

РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ИДЕНТИЧНЫХ РАДИКАЛОВ
В РАСТВОРАХ

(эстафетная передача радикалов)

Г. Г. Петухов

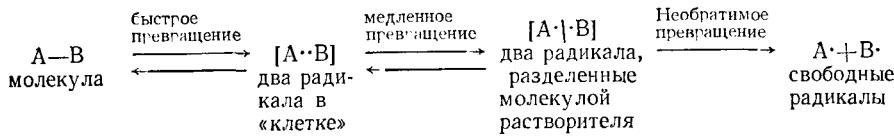
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1433
II. Реакции передачи метильных радикалов в газовой фазе	1436
III. Реакции передачи алифатических радикалов	1438
IV. Реакции передачи арильных радикалов	1441
V. Реакция передачи фенильных радикалов	1444
VI. Реакции передачи ацилокси-радикалов в карбоновых кислотах	1449

1. ВВЕДЕНИЕ

Протекание многих весьма важных химических процессов в газах и в растворах связано с образованием и превращениями свободных радикалов. При этом известен ряд радикальных превращений, общих для обоих типов реакций. Однако жидкофазные реакции имеют некоторые дополнительные особенности. К ним следует отнести то, что в растворах каждая индивидуальная частица растворенного вещества окружена «клеткой» из молекул растворителя. Ввиду этого распад молекул растворенного вещества на свободные радикалы затруднен, поскольку образующиеся радикалы, ввиду медленной диффузии их в жидкостях, в большинстве случаев тут же вновь рекомбинируются. Первичная рекомбинация радикалов приводит к понижению начального выхода реакции образования радикалов в растворах по сравнению с образованием радикалов в газах. Когда же свободным радикалам удается выйти из «клетки», то окружающий слой молекул растворителя препятствует их рекомбинации и благоприятствует реакции между радикалом и молекулой растворителя.

Розенталь и Овербергер¹ на примере термического разложения фенил-(азофенил)-сульфона (A—B) в бензole иллюстрируют механизм образования свободных радикалов и выход их из «клетки» следующей схемой:



Положение о первичной рекомбинации свободных радикалов, ранее выдвинутое Франком и Рабиновичем², справедливо только для инертных растворителей³, т. е. для растворителей, в которых выход радикалов из «клетки» в «объем» растворителя происходит за счет диффузии.

Когда свободный R· в состоянии оторвать от молекулы растворителя RX атом X, выход радикалов из «клетки» в объем, помимо диффузии, может проходить по реакции эстафетной передачи радикалов. Переход одного атома реагирующей молекулы к радикалу приводит к

возникновению нового идентичного радикала и молекулы:



Таким образом, реакция передачи идентичных радикалов, или так называемая эстафетная передача радикалов, означает взаимодействие молекулы RX с соответствующим радикалом R^\cdot по уравнению (1). Регенерация радикалов молекулами растворителя может повторяться много раз. В результате этого свободная валентность перемещается эстафетным путем от одной молекулы к другой, что можно образно сравнить с ударом движущегося шара о неподвижно стоящий ряд шаров, при котором движение первого шара передается последнему в этом ряду.

Приведенные соображения недостаточно полно отражают влияние растворителя на ход радикальных реакций. В последнее время появились данные о том, что свободные радикалы с молекулами растворителя могут давать промежуточные нестойкие комплексные соединения. Такие комплексные соединения в дальнейшем являются теми реакционными центрами, между которыми происходит взаимодействие.

Рассел⁴ указывает, что направление фотохлорирования 2,3-диметилбутана меняется при введении в реакционную среду ароматического соединения. Эффект растворителя объясняется тем, что атом хлора образует π -комплекс с ароматическим ядром. Этот комплекс менее реакционноспособен, и поэтому более селективен при хлорировании, чем свободный атомарный хлор.

Аналогичное явление наблюдали Уоллинг и другие при фотохлорировании некоторых углеводородов⁵. Сильное влияние растворителей (бензола, сероуглерода, хлорбензола) на относительную способность к замещению на хлор атомов водорода при первичном, вторичном и третичном атомах углерода связано с образованием достаточно устойчивых π -комплексов.

При фотолизе йодбензола, дифенилртути, тетрафенилсвинца в кумоле Брайс-Смит и другие⁶ наблюдали различие в составе изомерных продуктов реакции. На основании этого они приходят к выводу, что фенильные радикалы при фотолизе дают промежуточные соединения с растворителем.

В настоящее время твердо установлено, что реакция фенилирования ароматических соединений фенильными радикалами проходит через π - и σ -комплексы.

Следует заметить, что представления о существовании комплексов радикалов с растворителем не противоречат возможности протекания реакции (1).

Тепловой эффект (ΔH) реакции передачи идентичных радикалов ($R' = R$) равен нулю. В случае разных радикалов ($R' \neq R$) ΔH несколько отличается от нуля⁷. Скорость эстафетной передачи свободного радикала зависит от энергии активации данного процесса. Простым расчетом Семенов показал, что такого типа передача радикалов в растворах часто превалирует над диффузией³. При энергии активации реакции передачи равной 5 ккал и 400° К эстафетная передача радикалов идет в 60 раз быстрее, чем перемещение радикалов за счет диффузии. При больших значениях энергии активации, наоборот, скорость диффузии будет превалировать над скоростью эстафетной передачи радикалов. Например, для реакции с энергией активации, равной 10 ккал, отношение этих скоростей будет равняться 10.

