит из-за сильного триплетного отталкивания.⁴⁵ Именно оно делает невозможным быстрое протекание реакции (39), а также реакций с участием аминильных радикалов. В случае аминокпероксидных радикалов (первичные и вторичные амины) высокая скорость реакции



обусловлена низким активационным барьером $E_{e,o}$, который для переходного состояния типа $\text{N} \dots \text{H} \dots \text{O}$ составляет всего $39 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁴⁶). Это объясняется слабым триплетным отталкиванием в соединениях AmOOR и дополнительным притяжением между атомами N и O вследствие их различного сродства к электрону (как и в случае реакций аминильных радикалов с O-N -группами пероксидных радикалов). (С пероксидными радикалами третичных аминов хиноны, по-видимому, реагируют с переносом электрона.)

Избирательность взаимодействия бензохинона с гидрокси-пероксидными радикалами и его инертность по отношению к алкилпероксидным радикалам были использованы для создания оригинального метода измерения константы скорости реакций алкилпероксидных радикалов со спиртами.⁵⁴ Для этого проводят инициированное окисление смеси угле-

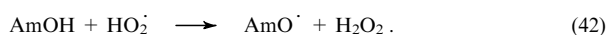
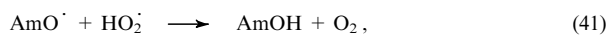
Таблица 4. Значения констант скоростей реакций алкилпероксидных радикалов со спиртами (метод селективного ингибирования).⁵⁴

Углеводород или эфир	Спирт	<i>T</i> , К	<i>k</i> , ^a л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Ссылки
cyclo-C ₆ H ₁₀	CH ₃ OH	313	0.3	53
cyclo-C ₆ H ₁₀	C ₂ H ₅ OH	333	1.9	53
cyclo-C ₆ H ₁₀	(CH ₃) ₂ CHOH	333	2.0	53
cyclo-C ₆ H ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	333	1.2	53
cyclo-C ₆ H ₁₀	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	333	2.5	53
cyclo-C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	333	5.6	53
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	404	$1.8 \cdot 10^2$	54
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	CH ₃ CH(OH)(CH ₂) ₅ CH ₃	404	$2.3 \cdot 10^2$	54
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)	404	78	54
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	[CH ₂ (OH)CH ₂] ₂	404	87	54
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	CH ₂ (OH)CH ₂ CH(OH)CH ₃	404	$1.2 \cdot 10^2$	54
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	CH ₂ (OH)C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	404	$3.4 \cdot 10^3$	54
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	CH ₃ CH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	404	$9.4 \cdot 10^2$	54
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	O[CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH] ₂	404	$1.6 \cdot 10^3$	54
[CH ₃ (CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂ OCH ₂] ₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	404	22.5	54
[CH ₃ (CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂ OCH ₂] ₂	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₂ OH	404	23.0	54
[CH ₃ (CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂ OCH ₂] ₂	CH ₃ CH(OH)(CH ₂) ₅ CH ₃	404	22.5	54
[CH ₃ (CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂ OCH ₂] ₂	CH ₂ (OH)(CH ₂) ₂ CH ₂ OH	404	14.0	54
[CH ₃ (CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂ OCH ₂] ₂	CH ₂ (OH)CH ₂ CH(OH)CH ₃	404	15.6	54
[CH ₃ (CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂ OCH ₂] ₂	CH ₂ (OH)C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	404	$1.2 \cdot 10^2$	54
[CH ₃ (CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂ OCH ₂] ₂	CH ₃ CH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	404	$1.2 \cdot 10^2$	54
[CH ₃ (CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂ OCH ₂] ₂	O[CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH] ₂	404	71	54
[CH ₃ (CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂ OCH ₂] ₂	CH ₃ [CH(OH)] ₂ CH ₃	404	27	54

водорода со спиртом в присутствии бензохинона. Последний вводят в концентрации, достаточно высокой, чтобы с ним прореагировали («погибли») все гидроксипероксидные радикалы спирта, но и достаточно низкой, чтобы не вызвать заметного обрыва цепей по реакции хинона с алкильными радикалами. Этот «рабочий» диапазон концентраций бензохинона составляет $(1-10) \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. В табл. 4 приведены результаты, полученные с использованием этого метода.

V. Циклические механизмы обрыва цепей с участием нитроксильных радикалов

Нитроксильные радикалы быстро реагируют с алкильными радикалами⁵³ и эффективно тормозят радикальную полимеризацию углеводородов. В то же время алкилпероксидными радикалами взаимодействуют только ароматические нитроксиды,⁵³ при этом обрыв цепей при окислении насыщенных углеводородов происходит стехиометрически. Однако в процессах окисления спиртов, олефинов и первичных и вторичных алифатических аминов, где в цепной реакции участвуют соответственно радикалы $\text{HO}_2\cdot$, $\text{C}(\text{OH})\text{O}_2\cdot$ и $>\text{C}(\text{NHR})\text{O}_2\cdot$, нитроксильные радикалы способны многократно обрывать цепи по циклическому механизму:^{30, 32, 40}



Лимитирующей стадией является реакция (41). В ходе окисления устанавливается кинетическое равновесие между двумя формами ингибитора — $\text{AmO}\cdot$ и AmOH .³⁸ Кинетические характеристики такого механизма представлены в табл. 5.

Попробуем выяснить, чем обусловлено быстрое протекание реакций (41) и (42). Диспропорционирование радикалов (41) представляет собой экзотермическую реакцию. Например, энтальпии реакций диспропорционирования 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксида с $\text{HO}_2\cdot$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{O}_2\cdot$ и $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})\text{O}_2\cdot$ равны соответственно -109 , -92 и -82 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. В реакциях отрыва нитроксильным радикалом атома Н от О—Н-связи ROOH $E_{e,o} = 45.6$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. Ей соответствует величина $\Delta H_{e,\min} = -58$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. Поскольку $\Delta H < \Delta H_{e,\min}$, энергия активации $E \approx 0.5 RT$ этих реакций мала,⁴⁸ а константа скорости соответственно велика. Поэтому в системах, где в продолжении цепей участвуют гидропероксидные и гидроксипероксидные радикалы, реализуется циклический механизм обрыва цепей.

Экзотермичны и реакции диспропорционирования нитроксильных и алкилпероксидных радикалов. Так, 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксид отрывает атом Н от $\beta\text{-C}-\text{H}$ -связей циклогексилпероксидного и циклогексилпероксидного радикалов. Энтальпии соответствующих реакций равны -42 и -32 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. Для реакций $\text{AmO}\cdot + \text{RH}$ энергия активации радикального отрыва ($E_{e,o}$) составляет 58 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$, чему соответствует $\Delta H_{e,\min} = -125$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ (см.⁴²), т.е. по абсолютной величине $\Delta H_{e,\min}$ значительно превышает ΔH . Следовательно, обе рассматриваемые реакции



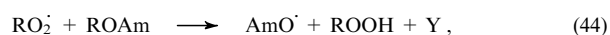
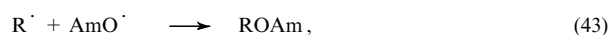
должны требовать заметной энергии активации. Согласно расчету⁴² в реакции $\text{AmO}\cdot$ с $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\cdot$ $E = 23.7$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ и $k = 1.1 \cdot 10^6$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, а с $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\cdot$ $E = 27.4$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ и $k = 2.0 \cdot 10^5$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Как правило, гораздо быстрее протекает рекомбинация нитроксильных радикалов с алкильными радикалами.⁵³

Почему же значения $E_{e,o}$ в реакциях нитроксильных радикалов с О—Н-связями меньше, чем в реакциях с С—Н-

связями? Как и при диспропорционировании $\text{RO}_2\cdot$ с аминильными радикалами, причиной низких значений $E_{e,o}$ является триплетное отталкивание.⁵⁷ В случае переходного состояния типа $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$ (реакция $\text{AmO}\cdot + \text{HO}_2\cdot$) триплетное отталкивание близко к нулю, поскольку связь О—О в лабильном соединении AmOOH очень слаба. Наоборот, в реакции $\text{AmO}\cdot$ с С—Н-связью триплетное отталкивание достаточно велико вследствие высокой энергии диссоциации связи $\text{AmO}-\text{R}$. Этим и объясняется различие в энергиях активации и в константах скоростей рассмотренных выше реакций. Таким образом, возможность реализации циклических механизмов обрыва цепей в реакциях $\text{Am}\cdot$ и $\text{AmO}\cdot$ с пероксидными радикалами, имеющими О—Н-группы, определяется слабой энергией триплетного отталкивания в реакциях диспропорционирования, в которых регенерируется соответствующий ингибитор (AmH или AmOH).