Известно, что реакция между CH_3 радикалом и CH_4 —в газовой фазе проходит с энергией активации, равной $\sim 11,2$ ккал/мол⁸. К сожалению, экспериментальных данных об энергии активации жидкофазных эстафетных реакций в литературе нет.

Несмотря на то, что удельный вес реакции эстафетной передачи радикалов в большинстве изученных случаев невелик, некоторые авторы отводят ей большую роль в радикальных процессах.

Существует мнение, что реакция обмена радикалов с растворителем может приводить к увеличению срока жизни свободных радикалов. Так, например, Уотерс⁹ и Семенов³ считают, что при кипячении перекиси ацетила в уксусной кислоте радикал $\text{CH}_3\text{COO}^{\cdot}$ может обладать аномально большой продолжительностью жизни вследствие регенерации за счет обмена с растворителем.

Однако, как показали Фрай, Толберт и Калвин¹⁰, распад перекиси ацетила в уксусной кислоте $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{COOH}$ почти не сопровождается эстафетной передачей ацетокси-радикалов, поскольку выделяющийся при реакции метан содержит не более 1% радиоактивного углерода.

Недавно аналогичные результаты были получены Разуваевым, Латяевой и Петуховым¹¹ при разложении перекиси ацетилбензоила в уксусной кислоте $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OOH}$. Реакция передачи ацетокси-радикалов определялась по радиоактивному C^{14}O_2 , который получался за счет декарбоксилирования $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OO}$ -радикалов.

Реакции рассматриваемого типа исследовали многие авторы, однако детально изучены только реакции отрыва метильным радикалом водорода от углеводородов в газовой фазе. Эстафетная передача радикалов в жидкой фазе изучена мало, причем в большей части работ содержится только качественная оценка протекания реакции; нередко встречаются и противоречивые суждения. Результаты исследований по данному вопросу до сих пор не систематизированы.

Следует заметить, что реакции передачи идентичных радикалов в иностранной литературе получили название «Identity reactions»¹².

Настоящая статья посвящена, в основном, рассмотрению жидкофазных реакций с идентичными радикалами. С целью сопоставления, вначале рассмотрены реакции передачи метильных радикалов, которые изучены в газовой фазе.

Реакция эстафетной передачи радикалов не сопровождается чисто химическими превращениями, но ее можно проследить по изменению оптической активности обменивающейся молекулы. Если RX является синтетически активной молекулой, где активность обусловлена асимметричностью R^{\cdot} , то при отрыве X оптическая активность не сохраняется¹³. Таким образом, реакция эстафетной передачи будет приводить к рацемизации RX .

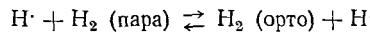
Передача идентичных радикалов значительно проще и точнее определяется при помощи меченых атомов. Для этих целей можно использовать различные изотопы углерода и водорода, однако при употреблении изотопов водорода наблюдается большой изотопный эффект¹⁴. Можно метить как растворитель, так и источник свободных радикалов. В первом случае взаимодействие радикалов с растворителем определяется по изотопному составу продуктов сдвоивания радикалов; во втором случае — по изменению изотопного состава растворителя. Большая часть работ выполнена по первой методике.

Необходимо отметить, что оба метода не надежны для всех радикалов. Как будет показано ниже, участие растворителя в образовании димера не всегда является доказательством эстафетной передачи радикалов. С другой стороны, появление активности в растворителе может идти также и за счет внутримолекулярного отрыва одного из атомов молекулы растворенного вещества меченым радикалом.

Более достоверные сведения о прохождении эстафетной передачи радикалов получаются при применении обоих методов. Это дает возможность проверять и сопоставлять результаты исследований, полученные разными способами.

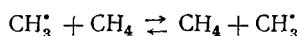
II. РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ МЕТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Простейший пример реакции передачи радикалов — взаимодействие атомов водорода с молекулой водорода H_2 . При этом наблюдается конверсия орто- и пара-форм водорода, обусловленная магнитным полем свободного радикала¹⁵:



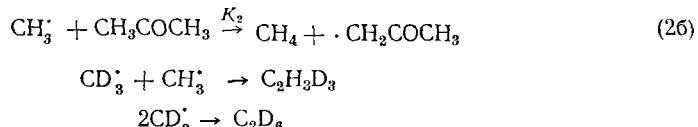
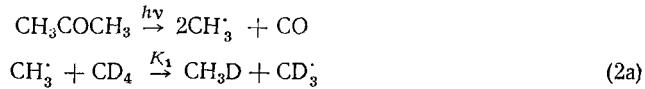
К реакциям передачи радикалов можно также отнести обратимое взаимодействие атомарного водорода с молекулой углеводорода¹⁶, или алкил-радикалов с молекулярным водородом¹⁷.

В последнее десятилетие детальному количественному исследованию была подвергнута реакция передачи метильных радикалов в газовой фазе. Реакцией этого типа является отрыв атома водорода метильным радикалом от молекулы метана:



Конкурирующей реакцией в этом случае является димеризация радикалов. Изучение реакции передачи метильных радикалов в газовой фазе проводилось при фотолизе ацетона в присутствии метана. Разные авторы для этих целей использовали соединения, меченные дейтерием или радиоуглеродом C^{14} .

Фотолиз смеси ацетона и дейтерометана при 354° сопровождается образованием CH_3D , CD_3H , $C_2H_3D_3$ и C_2D_6 ¹⁸. Авторы считают, что при облучении данной смеси происходят следующие основные реакции:

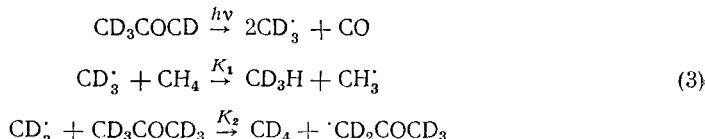


Масс-спектрометрическое определение отношения масс $17/16$ (CH_3D/CH_4) позволило найти отношение констант скоростей K_1/K_2 . Подсчитана константа скорости K_1 равная:

$$1,8 \cdot 10^8 \exp(-12,93 \pm 0,65 \text{ ккал}/RT) \text{ л. моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$$

Энергия активации реакции (2a) $E_{2a} = 12,9 + 0,65$ ккал/моль. Специальными опытами доказано, что между CD_4 и CH_3COCH_3 дейтерообмена нет. Нагревание до 354° ацетона показало, что без УФ-освещения образования метана не происходит.

Другие исследователи¹⁹ использовали смесь дейтероацетона и метана, которая также подверглась фотолизу при $360-428^\circ$:

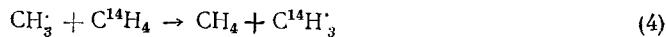


Масс-спектрометрическим определением отношения масс $19/20$ (CD_3H/CD_4) было найдено отношение констант скоростей реакции K_1/K_2 .

Подсчитана константа скорости $K_1 = 0,17 \times 10^8$ л. моль $^{-1}$ сек $^{-1}$ при 180° ¹⁸. Энергия активации реакции 3 $E_3 = 14,1$ ккал/моль. Небольшое различие

энергий активации реакций (3), (2а) (1,15 ккал/моль) относят за счет изотопного эффекта отрыва дейтерия.

С целью исключения изотопного эффекта в данной реакции был использован также радиоуглерод C^{14} .

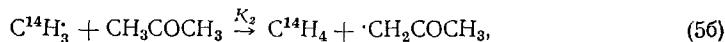
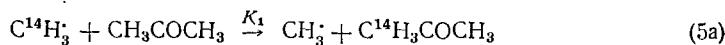


Реакция выполнена при облучении УФ-светом смеси ацетона и радиоактивного метана с парциальным давлением ацетона 50 мм рт. ст. и метана 62—425 мм рт. ст. Скорость реакции определялась по радиоактивности этана, образующегося при рекомбинации свободных метильных радикалов²⁰. Для константы скорости реакции (4) получено значение:

$$\lg K_1 (л. моль^{-1} сек.^{-1}) = 8,83 - (14,65 \text{ ккал.})/2, 303RT.$$

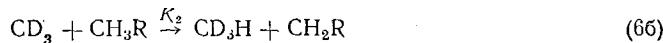
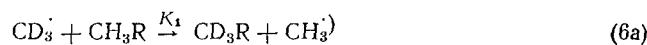
Найденная величина очень близка к полученной ранее для реакции (3).

Было найдено отношение констант скоростей реакций:



которое оказалось равным $K_1/K_2=0,036$ при 350°. В данном случае удельный вес реакции (5а) обмена метил-радикалов составляет ~3% к реакции отрыва водорода этими радикалами по реакции (5б).

Изучен также обмен метильных радикалов с этаном, этиловым эфиром, ацетоном и пропиленом (CH_3R)²¹. Смесь дейтероацетальдегида CD_3 , CDO и CH_3R нагревалась при 550—575°. При термическом распаде CD_3CDO образуются CD_3^{\cdot} -радикалы, которые вступают во взаимодействие с CH_3R



Масс-спектрометрическими определениями отношений CD_3R/CD_3H были найдены отношения констант скоростей реакций (6а) и (6б) (K_1 — реакции обмена и K_2 — реакции отрыва водорода). Для этана отношение CD_3CH_3/CD_3H составляет 1/1500, этилового эфира — CD_3OCH_3/CD_3H — 1/2800, ацетона CD_3COCH_3/CD_3H — 1/90, пропилена $CD_3CH=CH_2/CD_3H$ — 1/19.

Из сопоставления отношения, найденного для ацетона ($CD_3COCH_3/CD_3H=1/90$), с отношением констант скоростей аналогичных реакций (5а) и (5б) ($K_1/K_2=0,036$) видно, что хотя и наблюдается различие между величинами, полученными разными авторами, порядок их остается один и тот же.

С целью изучения возможного обмена метильных радикалов в жидкой фазе изучено разложение перекиси ацетила в среде толуола²². При этом обмен метильных радикалов перекиси с метильной группой толуола не имеет места, как это ожидалось вначале. Разложение перекиси ацетила в толуоле — $\alpha — d_3$ не приводит к образованию метана — d_3 или метана — d_4 и, кроме того, после реакции не обнаружен толуол — d_0 .

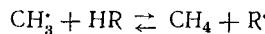
Отсутствие обменной реакции в данном случае можно объяснить тем, что метильные радикалы не образуют промежуточных комплексов с ароматическими соединениями. Это утверждение согласуется с данными Антоновского и Березина²³, которые обнаружили, что при разложении перекиси ацетила в бензоле — $1-T$ образующиеся метильные радикалы легче отрывают бензольные атомы водорода, чем атомы три-

тия. Наблюдаемый большой изотопный эффект ($6,02 \pm 0,07$) говорит о том, что захват атомов водорода метильными радикалами происходит не в промежуточном комплексе, а непосредственно при прямой атаке бензольного кольца радикалами.