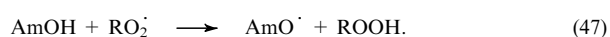
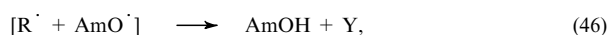
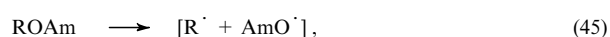
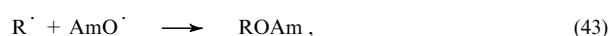
Радикалы $\text{HO}_2\cdot$ генерируются и в процессах окисления полимеров, в частности полипропилена,⁵⁸ когда в результате внутримолекулярной передачи цепи образуются ассоциированные гидропероксидные группы.³ При их термическом распаде выделяется H_2O_2 , который, реагируя с пероксидными макрорадикалами, генерирует радикалы $\text{HO}_2\cdot$, вызывающие циклический обрыв цепей по реакциям (41) и (42).^{52, 58}

Нитроксильные радикалы участвуют и в других циклических механизмах обрыва цепей. Один из таких механизмов предполагает чередование реакций с участием радикалов $\text{R}\cdot$ и $\text{RO}_2\cdot$. Этот механизм был обнаружен при изучении тормозящего действия 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпиперидин-*N*-оксида на инициированное окисление полипропилена.¹⁷ Было показано,^{17, 59, 60} что нитроксильный радикал обрывает цепь окисления, вступая во взаимодействие с алкильным макрорадикалом окисляющегося полипропилена. Образовавшийся продукт AmOR обладает достаточно высокой реакционной способностью по отношению к пероксидным радикалам, реагируя с которыми он регенерирует $\text{AmO}\cdot$. Таким образом, цикл включает следующие две реакции (механизм I):⁵⁹⁻⁶²



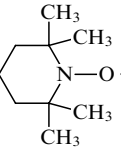
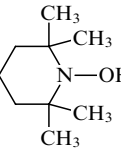
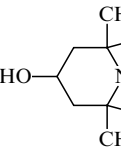
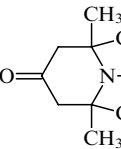
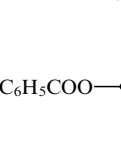
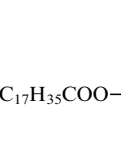
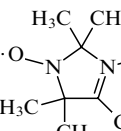
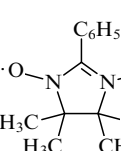
где Y — макромолекула полипропилена с двойной связью, образовавшейся в результате отрыва атома Н от $\beta\text{-C}-\text{H}$ -связи и разрыва связи О—Н в ROAm . Этот вывод был подтвержден позже при исследовании радиационно-химического окисления октана в работе⁶³, где в качестве продукта был идентифицирован AmOR .

Эфир AmOR термически неустойчив. При повышенной температуре он диссоциирует с разрывом связи $\text{R}-\text{O}$, в результате чего в клетке полимера или окисляющегося углеводорода возникает радикальная пара $[\text{Am}\cdot + \text{R}\cdot]$, при диспропорционировании которой образуются гидроксилмин и олефин. Пероксидный радикал быстро реагирует с гидроксилмином, регенерируя нитроксильный радикал. Эта схема предложена и обоснована в работах⁶⁴⁻⁶⁸. Циклический механизм (II) включает следующие стадии:



Подтверждением данного механизма служит обнаружение гидроксилamina среди продуктов превращения нитроксила в условиях окисления углеводородов. Оба описанных механизма дополняют друг друга и осуществляются параллельно. Исход конкуренции между ними зависит прежде всего от температуры, так как термический распад продукта ROAm требует достаточно большой энергии активации.

Таблица 5. Некоторые кинетические характеристики циклического механизма обрыва цепей на нитроксильных радикалах при окислении спиртов и аминов.

Ингибитор	Субстрат	RO ₂	T, K	f	k · 10 ^{−4} , л · моль ^{−1} · с ^{−1}	Ссылки	
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ NO [·]	(CH ₃) ₂ CHOH	RO ₂	343	50	—	30	
	CH ₃ CON(CH ₂ CH ₃) ₂	RO ₂	348	30	3.5	39	
	[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ NH	RO ₂	348	100	21.0	39	
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	RO ₂	348	100	8.1	39	
	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂	348	50	8.4	39	
	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	RO ₂	338	140	34.0	39	
	trans-C ₆ H ₅ CH = CHCOOC ₂ H ₅	HO ₂	323	> 100	19.0	33	
	trans-C ₆ H ₅ CH = CHCOOCH ₃	HO ₂	323	> 100	12.0	33	
	CH ₃ CON(C ₂ H ₅) ₂	RO ₂	348	50	1.3	39	
	trans-C ₆ H ₅ CH = CHC ₆ H ₅	HO ₂	323	> 100	3.2	33	
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	RO ₂	348	200	2.4	39	
	(CH ₃) ₂ C = CHC(O)CH ₃	HO ₂	323	> 100	2.2	33	
	[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ NH	RO ₂	348	160	14.0	39	
	C ₂ H ₅ OCOCH = CHCOOC ₂ H ₅	HO ₂	323	> 100	1.2	7	
	CH ₂ = C(CH ₃)COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	RO ₂	323	30	2.6	35	
	CH ₃ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	RO ₂	323	10	0.2	7	
	cyclo-[(CH ₂) ₅ NCH ₃]	RO ₂	323	90	7.2	39	
	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	RO ₂	313	25	57.0	39	
	cyclo-C ₆ H ₁₁ N(CH ₃) ₂	RO ₂	323	92	18.0	39	
	C ₆ H ₅ CH ₂ NHCH ₃	RO ₂	323	16	4.2	39	
		trans-C ₆ H ₅ CH = CHCOOC ₂ H ₅	HO ₂	323	> 100	14.0	33
			cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	RO ₂	348	100	2.8
[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ NH	RO ₂		348	100	15.2	39	
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	RO ₂		313	> 4	1.3	36	
C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	RO ₂		338	100	7.9	39	
CH ₂ = C(CH ₃)CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	RO ₂		323	70	0.8	35	
CH ₃ (CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	RO ₂		323	80	5.6	39	
CH ₃ CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	RO ₂		323	10	0.3	7	
cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂		348	120	21	40	
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	RO ₂	348	—	3.0	40	
	[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ NH	RO ₂	348	—	12.6	40	
	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	RO ₂	338	—	19.0	40	
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	RO ₂	348	—	2.5	40	
	[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ NH	RO ₂	348	—	16.6	40	
	Полипропилен	RO ₂ , R [·]	387	14	—	17	
	Окисленный полипропилен	HO ₂	388	> 40	—	56	
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	RO ₂	348	—	0.7	40	
	[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ NH	RO ₂	348	—	6.6	40	
	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	RO ₂	338	—	7.2	40	
	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	RO ₂	348	—	5.9	40	
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	RO ₂	348	—	0.9	40	
	[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ NH	RO ₂	348	—	9.4	40	