В газовой фазе, как предполагают некоторые авторы⁷, регенерирующий обмен метильных радикалов идет через переходное состояние. При этом возникает «сопряжение» системы связей:



с тремя делокализованными электронами. Энергию этой системы можно определить как энергию удаления атома водорода в бесконечность. Если метил-радикал реагирует с более сложной молекулой углеводорода парафинового ряда HR , то энергия отрыва атома водорода в начальном и конечном состоянии уменьшается на величину энергии сопряжения. В этом отношении для реакции:



за редким исключением справедливо правило Поляни. Энергия активации данной реакции и энергия связи $\text{D}(\text{R}-\text{H})$ находятся в линейной зависимости между собой. Эти величины уменьшаются по мере усложнения радикала. Подробное обсуждение данного вопроса имеется в работах Багдасаряна⁷.

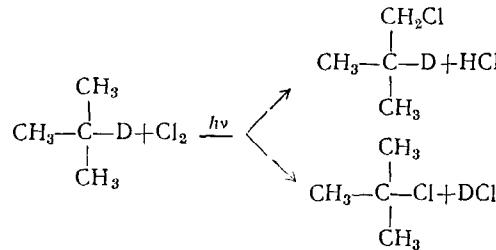
Опубликовано значительное количество работ по исследованию эстафетной передачи других, более сложных радикалов в различных растворителях. Реакции триметилметильного, цианизопропильного, трихлорметильного радикалов будут рассмотрены в разделе «Реакции передачи алифатических радикалов», реакции таких радикалов, как бензильный, дифенилметильный, 2-фенилбутильный — в разделе «Реакции передачи арильных радикалов». Обсуждение эстафетной передачи фенильных и ацилоксильных фрагментов будет проведено отдельно ввиду некоторых присущих им особенностей.

III. РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ АЛИФАТИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

Изучена реакция эстафетной передачи триметилметильного, цианизопропильного и трихлорметильного радикалов в жидкой фазе.

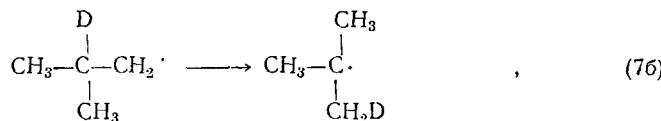
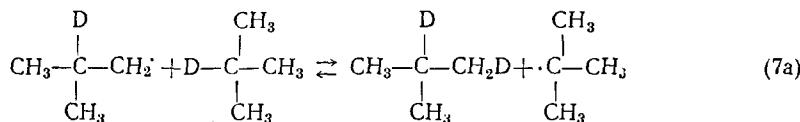
Браун и Рассел²⁴ исследовали возможность реакции передачи на примере триметилметильного радикала при фотохлорировании 2-метилпропана-2d в жидкой фазе. Они установили, что обмен между триметилметильным радикалом и соответствующим углеводородом в отмеченных ниже условиях не происходит.

Как известно, при фотохлорировании 2-метилпропана-2d при -15° в жидкой фазе идет замещение водорода на хлор как в метильной группе, так и у третичного углеродного атома:



Вполне возможно, что реакция хлорирования сопровождается образованием свободных радикалов, которые могут вступать в реакцию обмена или перегруппировки. Если при фотохлорировании имеет место обмен свободных

радикалов с молекулами 2-метилпропана-2d (7a), или перегруппировки радикалов (7b)

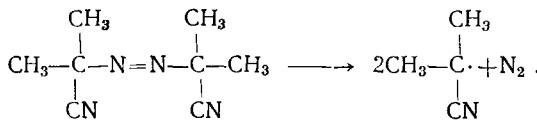


то зависимость между количеством хлористого дейтерия и третичного хлорида будет сложной. Авторами было установлено, что в реакции образуется эквимолекулярное количество трет.-бутилхлорида и хлористого дейтерия. Эти результаты указывают на то, что во время фотохлорирования водородный обмен между радикалами и углеводородом (7a), а также перегруппировка свободного радикала (7b) не происходит. Очевидно объяснение, которое дают авторы, состоит в том, что реакция между хлором и радикалом протекает значительно быстрее, чем обмен и перемещение атомов водорода. Таким образом, наличие трех метильных групп в trimетилметильном радикале $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\cdot$ не повышает способности радикала к отрыву водорода по реакции эстафетной передачи.

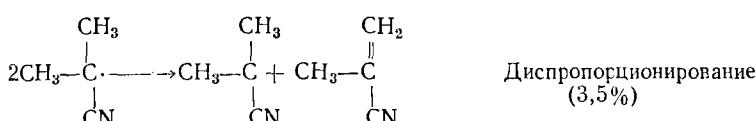
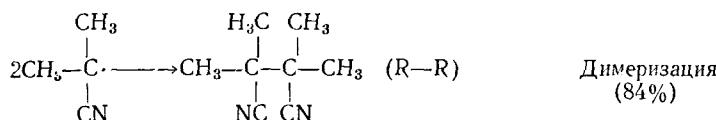
Интересно сопоставить эти данные с результатами исследования, которое проведено с цианизопропильным радикалом²⁵. Последний относится к весьма реакционноспособным радикалам и, как известно, является инициатором полимеризации многих виниловых мономеров. Предполагалось, что наличие циангруппы в радикале $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{C}}}\cdot$ окажет определенное действие, которое

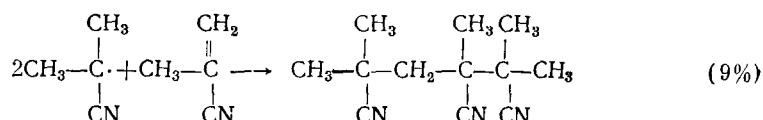
можно будет наблюдать по реакции обмена.

Цианизопропильные радикалы легко получаются при разложении 2,2'-азобисизобутиронитрила:

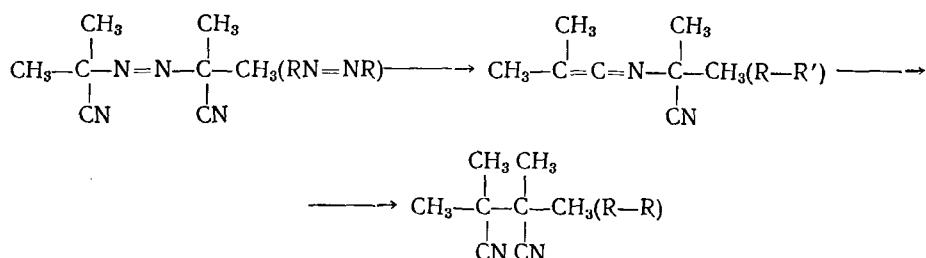


Исследования продуктов распада 2,2'-азобисизобутиронитрила в различных растворителях показали, что основной реакцией образующихся радикалов является реакция димеризации²⁶. Например, в толуоле распад идет по схеме:

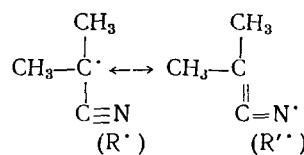




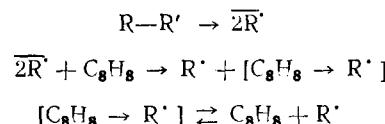
В действительности взаимодействие образующихся цианизопропильных радикалов более сложно. При разложении 2,2'-азобисизобутиронитрила ($\text{RN}-\text{NR}$) димер тетраметилсукицилонитрил ($\text{R}-\text{R}$) может получиться изомеризацией менее стойкого промежуточного соединения — диметил N -(2-циан-2-пропил)-кетенимина ($\text{R}-\text{R}'$)²⁷:



Образование промежуточного соединения ($R-R'$) указывает на взаимодействие и взаимные превращения радикалов, которые имеют место в данной реакции:



Хамонд и другие²⁷ указывают, что диметил-N-(2-циан-2-пропил)-кетенимин полимеризует стирол значительно медленнее, чем 2,2'-азобисизобутиронитрил. Это явление объясняется тем, что процесс первичного распада соединения $R-R'$ проходит через промежуточное комплексное соединение радикалов с растворителем или мономером:

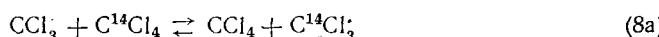


Авторы указывают, что цианизопропильный радикал ($R\cdot$) может быть акцептором электронов, а поэтому будет давать комплексы с ароматическими соединениями.

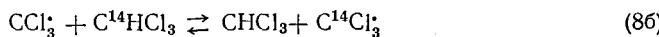
Возможно, подобное многообразие химических превращений цианизопропильных радикалов помешало Федотовой и Лазарису²⁵ получить определенные результаты о наличии эстафетной передачи указанного радикала при распаде 2,2'-азобисизобутиронитрила, меченного C^{14} в нитрильной группе, в растворе нитрила изомасляной кислоты при 102°. Активность, проявляющаяся в нитриле изомасляной кислоты, должна состоять из активности нитрила, получающегося в результате эстафетной передачи и в результате диспропорционирования цианизопропильного радикала. При разбавлении раствора процент активности, соответствующий диспропорционированию, должен оставаться постоянным, а эстафетная передача с разбавлением должна расти. Молярное отношение реагентов изменялось в широких пределах (от 1:57 до 1:510), однако существенных изменений активности в бутиронитриле не наблюдалось (от 6,1 до 9,2%).

Авторы считают, что эстафетная передача цианизопропильного радикала отсутствует ввиду большой энергии стабилизации данного радикала. Появление активности (6,1—8,1%) в нитриле изомасляной кислоты приписывается целиком реакции диспропорционирования, а некоторое повышение активности (на 2—3%) с разбавлением относится за счет ошибки опыта. Других данных по отщеплению цианизопропильным радикалом атомов водорода от других органических молекул в литературе нет.

Разуваев, Василейская и Олейник исследовали возможность реакции эстафетной передачи трихлорметильного радикала с перемещением водорода или хлора²⁸



и



С этой целью смесь CCl_4 и $\text{C}^{14}\text{HCl}_3$ в присутствии скелетного никеля нагревали в токе азота до 80° в течение 10 часов. В этом случае первичной реакцией образования радикалов CCl_3^{\cdot} могло быть только взаимодействие CCl_4 с Ni. Если бы образующиеся CCl_3^{\cdot} радикалы реагировали далее по уравнению (8а), то получающийся C_2Cl_6 был бы активным. Выделенные из реакции C_2Cl_6 и CCl_4 не были активными, что указывает на отсутствие реакций (8а) и (8б).

Отсутствие реакции (8б) доказано и при УФ-освещении смеси CCl_4 и $\text{C}^{14}\text{HCl}_3$. Выделенный после освещения CCl_4 оставался неактивным, хотя C_2Cl_6 содержал активность. После облучения УФ-светом смеси CCl_4 и CH_3OH и $\text{C}^{14}\text{HCl}_3$ выделенные CCl_4 и C_2Cl_6 почти не содержали активности. Отсюда видно, что CCl_3^{\cdot} радикал не отрывает H от спирта. Невозможность отрыва водорода от спирта и хлороформа, отсутствие эстафетной передачи у CCl_3^{\cdot} радикала авторы объясняют значительной энергией стабилизации данного радикала. По подсчетам энергии стабилизации CCl_3^{\cdot} радикала равна 12 ккал/мол²⁹, 19 ккал/мол³⁰.