Проблема конкуренции механизмов I и II циклического обрыва цепей рассмотрена в статье²¹. В случае окисления полипропилена при скорости инициирования $v_i = 10^{-7}$ моль·кг⁻¹·с⁻¹ и $[O_2] = [AmO\cdot] = 10^{-3}$ моль·кг⁻¹ отношение скоростей обрыва цепей по реакциям (44) и (46) изменяется в зависимости от температуры следующим образом:⁶²

T, K	350	365	380	388	400	420
v_I/v_{II}	50.0	9.55	2.14	1.00	0.33	0.029

Ясно, что при невысоких температурах, когда эфир AmOR устойчив, преобладает механизм I, т.е. регенерацию AmO $\cdot$ из AmOR обеспечивает взаимодействие AmOR с пероксидным радикалом. При более высокой температуре, когда AmOR становится неустойчивым, доминирует механизм II. Следует иметь в виду, что только часть образовавшихся при распаде ROAm радикальных пар диспропорционирует с образованием AmOH и олефина. Другая часть радикальных пар выходит в объем, и радикал R $\cdot$, реагируя с O $_2$ и превращаясь в RO $_2\cdot$, начинает новую цепь окисления. Таким образом, регенерация AmO $\cdot$ из AmOR сопровождается неизбежным иницированием процесса, что, конечно, снижает эффективность ингибирования.

По мере окисления полимера и накопления гидропероксидных групп, которые распадаются с образованием H $_2$ O $_2$, на первый план выходит механизм циклического обрыва цепей с участием радикала HO $_2\cdot$ (реакции (41) и (42)). Ниже приводятся результаты, иллюстрирующие относительную эффективность механизмов обрыва цепей с участием радикалов R $\cdot$ и RO $_2\cdot$ (механизмы I и II), с одной стороны, и радикалов HO $_2\cdot$, с другой, на примере окисления полипропилена.⁶² Полипропилен окисляли при температуре 388 K и $P_{O_2} = 10^5$ Па в присутствии инициатора (кумилпероксида) и ингибитора (2,2,6,6-тетраметил-4-стеарилпиперидин-*N*-оксида),⁵⁶ расходование которого контролировали методом ЭПР. Ингибирующую активность характеризовали коэффициентом

$$f = \frac{v_i}{v_{AmO\cdot}},$$

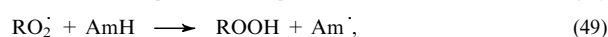
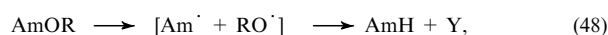
(v_i и $v_{AmO\cdot}$ — скорости иницирования и расходования нитроксильного радикала соответственно) и параметром

$$F = \frac{v_i}{v} \left(1 - \frac{v^2}{v_0^2} \right) [AmO\cdot]^{-1},$$

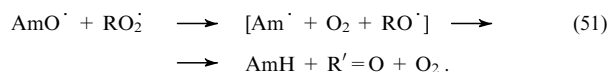
где v_0 и v — скорости окисления полимера без ингибитора и с ингибитором AmO $\cdot$. Параметр F характеризует эффективность AmO $\cdot$ как ингибитора, обрывающего цепи. В опытах по окислению полипропилена, не содержащего гидропероксидных групп, были найдены величины $f = 4$ и $F = 7$ кг·моль⁻¹, а при окислении предварительно окисленного полипропилена, когда концентрация гидропероксидных групп составляла $4.12 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹, параметр $f = 40$ и $F = 1060$ кг·моль⁻¹.

Таким образом, между циклическими механизмами обрыва цепей с участием только радикалов R $\cdot$ и RO $_2\cdot$ либо радикалов HO $_2\cdot$, образующихся из H $_2$ O $_2$, существует вполне очевидное различие.

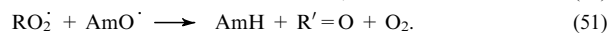
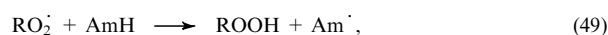
Недавно установлен новый циклический механизм обрыва цепей ароматическими нитроксильными радикалами,^{69, 70} который включает образование аминильных радикалов как промежуточных частиц. Было показано, что при введении в окисляющийся гексадекан ($T = 433$ K) 4,4'-диоктилдифенилнитроксильного радикала в качестве промежуточного продукта его превращения образуется соответствующий дифениламин. Предложен следующий циклический механизм обрыва цепей:



Специфической для этого механизма является реакция (48), в которой AmOR распадается по связи N—O, а не по связи C—O, как при ингибировании алициклическими нитроксильными радикалами. Возможен и альтернативный механизм регенерации аминильного радикала из нитроксильного радикала:



В этом случае циклический механизм обрыва цепей может реализовываться только при участии пероксидных радикалов



Таким образом, нитроксильные радикалы могут участвовать в различных циклических механизмах обрыва цепей. При окислении спиртов, олефинов, полимеров и аминов, когда пероксидные радикалы обладают как окислительным, так и восстановительным действием, циклический механизм обрыва цепей включает реакции пероксидных радикалов с AmO $\cdot$ и AmOH. В условиях окисления полимеров циклический механизм включает реакции R $\cdot$ + AmO $\cdot$ и RO $_2\cdot$ + AmOR. При повышенных температурах AmOR становится термически неустойчивым и реализуется механизм, включающий гомолиз AmOR по связям C—O или N—O с генерацией AmO $\cdot$ (AmOH) или Am $\cdot$ (AmH).

VI. Циклические механизмы обрыва цепей, включающие кислотный катализ

Выше описаны далеко не все циклические механизмы обрыва цепей с участием нитроксильных радикалов. Новый интересный раздел современной химии антиоксидантов составляют циклические механизмы, включающие кислотный катализ. Первая ингибирующая система такого типа была обнаружена в 1988 г.¹⁸ В нее входили спирт (первичный или вторичный), стабильный нитроксильный радикал (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-*N*-оксил) и органическая (лимонная) кислота. Эта трехкомпонентная система эффективно тормозила иницированное окисление этилбензола. Каждый компонент по отдельности или в бинарном сочетании не тормозил или слабо тормозил реакцию окисления этилбензола. Интенсивный обрыв цепей обеспечивало только присутствие всех трех ингредиентов.

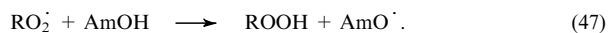
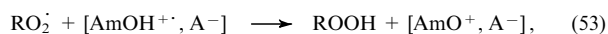
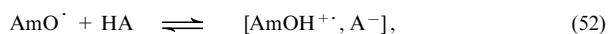
Важная роль кислоты была установлена в опытах по окислению этилбензола, содержащего спирт и нитроксильный радикал, когда через реактор пропускали либо чистый воздух, либо воздух с газообразным HCl. Концентрацию пероксидных радикалов в окисляющемся углеводороде определяли хемилюминесцентным способом. Интенсивность хемилюминесценции оценивали величиной $I \sim [RO_2\cdot]^2 \sim v_i^2/2k_t$, где k_t — константа скорости диспропорционирования RO $_2\cdot$. При пропускании воздуха с HCl интенсивность хемилюминесценции уменьшалась примерно на 2 порядка.¹⁸

Чрезвычайно эффективным ингибирующим действием обладает также система H $_2$ O $_2$ + AmO $\cdot$ (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-*N*-оксил) + HA (лимонная кислота). Приводимые ниже данные показывают, как воздействуют ее отдельные компоненты и вся система в целом на скорость цепного окисления этилбензола (343 K, $P_{O_2} = 10^5$ Па, $v_i = 5.21 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹):⁷¹

$[AmO^{\cdot}] \cdot 10^4$, моль · л ⁻¹	$[HA] \cdot 10^4$, моль · л ⁻¹	$[H_2O_2] \cdot 10^3$, моль · л ⁻¹	$v \cdot 10^6$, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹
0	0	0	4.92
5	0	0	3.78
5	5	0	3.00
5	5	2.5	0.22

Как видно, полное прекращение цепного процесса обеспечивает только трехкомпонентная система.