Следует заметить, что если в исследованном случае допустить прохождение эстафетной передачи радикала CCl_3^{\cdot} всего на 2—3%, то последняя могла остаться не замеченной, так как исходный $\text{C}^{14}\text{HCl}_3$ был слабоактивным 960 имп/мин.

Других работ по передаче радикала CCl_3^{\cdot} в литературе нет. Реакционная способность трихлорметильного радикала исследована Карапешем и другими³¹.

Таким образом, на основании рассмотренных работ можно констатировать следующее: 1) триметилметильный, цианизопропильный, трихлорметильный радикалы не обмениваются или почти не обмениваются по реакции эстафетной передачи в жидкой фазе; 2) наличие в этих радикалах функциональных групп практически не оказывают влияния на скорость обмена.

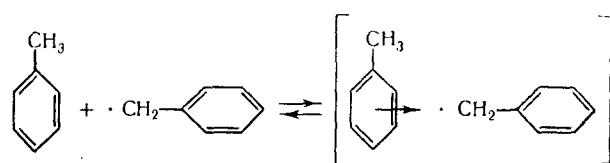
IV. РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ АРИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Изучалась эстафетная передача в жидкой фазе фенильных, бензильных, метилбензильных, дифенилметильных и 2-фенилбутильных радикалов. Обсуждение данных, относящихся к фенильному радикалу, приводится отдельно в следующей главе.

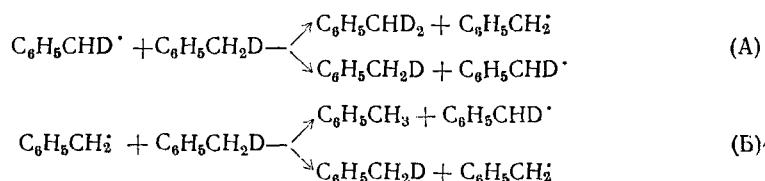
Реакцию передачи бензильных радикалов исследовали несколько авторов. Бензильные радикалы, как известно, являются мало реакционноспособными; энергия стабилизации их равна 21,5 ккал/мол³² и в реакцию обмена с толуолом они практически не вступают. Действительно, при облучении УФ-светом либензилртуты в дейтеротолуоле был получен дibenзил, который содержал менее 1% дейтерия исходного то-

луола³³. Такие же результаты получены и при термическом разложении дibenзилртути в толуоле — $1-C^{14}$. В состав выделенного дibenзила входило всего 1,5% активного углерода.

Эти данные хорошо согласуются с интересными данными Кассиди и других³⁴ о том, что после пиролиза паров толуола при небольшом давлении в быстро охлажденной до -78° пиролитической смеси находятся бензильные радикалы, которые сохраняются в течение 1,5 часа. В это время радикалы легко титруются йодом до йодистого бензила. Авторы указывают, что в толуольном растворе радикалы находятся в виде комплекса:



Реакция эстафетной передачи бензил-радикала не проходит и при фотохлорировании толуола — $a - d_1$ при 80° в жидкой фазе^{24 35}. Замещение водорода метильной группы могло сопровождаться образованием бензильных радикалов типа $C_6H_5CH_2^{\cdot}$ и $C_6H_5CHD^{\cdot}$. При этом не исключалось, что бензильные радикалы могут обмениваться с толуолом по следующей схеме:



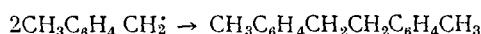
Обмен радикалов с углеводородом можно было бы наблюдать по образованию толуола — $a - d_2$ (уравнение А) и, менее надежно, по образованию недейтерированного толуола (уравнение Б).

Экспериментальная проверка показала, что толуол — $a - d_2$ (уравнение А) образуется лишь в малом количестве. Это объясняется тем, что взаимодействие радикалов с хлором идет значительно быстрее, чем отрыв водорода от толуола.

Имеются указания, что в противоположность бензильному, *p*-метилбензильный радикал легко обменивается с *p*-ксилолом. Кадоган, Гольд и Сатчел³⁶, исследуя реакцию перекиси бензоила с *p*-ксилолом — $a - d_1$ приходят к выводу, что реакция передачи *p*-метилбензил-радикалов



идет в большей степени, чем их димеризация:



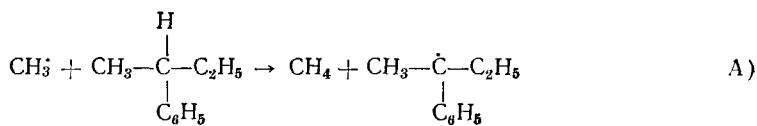
Такое заключение делается на том основании, что содержание дейтерия в выделенном 4,4'-диметилдibenзиле выше, чем во взятом ксилоле. Если бы 4,4'-диметилдibenзил образовался при рекомбинации первично генерированных радикалов, он должен был бы иметь дейтерия столько же, сколько и радикалы, т. е. как и растворитель. Это несогласование объясняется протеканием реакции (9a) с преимущественным перемещением водорода.

Основываясь на отмеченном факте, повышение реакционной способности *p*-метилбензильного радикала по сравнению с бензильным радикалом можно отнести только за счет влияния метильной группы. Количественная оценка реакционной способности метилбензильного радикала в работе не приводится.