Столь эффективное торможение окисления углеводорода такой системой можно объяснить реализацией следующего механизма:^{71, 72}



В соответствии с этим механизмом H_2O_2 расходуется при окислении углеводорода со скоростью $0.5 v_i$; скорость расходования нитроксильного радикала по реакции (46) намного меньше. С $AmO^{\cdot}$ реагирует только небольшая часть радикалов $R^{\cdot}$, так как последние очень быстро взаимодействуют с кислородом. Кинетические закономерности, наблюдающиеся при ингибированном окислении, полностью согласуются с предложенной схемой циклического обрыва цепей. При достаточно низких концентрациях H_2O_2 обрыв цепей лимитируется стадией (54), и тогда функция F имеет следующий вид:⁷¹

$$F = 2 \frac{k_{36} + k_{54}K_{52}[AmO^{\cdot}][HA]}{(2k_1v_i)^{0.5}} [H_2O_2].$$

Если концентрация H_2O_2 велика, стадия (54) протекает быстро и циклический обрыв цепей лимитирует стадия (53). В этих условиях

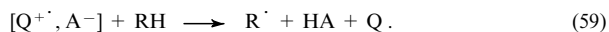
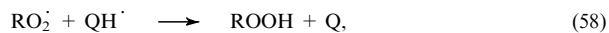
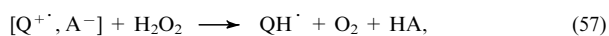
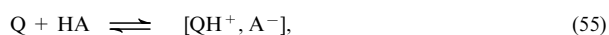
$$F = 2 \frac{k_{53}K_{52}[AmO^{\cdot}][HA] + k_{36}[H_2O_2]}{(2k_6v_i)^{0.5}}$$

Механизм обрыва цепей, включающий реакции (47), (52), (53) и (54), примечателен тем, что кислота, протонируя нитроксил, превращает его в донор атома водорода для пероксидного радикала, а пероксид водорода восстанавливает катион AmO^{+} до гидроксиламина, быстро реагирующего с тем же $RO_2^{\cdot}$. Таким образом, кислота и пероксид водорода превращают $AmO^{\cdot}$, неактивный по отношению к $RO_2^{\cdot}$, в $AmOH^{+\cdot}$ и $AmOH$, которые эффективно ингибируют окисление углеводородов.

Недавно аналогичный механизм циклического обрыва цепей был предложен и для хинонов.⁷³ Хиноны, являющиеся акцепторами алкильных радикалов, не тормозят окисление углеводородов при концентрациях вплоть до $5 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹ из-за очень быстрого взаимодействия $R^{\cdot}$ с кислородом. Однако тройная система хинонмоноанилид (Q) + H_2O_2 + кислота (HA) эффективно тормозит инициированное окисление метилолеата и этилбензола.⁷³ Об этом свидетельствуют результаты, полученные при окислении этилбензола (343 К, $P_{O_2} = 10^5$ Па, $v_i = 5.21 \cdot 10^7$ моль · л⁻¹ · с⁻¹):

$[Q] \cdot 10^4$, моль · л ⁻¹	$[H_2O_2] \cdot 10^3$, моль · л ⁻¹	$[HA] \cdot 10^{-4}$, моль · л ⁻¹	$v \cdot 10^7$, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹
0	0	0	4.92
5.0	0.0	0	3.01
0.0	1.25	0	3.27
0.0	0.0	5.0	3.93
5.0	1.25	5.0	2.39
5.0	12.5	5.0	0.69

Предложен следующий механизм тормозящего действия такой системы, аналогичный механизму с участием нитроксильного радикала:



В соответствии с этим механизмом функция F следующим образом зависит от концентраций компонентов ингибирующей смеси:

$$F = \frac{2K_{55}k_{56}k_{57}[Q][H_2O_2][HA]}{(k_{57}[H_2O_2] + k_{59}[RH])(2k_6v_i)^{0.5}}.$$

Экспериментальные данные по кинетике окисления метилолеата и этилбензола хорошо согласуются со схемой, включающей реакции (55)–(59).

Циклический механизм обрыва цепей на хинонимах в условиях катализа кислотой очень важен для понимания тормозящего действия ароматических аминов на окисление углеводородов и других органических соединений при повышенных температурах. Хинонимины образуются в результате окисления ароматических аминов по реакции (28). Пероксид водорода появляется при окислении спиртов вследствие распада $RO_2^{\cdot}$ на $HO_2^{\cdot}$ и кетон и в результате распада $>C(OH)OOH$ на кетон и H_2O_2 . Кроме того, H_2O_2 образуется при гидролизе алкилгидропероксида под действием воды и кислот, которые также возникают в системе при окислении углеводородов. Таким образом, два из трех компонентов, необходимых для реализации кислотно-каталитического циклического механизма обрыва цепей, образуются в результате окисления углеводорода, а третий — хинонимин — в результате окисления исходного ингибитора (амин). Возможно, именно благодаря этому механизму ароматические амины проявляют высокую ингибирующую способность в условиях окисления при повышенных (> 400 К) температурах.

VII. Ионы и комплексы металлов переменной валентности как катализаторы обрыва цепей при окислении спиртов, аминов и олефинов

Соединения металлов переменной валентности (Mn, Fe, Co, Ce) хорошо известны как катализаторы окисления углеводородов и альдегидов. Они ускоряют окисление, разрушая гидропероксиды и инициируя образование свободных радикалов.⁹ Соли и комплексы переходных металлов в состоянии низшей валентности быстро реагируют с пероксидными радикалами и поэтому при их введении в углеводород до начала окисления возникает период индукции.⁹ Обрыв цепей происходит стехиометрически ($f \approx 1$) и прекращается, когда металл в результате окисления переходит в состояние высшей валентности. При введении инициатора или гидропероксида период индукции исчезает.

Иная картина наблюдается при введении солей и комплексов металлов переменной валентности в окисляющийся спирт (первичный или вторичный): в этом случае происходит длительное торможение инициированного окисления, вызванное многократным обрывом цепей. Впервые это было обнаружено на примере окисления циклогексанола в присутствии соли меди.¹⁵ Ионы меди и марганца оказывают тормозящее действие и на инициированное окисление циклогексадиена,³² алифатических аминов,³⁹ 1,2-замещенных этиленов.³³ Это обусловлено двойственной окислительно-восстановительной природой пероксидных радикалов $HO_2^{\cdot}$, $>C(OH)O_2^{\cdot}$ и $>C(NHR)O_2^{\cdot}$ и способностью ионов

Таблица 6. Константы скорости реакций солей и комплексов металлов с пероксидными радикалами в системах с циклическим механизмом обрыва цепей.