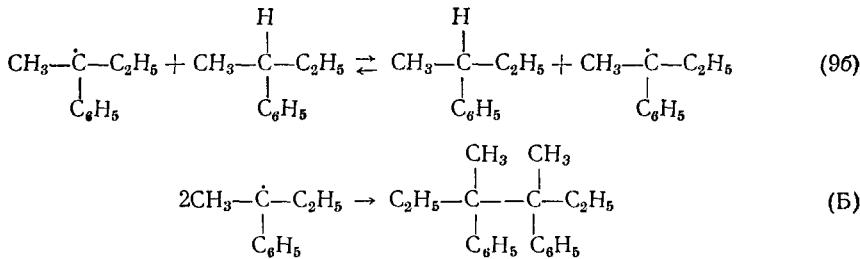
Незначительный обмен радикалов наблюдается при распаде различных перекисей в ароматических углеводородах³⁷. Но реакция эстафетной передачи метилбензильных радикалов при этом не исследовалась. Ван и Коэн³⁸ исследовали эстафетную передачу дифенилметильного радикала $(C_6H_5)_2CH\cdot$ в дифенилметане. Надо полагать, что и дифенилметильный радикал, подобно бензильному, является нереакционноспособным стабилизированным радикалом, поэтому эстафетная передача его маловероятна. При разложении азобисдифенилметана $(C_6H_5)_2CHN=NCH(C_6H_5)_2$ в дифенилметане $(C_6H_5)_2C^{14}H_2$ при 60° образующийся $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)_2$ содержит всего 1,5% общей активности.

Реакция эстафетной передачи 2-фенилбутильного радикала исследовалась на примере разложения перекиси ацетила в оптически активном 2-фенилбутане²².

При разложении перекиси получаются метильные радикалы, которые отрывают водород третичного углеродного атома 2-фенилбутана:



В дальнейшем генерированные радикалы (A) могут вступать в реакцию эстафетной передачи с молекулой растворителя или же димеризоваться:



Свободные 2-фенилбутильные радикалы (A) не способны сохранять оптическую активность¹³. Поэтому, если протекает реакция (9б), оптическая активность 2-фенилбутана должна падать. Экспериментально установлено, что разложение перекиси ацетила в оптически активном 2-фенилбутане сопровождается образованием неактивного 3,4-дифенил-3,4-диметилгексана (Б), тогда как выделенный из реакции 2-фенилбутан был только слегка рацемизирован²². Это показывает, что реакция эстафетной передачи, возможно, проходит, но только в малой степени.

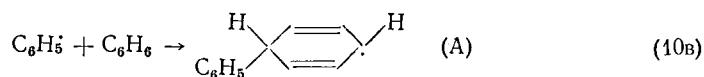
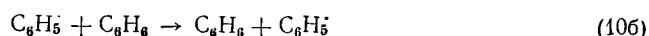
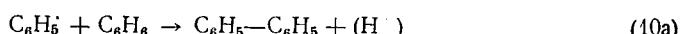
Авторы замечают, что хотя полученные результаты и показали отсутствие реакции передачи радикалов в большой степени, это не означает, что она не может идти вообще. Если допустить, что удельный вес реакции невелик, то возможно, что во многих случаях передача радикалов могла оставаться незамеченной.

Таким образом, из приведенных данных по регенерирующему обмену некоторых арильных радикалов видно, что бензильные и дифенилметильные радикалы реагируют по эстафетной реакции очень мало, не более чем на 1,5—2%. Обменная реакция метилбензильных радикалов количественно не оценена.

V. РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ФЕНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Наиболее подробно реакция обмена была исследована на фенильных радикалах. Это объясняется тем, что передача радикалов в ароматических соединениях сопровождается реакцией гомолитического (амфотерного) замещения. Механизм гомолитического замещения детально изучали многие авторы, подробно он описан в работе Хея³⁹, поэтому здесь он будет затронут только в плане данной статьи.

Представления о механизме реакции между фенильными радикалами и бензолом сильно менялись в процессе развития представлений о химии свободных радикалов в целом. До последнего времени считалось, что фенильные радикалы могут вступать во взаимодействие с бензолом по трем направлениям:



Все три реакции рассматривались независимо друг от друга. Против каждой из них были выдвинуты серьезные возражения. Реакция (10a) считается маловероятной, поскольку выделение атомарного водорода является энергетически невыгодным процессом⁴⁰. Кроме этого, неоднократные попытки подтвердить образование атомарного водорода во время реакции оказались почти безуспешными. Данные Рафикова и Кудиновой⁴¹ по определению очень малых количеств образующегося водорода, как они сообщают, нельзя признать убедительными.

Сомнительно, чтобы атом водорода в бензоле мог быть непосредственно замещен фенильным радикалом. Значительно вероятнее такое положение, когда атом водорода будет удален при помощи другого радикала, так что любой суммарный энергетический расчет стадий должен включать в себя определение энергии образования новой связи с водородным атомом. При таком положении удаление атома водорода будет энергетически оправдано⁴². Однако первоначально реакция (10b) — передача радикалов рассматривалась как прямой отрыв бензольного водорода фенильными радикалами.

В действительности такое представление не подтверждается опытной проверкой по определению изотопного эффекта. По мнению некоторых авторов²³, как отмечалось ранее, прямой отрыв атомов водорода радикалами по реакции (10a) характерен только для активных радикалов, например $\text{CH}_3\cdot$ и $\cdot\text{OH}$. Более сложные радикалы способны давать комплексы с молекулами растворителя, чему способствует наличие заместителей.