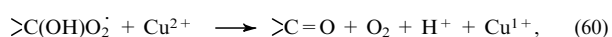
Комплекс металла ^a	Субстрат	T, K	k, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	Ссылки
Mn(CO ₂ CH ₃) ₂	(C ₄ H ₉) ₂ NH	348	2.5 · 10 ⁶	39
	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	313	1.1 · 10 ⁶	36
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	7.3 · 10 ⁷	40,74
	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	338	2.8 · 10 ⁸	40
	CH ₂ = C(CH ₃)C(O)OC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂	323	1.2 · 10 ⁷	35
	C ₃ H ₇ C(O)OC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂	323	1.5 · 10 ⁷	7
	CH ₂ = CHC(O)OC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂	323	1.2 · 10 ⁷	35
MnSt ₂	cyclo-C ₆ H ₈	348	1.9 · 10 ⁶	32
	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	348	6.8 · 10 ⁶	75
	(C ₄ H ₉) ₂ NH	348	3.5 · 10 ⁶	40,74
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	1.6 · 10 ⁸	40,74
	CH ₃ CON(C ₂ H ₅) ₂	348	7.8 · 10 ⁵	39
Mn(Acac) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	363	9.8 · 10 ⁷	76
Mn(EN)(Sal) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	3.1 · 10 ⁸	76
FeSt ₃	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	348	1.3 · 10 ⁴	75
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	1.2 · 10 ⁶	39,40
Fe(Acac) ₃	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	1.0 · 10 ⁵	39,40
Fe(DMG) ₂ Py ₂	cyclo-C ₆ H ₈	348	2.3 · 10 ³	77
	(CH ₃) ₂ CHOH	344	1.0 · 10 ³	78
CoCl ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	348	6.1 · 10 ⁴	39
Co(CO ₂ CH ₃) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	1.2 · 10 ⁵	39,40
CoSt ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	348	2.8 · 10 ⁵	75
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	3.2 · 10 ⁴	40
Co(Acac) ₃	(CH ₃) ₂ CHOH	344	2.9 · 10 ²	78
Co(Acac) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	348	6.4 · 10 ⁶	40
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	6.4 · 10 ⁴	40
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	6.3 · 10 ⁴	40
Co(C ₆ H ₁₁ CO ₂) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	348	8.7 · 10 ⁴	39
Co(DMG) ₂ NH ₃ Cl	cyclo-C ₆ H ₈	348	8.4 · 10 ²	77
	(CH ₃) ₂ CHOH	344	5.0 · 10 ³	78
	cyclo-C ₆ H ₈	348	2.3 · 10 ⁴	77
Co(DMG) ₂ NH ₃ I	(CH ₃) ₂ CHOH	344	3.1 · 10 ²	78
	(CH ₃) ₂ CHOH	344	7.0 · 10 ⁴	78
Co(DMG) ₂ PyI	(CH ₃) ₂ CHOH	344	1.2 · 10 ⁴	78
Co(DMG) ₂ Py ₂	(CH ₃) ₂ CHOH	344	1.2 · 10 ⁴	78
Co(EN)(Slm) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	348	3.3 · 10 ⁵	76
CoPrf	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	348	3.6 · 10 ⁴	76
Ni(Sal) ₂	C ₈ H ₁₇ OH	363	1.6 · 10 ⁴	76
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	353	2.8 · 10 ⁴	76
Ni(EN)(Slm) ₂	C ₈ H ₁₇ OH	363	7.9 · 10 ³	76
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	353	1.5 · 10 ⁴	76
	C ₈ H ₁₇ OH	363	3.5 · 10 ⁴	76
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	353	6.6 · 10 ⁴	76
Ni(ENSIm)(Tln)	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	353	1.7 · 10 ⁵	76
CuSO ₄	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	348	8.8 · 10 ⁶	15
CuCl ₂	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH = CHCOOC ₂ H ₅	323	5.9 · 10 ⁵	33
	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH = CHCOOCH ₃	323	5.6 · 10 ⁵	33
	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH = CHC ₆ H ₅	323	2.6 · 10 ⁵	33
	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	338	1.5 · 10 ⁸	39
	C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂	323	1.3 · 10 ⁷	79
Cu(CO ₂ CH ₃) ₂	C ₄ H ₉ N(CH ₃) ₂	323	1.0 · 10 ⁷	79
	C ₆ H ₅ CH = CHCOOC ₂ H ₅	323	2.2 · 10 ⁵	33
	C ₆ H ₅ CH = CHCOOCH ₃	323	4.5 · 10 ⁵	33
	C ₆ H ₅ CH = CHC ₆ H ₅	323	5.3 · 10 ⁵	33
	cyclo-C ₆ H ₈	348	1.9 · 10 ⁶	77
	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	348	2.9 · 10 ⁶	75
	(C ₄ H ₉) ₂ NH	348	4.1 · 10 ⁶	40
CuSt ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	9.5 · 10 ⁷	39
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	1.0 · 10 ⁷	76
	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	313	2.7 · 10 ⁵	36
	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	338	1.3 · 10 ⁶	39
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	7.2 · 10 ⁵	39
Cu(DMG) ₂	cyclo-C ₆ H ₈	348	1.3 · 10 ⁵	77
	cyclo-C ₆ H ₈	348	1.5 · 10 ⁵	77
Cu(Sal) ₂	(CH ₃) ₂ CHOH	344	5.0 · 10 ⁵	78
	cyclo-C ₆ H ₈	348	1.7 · 10 ⁵	77
	(CH ₃) ₂ CHOH	344	1.2 · 10 ⁵	78
Cu(DPG) ₂	(CH ₃) ₂ CHOH	344	5.9 · 10 ⁴	78

Таблица 6 (окончание).

Комплекс металла ^a	Субстрат	T, K	k, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	Ссылки
Cu(DMG) ₂	(CH ₃) ₂ CHOH	344	3.7 · 10 ⁴	78
Cu(4-NO ₂ -Slm) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	363	2.8 · 10 ⁸	76
Cu(Slm) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	363	1.4 · 10 ⁸	76
Cu(4-HO-Slm) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	363	9.2 · 10 ⁷	76
Cu(4-CH ₃ O-Slm) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	363	1.1 · 10 ⁸	76
Cu(EN)(Slm) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	7.5 · 10 ⁷	76
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	363	3.6 · 10 ⁷	76
Cu(EN) ₂ (Slm) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	4.7 · 10 ⁶	76
Cu(EN) ₃ (Slm) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	7.9 · 10 ⁵	76
CuC ₆ H ₄ (Slm) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	7.9 · 10 ⁶	76
CuC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ (Slm) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	2.6 · 10 ⁶	76
CuPrf	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	7.3 · 10 ⁵	39
	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	338	1.5 · 10 ⁶	39
CeSt ₃	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	348	1.1 · 10 ⁵	75
	cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	348	8.6 · 10 ⁵	39

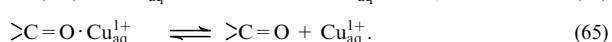
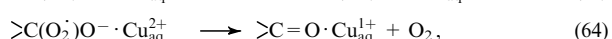
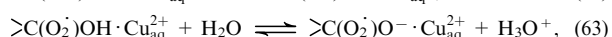
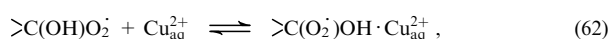
^a Принятые обозначения: AcacH — ацетилацетон, StH — стеариновая кислота, DMGH — диметилглиоксим, SlmH — салицилальдоксим, 4-X-SlmH — 4-X-салициланилид, ENSlm — *o*-салицилальтилендиимин, ENH₂ — этилендиамин, TlnH — толуидин, SalH — салициловая кислота, Prf — порфирин, DPGH — дифенилглиоксим.

(комплексов) тяжелых металлов в высшем валентном состоянии принимать, а в низшем состоянии отдавать электрон, например:



В табл. 6 представлены результаты кинетического исследования реакций (60) и (61). Наибольшей ингибирующей активностью обладают соединения меди и марганца. Для обрыва цепей на металлах переменной валентности в системах, где цепь продолжают гидропероксидные и гидрокси-пероксидные радикалы, характерны очень большие коэффициенты $f \simeq 10^4 - 10^6$.

Каждая из реакций (60) и (61), возможно, включает несколько стадий. Если используется водный раствор соли меди, например сульфат, то возможен следующий механизм реакции (60), предусматривающий вхождение RO₂[·] во внутр-реннюю координационную сферу иона меди:

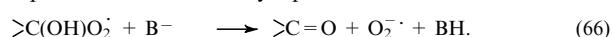


В случае комплексов металлов с прочно связанными лигандами более вероятен внешнесферный перенос электрона с радикала на ион и обратно.

При использовании металлов переменной валентности в качестве катализаторов окисления углеводов обрыв цепей по реакциям типа (60) и (61) проявляется на глубоких стадиях процесса. Такой случай был специально исследован на примере окисления парафинов в жирные кислоты в присутствии K — Mn-катализатора,⁸⁰ который обеспечивает высокую скорость окисления и высокую селективность образования целевого продукта. По мере протекания процесса окисления в реакционной среде накапливаются спирты, окисление которых сопровождается образованием гидрокси-пероксидных радикалов. Чем больше глубина реакции, тем выше содержание спиртов в окисленном парафине и, следовательно, кинетически-равновесная концентрация гидро-пероксидных радикалов. Последние, вступая в реакции типа (60) и (61) с ионами Mn²⁺ и Mn³⁺, вызывают обрыв цепей. Когда скорость обрыва цепей на гидрокси-пероксидных радикалах становится равной скорости генерирования радикалов,

ведущих цепной процесс, окисление практически останавливается.

Окисление спиртов тормозится также основаниями (B),⁸¹⁻⁸³ что связано, видимо, с распадом гидроксипероксидного радикала на кетон и супероксид-ион O₂^{-·}:



Супероксид-ион не способен продолжать цепь и погибает в реакции диспропорционирования с RO₂[·].

VIII. Заключение

Три десятилетия исследований механизмов циклического обрыва цепей в процессах окисления показали, с одной стороны, их чрезвычайное разнообразие, а с другой, высокую структурную избирательность. Известные в настоящее время 19 механизмов циклического обрыва цепей (табл. 7), можно разделить на три группы.

Первая группа включает механизмы с участием таких ингибиторов как ароматические амины, нитроксильные радикалы, хиноны и соединения металлов (M) переменной валентности (Mn, Fe, Co, Cu, Ce). Эти ингибиторы, точнее, ингибирующие пары (AmH и Am[·], Q и HQ[·], AmO[·] и AmOH, Mⁿ⁺ и Mⁿ⁺¹) тормозят окисление только при условии, что цепь ведут радикалы HO₂[·], >C(OH)OO[·], >C(NHR)O₂[·]. Последние очень быстро подвергаются диспропорционированию с акцепторами атома водорода, такими как Am[·], AmO[·], Q. Это приводит к регенерации восстановленной формы ингибитора, которая вновь быстро взаимодействует с пероксидным радикалом, что и обеспечивает эффективный циклический обрыв цепей. Число циклов определяется отношением скорости реакции пероксидного радикала, приводящей к регенерации ингибитора, к скорости его необратимого расходования. Решающее влияние на направление превращения RO₂[·] оказывает природа реакционного центра диспропорционирования. Как показал анализ, необходимо, чтобы в переходном состоянии элементарного акта регенерации ингибитора пероксидным радикалом триплетное отталкивание было очень слабым. Существенно также, чтобы атомы, между которыми происходит перенос электрона (например, N и O), различались по родству к электрону. Таким образом, для механизмов первой группы решающее значение имеет структура пероксидного радикала.

Вторая группа механизмов регенерации ингибиторов (нитроксильных радикалов) предусматривает последовательное участие радикалов R[·] и RO₂[·] в реакциях с AmO[·] и

Таблица 7. Циклические механизмы обрыва цепей в жидкофазных реакциях окисления органических соединений.

Ингибирующая система	Радикал	Механизм	Ссылки
AmH, Am $\dot{\text{C}}$	HO $\dot{\text{O}}_2$	HO $\dot{\text{O}}_2$ + AmH $\longrightarrow$ H $_2$ O $_2$ + Am $\dot{\text{C}}$, Am $\dot{\text{C}}$ + HO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ AmH + O $_2$	29, 32, 33
	>C(OH)O $\dot{\text{O}}_2$	>C(OH)OO $\dot{\text{C}}$ + AmH $\longrightarrow$ >C(OH)OOH + Am $\dot{\text{C}}$ >C(OH)OO $\dot{\text{C}}$ + Am $\dot{\text{C}}$ $\longrightarrow$ >C=O + O $_2$ + AmH	14, 18, 19, 28, 29, 30, 34
	>C(NHR)O $\dot{\text{O}}_2$	>C(NHR)OO $\dot{\text{C}}$ + AmH $\longrightarrow$ >C(NHR)OOH + Am $\dot{\text{C}}$ >C(NHR)OO $\dot{\text{C}}$ + Am $\dot{\text{C}}$ $\longrightarrow$ >C=NR + O $_2$ + AmH	35–41
AmO $\dot{\text{C}}$, AmOH	HO $\dot{\text{O}}_2$	AmO $\dot{\text{C}}$ + HO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ AmOH + O $_2$ AmOH + HO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ AmO $\dot{\text{C}}$ + H $_2$ O $_2$	32, 33, 56
	>C(OH)O $\dot{\text{O}}_2$	>C(OH)OO $\dot{\text{C}}$ + AmO $\dot{\text{C}}$ $\longrightarrow$ >C=O + O $_2$ + AmOH >C(OH)OO $\dot{\text{C}}$ + AmOH $\longrightarrow$ >C(OH)OOH + AmO $\dot{\text{C}}$	30
	>C(NHR)O $\dot{\text{O}}_2$	>C(NHR)OO $\dot{\text{C}}$ + AmO $\dot{\text{C}}$ $\longrightarrow$ >C=NR + AmOH >C(NHR)OO $\dot{\text{C}}$ + AmOH $\longrightarrow$ >C(NHR)OOH + AmO $\dot{\text{C}}$	35, 36, 39, 40
Q, HQ $\dot{\text{C}}$	HO $\dot{\text{O}}_2$	Q + HO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ HQ $\dot{\text{C}}$ + O $_2$ HQ $\dot{\text{C}}$ + HO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ Q + H $_2$ O $_2$	30, 32, 33, 42, 58
	>C(OH)O $\dot{\text{O}}_2$	>C(OH)OO $\dot{\text{C}}$ + Q $\longrightarrow$ >C=O + O $_2$ + HQ $\dot{\text{C}}$ >C(OH)OO $\dot{\text{C}}$ + HQ $\dot{\text{C}}$ $\longrightarrow$ >C(OH)OOH + Q	16, 52–54
	>C(NHR)O $\dot{\text{O}}_2$	>C(NHR)OO $\dot{\text{C}}$ + Q $\longrightarrow$ >C=NR + O $_2$ + HQ $\dot{\text{C}}$ >C(NHR)OO $\dot{\text{C}}$ + HQ $\dot{\text{C}}$ $\longrightarrow$ >C(NHR)OOH + Q	36, 38–41
M $^{n+}$, M $^{n+1}$	HO $\dot{\text{O}}_2$	M $^{n+}$ + HO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ M $^{n+1}$ + HO $_2^-$ M $^{n+1}$ + HO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ H $^+$ + O $_2$ + M $^{n+}$	32, 33, 77
	>C(OH)O $\dot{\text{O}}_2$	>C(OH)OO $\dot{\text{C}}$ + M $^{n+}$ $\longrightarrow$ >C(OH)O $_2^-$ + M $^{n+1}$ >C(OH)OO $\dot{\text{C}}$ + M $^{n+1}$ $\longrightarrow$ >C=O + O $_2$ + H $^+$ + M $^{n+}$	15, 39, 40, 75–79
	>C(NHR)O $\dot{\text{O}}_2$	>C(NHR)OO $\dot{\text{C}}$ + M $^{n+}$ $\longrightarrow$ >C(NHR)O $_2^-$ + M $^{n+1}$ >C(NHR)OO $\dot{\text{C}}$ + HQ $\dot{\text{C}}$ $\longrightarrow$ >C=NR + O $_2$ + H $^+$ + M $^{n+}$	35, 39, 40, 74, 77, 79
AmO $\dot{\text{C}}$, AmOR	R $\dot{\text{C}}$, RO $\dot{\text{O}}_2$	AmO $\dot{\text{C}}$ + R $\dot{\text{C}}$ $\longrightarrow$ AmOR AmOR + RO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ ROOH + Olefin + AmO $\dot{\text{C}}$	
	R $\dot{\text{C}}$, RO $\dot{\text{O}}_2$	AmO $\dot{\text{C}}$ + R $\dot{\text{C}}$ $\longrightarrow$ AmOR AmOR $\longrightarrow$ [AmO $\dot{\text{C}}$ + R $\dot{\text{C}}$] $\longrightarrow$ AmOH + Olefin AmOH + RO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ ROOH + AmO $\dot{\text{C}}$	64–68
AmO $\dot{\text{C}}$, AmOR	R $\dot{\text{C}}$, RO $\dot{\text{O}}_2$	AmO $\dot{\text{C}}$ + R $\dot{\text{C}}$ $\longrightarrow$ AmOR AmOR $\longrightarrow$ [Am $\dot{\text{C}}$ + RO $\dot{\text{O}}_2$] $\longrightarrow$ AmH + Olefin AmH + RO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ ROOH + Am $\dot{\text{C}}$ Am $\dot{\text{C}}$ + RO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ AmO $\dot{\text{C}}$ + RO $\dot{\text{O}}_2$	69, 70
I $_2$	R $\dot{\text{C}}$, RO $\dot{\text{O}}_2$	R $\dot{\text{C}}$ + I $_2$ $\longrightarrow$ RI + I $\dot{\text{C}}$ RI + RO $\dot{\text{O}}_2$ $\longrightarrow$ R $\dot{\text{C}}$ + ROOI 2 ROOI $\longrightarrow$ I $_2$ + O $_2$ + ROOR	84

Таблица 7 (окончание).

Ингибирующая система	Радикал	Механизм	Ссылки
AmO [•]	RO ₂ [•]	$\text{AmO}^{\bullet} + \text{HA} \rightleftharpoons [\text{AmOH}^{+\bullet}, \text{A}^{-}],$ $\text{RO}_2^{\bullet} + [\text{AmOH}^{+\bullet}, \text{A}^{-}] \longrightarrow \text{ROOH} + [\text{AmO}^{+}, \text{A}^{-}],$ $[\text{AmO}^{+}, \text{A}^{-}] + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{AmOH} + \text{HA} + \text{O}_2,$ $\text{RO}_2^{\bullet} + \text{AmOH} \longrightarrow \text{ROOH} + \text{AmO}^{\bullet}.$	30, 71, 72
Q, H ₂ O ₂ , HA	RO ₂ [•]	$\text{Q} + \text{HA} \rightleftharpoons [\text{QH}^{+}, \text{A}^{-}],$ $[\text{QH}^{+}, \text{A}^{-}] + \text{RO}_2^{\bullet} \longrightarrow [\text{Q}^{+\bullet}, \text{A}^{-}] + \text{ROOH},$ $[\text{Q}^{+\bullet}, \text{A}^{-}] + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HQ}^{\bullet} + \text{HA} + \text{O}_2,$ $\text{RO}_2^{\bullet} + \text{HQ}^{\bullet} \longrightarrow \text{ROOH} + \text{Q}$	73
B	>C(OH)O ₂ [•]	$>\text{C}(\text{OH})\text{O}_2^{\bullet} + \text{B}^{-} \longrightarrow >\text{C}=\text{O} + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{BH}.$	81–83

AmOH. Возможность реализации таких механизмов зависит от условий окислительного процесса, которые должны обеспечивать достаточно быстрое взаимодействие алкильных радикалов с AmO[•], а для этого необходимо, чтобы реакция R[•] с кислородом протекала не очень быстро. Такое требование выполняется при окислении твердых полимеров, поскольку в этом случае растворимость O₂ и скорость его реакции с R[•] меньше, чем в жидкости при аналогичных условиях. Подобные механизмы могут осуществляться и в жидкой фазе, когда концентрация растворенного кислорода достаточно низка ([O₂] ≪ [ArO[•]]). Для диссоциации промежуточного продукта по связям O—C или N—O нужна достаточно высокая температура.

Третья группа механизмов включает кислотный катализ как необходимую стадию цикла. Кислота, протонируя ингибитор в окисленной форме (AmO[•], Q), превращает соответствующую частицу в потенциальный донор водорода. С атаки RO₂[•] на протонированную частицу ингибитора и начинается цикл. Конечно, важную роль играет и восстановление катионной формы ингибитора пероксидом водорода. Такие механизмы должны быть характерны для окисляющихся систем, в которых генерируются пероксид водорода и кислота, а к ним относятся многие органические соединения.

Катализ основаниями, видимо, характерен для систем, где окисление ведут радикалы HO₂[•] или >C(OH)O₂[•]. Многократный обрыв цепей наблюдается и при использовании серосодержащих ингибиторов,²³ но конкретный механизм этих процессов пока не установлен.

Литература

- В.Я.Шляпинтох. *Фотохимические превращения и стабилизация полимеров*. Химия, Москва, 1979
- Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1998
- Е.Т.Денисов. *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
- Mechanism of Polymer Degradation and Stabilisation. (Ed. G.Scott). Elsevier Appl. Sci., London, 1990
- А.М.Кулиев. *Химия и технология присадок к маслам и топливам*. Химия, Москва, 1972
- Е.Т.Денисов, Г.И.Ковалев. *Окисление и стабилизация реактивных топлив*. Химия, Москва, 1983
- М.М.Могилевич, Е.М.Плисс. *Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений*. Химия, Москва, 1990
- Н.М.Эмануэль, Ю.Н.Лясковская. *Торможение процессов окисления жиров*. Пищепромиздат, Москва, 1961
- Н.М.Эмануэль, Е.Т.Денисов, З.К.Майзус. *Ценные реакции окисления углеводов в жидкой фазе*. Наука, Москва, 1965
- Е.Т.Денисов, I.V.Khudyakov. *Chem. Rev.*, **87**, 1313 (1987)
- В.А.Рогинский. *Фенольные антиоксиданты*. Наука, Москва, 1988
- Е.Т.Денисов, В.В.Харитонов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2222 (1963)
- Е.Т.Денисов, В.П.Щередин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 919 (1964)
- В.В.Харитонов, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2764 (1967)
- А.Л.Александров, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1652 (1969)
- Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 328 (1969)
- Ю.Б.Шилов, Р.Т.Батталова, Е.Т.Денисов. *Докл. АН СССР*, **207**, 388 (1972)
- В.И.Гольденберг, Н.В.Каткова, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 287 (1988)
- Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **11**, 312 (1970)
- Е.Т.Денисов. В кн. *Теория и практика жидкофазного окисления*. (Под ред. Н.М.Эмануэля). Наука, Москва, 1974. С.237
- Е.Т.Денисов. In *Developments in Polymer Stabilisation*. V.3. (Ed. G.Scott). Elsevier Appl. Sci., London, 1980. P.1
- V.Ya.Shlyapintoch, V.B.Ivanov. In *Developments in Polymer Stabilisation*. V.5. (Ed. G.Scott). Elsevier Appl. Sci., London, 1982, P.41
- Е.Т.Денисов. В кн. *Кинетика и катализ. (Сер. Итоги науки и техники)*. Т.17. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1987
- Е.Т.Денисов, Н.И.Мицкевич, В.Е.Агабеков. *Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений*. Наука и техника, Минск, 1975
- Comprehensive Chemical Kinetics. V.16. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1980
- Е.Т.Денисов. *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*. Наука, Москва, 1971
- Н.Н.Поздеева, И.К.Якущенко, А.Л.Александров, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **32**, 1302 (1991)
- В.В.Шаля, Б.И.Колотуша, Ф.А.Ямпольская, Я.Б.Гороховатский. *Кинетика и катализ*, **10**, 1090 (1969)
- Р.Л.Варданян, В.В.Харитонов, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1536 (1970)
- Е.Т.Денисов, В.И.Гольденберг, Л.Г.Верба. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2217 (1988)
- В.И.Гольденберг, Е.Т.Денисов, Л.Г.Верба. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2223 (1988)
- Р.Л.Варданян, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2818 (1971)
- Е.М.Плисс. Дис. д-ра хим. наук. ИХФ, Черноголовка, 1990
- Р.Л.Варданян, В.В.Харитонов, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **11**, 247 (1971)
- Е.М.Плисс, А.Л.Александров, М.М.Могилевич. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1441 (1977)

36. У.Я.Саматов, А.Л.Александров, И.Р.Ахунов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2254 (1978)
37. А.Л.Александров, Л.Д.Крисанова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2469 (1980)
38. Г.А.Ковтун, А.Л.Александров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1274 (1974)
39. А.Л.Александров. Дис. д-ра хим. наук. ИХФ, Черноголовка, 1987
40. Г.А.Ковтун. Дис. канд. хим. наук. ИХФ, Черноголовка, 1974
41. Е.М.Плисс, А.Л.Александров, В.С.Михлин, М.М.Могилевич. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2259 (1978)
42. Е.Т.Денисов. *Изв. АН. Сер. хим.*, (1996) (в печати)
43. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **32**, 461 (1991)
44. Е.Т.Денисов. *Mendeleev Comm.*, 1 (1992)
45. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **35**, 671 (1994)
46. Е.Т.Денисов. *Polym. Deg. Stabil.*, **49**, 71 (1995)
47. В.Т.Варламов, Р.Л.Сафиуллин, Е.Т.Денисов. *Хим. физика*, 408 (1983)
48. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **37**, (1996) (в печати)
49. *Handbook of Chemistry and Physics*. (Ed. D.Lide). CRC Press, Boca Raton, FL, 1991–1992
50. *Comprehensive Chemical Kinetics. V.14*. (Eds C.H.Bamford, C.T.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1976
51. Ю.Б.Шиллов, Е.Т.Денисов. *Высокомолекулярные соединения*, **16A**, 1736 (1974)
52. Ю.Б.Шиллов, Е.Т.Денисов. *Высокомолекулярные соединения*, **26A**, 1753 (1984)
53. Р.Л.Варданян, Е.Т.Денисов, В.И.Зозуля. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 611 (1972)
54. Т.Г.Дегтярева, Е.Т.Денисов, В.С.Мартемьянов, Л.Я.Бадретдинова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1219 (1979)
55. Е.Т.Денисов. *Handbook of Antioxidants*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1995
56. А.В.Киргин, Ю.Б.Шиллов, Э.Б.Крисяк, А.А.Ефимов, В.В.Павликов. *Кинетика и катализ*, **31**, 58 (1990)
57. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **36**, 387 (1995)
58. Ю.Б.Шиллов, Е.Т.Денисов. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 1359 (1987)
59. Ю.Б.Шиллов, Е.Т.Денисов. *Высокомолекулярные соединения*, **16A**, 2313 (1974)
60. Ю.Б.Шиллов. Дис. канд. хим. наук. ИХФ, Черноголовка, 1979
61. Е.Т.Денисов. *Polym. Deg. Stabil.*, **25**, 209 (1989)
62. Е.Т.Денисов. *Polym. Deg. Stabil.*, **34**, 325 (1991)
63. М.В.Судник, М.Ф.Романцев, А.Б.Шапиро, Э.Г.Розанцев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2813 (1975)
64. D.J.Carlsso, A.Garton, D.M.Wiles. *Dev. Polym. Stabil.*, **1**, 219 (1979)
65. K.B.Chakraborty, G.Scott. *Polymer*, **21**, 252 (1980)
66. H.Berger, T.A.Bolsman, D.M.Brower. *Dev. Polym. Stabil.*, **6**, 1 (1983)
67. G.Scott. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 553 (1984)
68. D.J.Carlsso. *Pure Appl. Chem.*, **55**, 1651 (1983)
69. S.Korcek, R.K.Jensen, M.Zinbo, J.L.Gerlock. In *Regeneration of Amine in Catalytic Inhibition of Oxidation in Organic Free Radicals*. (Ed. H.Fischer). Springer-Verlag, Berlin, 1988. P.95
70. R.K.Jensen, S.Korcek, M.Zinbo, J.L.Gerlock. *J. Org. Chem.*, **61**, (1996) (in the press)
71. В.И.Гольденберг, Е.Т.Денисов, Н.А.Ермакова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 738 (1990)
72. Е.Т.Денисов. In *The 12th International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers*. Luzern, Switzerland, 1990. P.77
73. В.И.Гольденберг, Н.А.Ермакова, Е.Т.Денисов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 79 (1995)
74. Г.А.Ковтун, А.Л.Александров, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2611 (1973)
75. А.Л.Александров, Г.И.Соловьев, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1527 (1972)
76. Г.А.Ковтун. Дис. д-ра. хим. наук. ИОНХ, Москва, 1984
77. Н.Г.Зубарева, Е.Т.Денисов, А.В.Аблов. *Кинетика и катализ*, **14**, 579 (1973)
78. Н.Г.Зубарева, Е.Т.Денисов, А.В.Аблов. *Кинетика и катализ*, **14**, 346 (1973)
79. Е.М.Плисс, А.Л.Александров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 214 (1978)
80. А.В.Оберемко, А.А.Перченко, Е.Т.Денисов, А.Л.Александров. *Нефтехимия*, **11**, 229 (1971)
81. Е.Т.Денисов, V.M.Solyanikov, A.L.Alexandrov. *Adv. Chem. Ser.*, **75** (1), 112 (1968)
82. А.Л.Александров, Е.Т.Денисов. *Докл. АН СССР*, **178**, 379 (1968)
83. А.Л.Александров, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2322 (1969)
84. А.Л.Александров, Т.И.Сапачева, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **10**, 711 (1970)

CYCLIC MECHANISMS OF CHAIN TERMINATION IN OXIDIZING ORGANIC SUBSTANCES

E.T.Denisov

*Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation. Fax +7(096)515–3588*

All known mechanisms of cyclic (repetitive) chain termination in reactions of hydrocarbons, polymers, alcohols, and aliphatic amines oxidation by aromatic amines, quinones, nitroxyl radicals, and complexes of transition metals are discussed. All mechanisms have been classified. The main factors necessary for their accomplishment have been analysed and generalised. The reasons for the limiting of the number of cycles in cyclic chain termination are revealed.

Bibliography — 84 references.

Received 10th November 1995