Это предположение недавно экспериментально подтвердили Хей и со-трудники⁴³ на примере фенильных радикалов. Они нашли, что при фенилировании бензола $\text{---} 1 - \text{T}$ перекисью бензоила изотопного эффекта при отрыве водорода не наблюдается. Этот факт свидетельствует об образовании комплекса между радикалом и бензолом и не говорит в пользу механизма непосредственного захвата водорода фенильными радикалами.

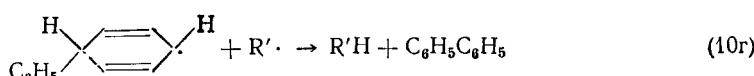
Как уже указывалось, возникновение комплексов из радикалов и молекул растворителя не исключает эстафетной передачи радикалов, а наоборот, является ее необходимой стадией. Обмен совершается внутри комплекса между его составными частями в ходе реакции (10b). Реакция (10c) — образование нестойкого комплексного соединения имеет весьма убедительные экспериментальные подтверждения. Недавно Дан-

лей и другие⁴⁴, исследуя полимеризацию стирола и его бензольного раствора в присутствии различных перекисей, заметили, что количество вошедших фрагментов инициатора сильно зависит от присутствия растворителя бензола. Авторы указывают, что полистирол, полученный без растворителя, содержит 88—95% всех ароилоксильных групп перекисей, в том числе перекиси *p*-нитробензоила. В противоположность этому, в полимерах, полученных в бензольном растворе, содержание ArCOO-групп сильно снижается, а в случае последнего инициатора *p*-нитробензоилокси-группы совершенно не обнаруживаются. Это явление объясняется захватывающим действием бензола по отношению к указанным свободным радикалам.

Багдасарьян и сотрудники⁴⁵, исследуя реакцию радикального фенилирования с применением дейтерированных ароматических соединений, приходят к выводу, что радикальное замещение протекает по реакции (10в), поскольку изменение температуры реакции и изменение концентрации перекиси не сказывается на содержании дейтерия в диарилах. «Клеточный эффект» также отсутствует, так как при распаде перекиси *p*-нитробензоила в бензоле не происходит образования динитродифенилов и дифенила, а образуются только нитродифенилы. При реакции между перекисью бензоила и дейтеробензолом авторами был получен дифенил с 45%-ным содержанием фенильных радикалов растворителя. Авторы считают, что образование дифенила проходило через комплекс А. Несколько заниженное содержание дейтерия в дифениле (45 вместо 50% по расчету) объясняется ошибкой измерений.

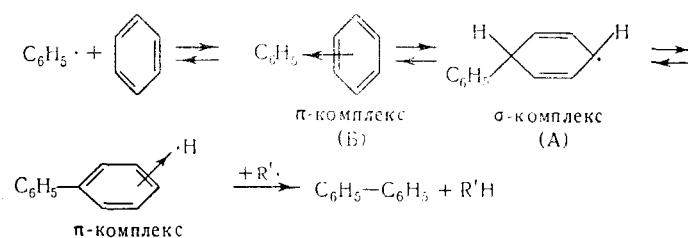
Существование промежуточного радикала А было установлено Де Таром и Лонгом⁴⁶, которым удалось выделить из продуктов реакции перекиси бензоила с бензолом тетрагидрокватерфенил и дигидродифенил, образовавшиеся в результате димеризации или отрыва водорода от промежуточного радикала А.

Таким образом, согласно последним данным, механизм гомолитического арилирования и реакция передачи фенильных радикалов в бензоле состоят в следующем. Первая стадия процесса — непосредственное присоединение фенильного радикала к ароматическому кольцу с образованием промежуточного комплекса А (реакция 10в); вторая стадия — переход атома водорода к какому-либо радикальному фрагменту. Эта реакция происходит при взаимодействии комплекса А с другим радикалом:



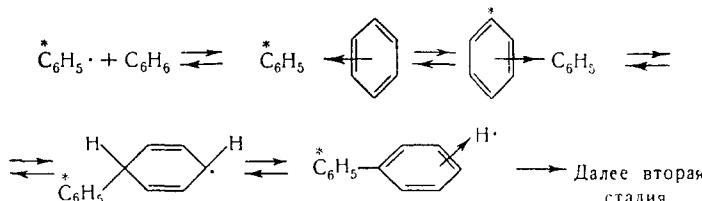
Радикал R' может быть той же природы, что и радикал R·. Разуваев и сотрудники считают, что внутри комплекса А может произойти обмен фенильных радикалов еще до того, как он вступит во вторую стадию превращения⁴⁷. Эта интерпретация вытекает из предположения⁴², что в реакции (10в) имеют место взаимные переходы π- и σ-форм комплекса А (схема 1).

Схема 1



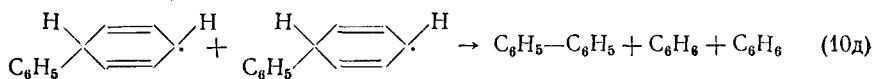
Реакция обмена фенильных радикалов, по мнению Разуваева, проходит внутри π -комплекса (Б). Последний, как видно из схемы, с одной стороны, может переходить в σ -комплекс (А), участвующий во второй стадии, с другой стороны — внутри π -комплекса (Б) может идти передача радикалов (схема 2).

Схема 2



Если принять, что изомеризация π -комплекса (Б) и удаление атома водорода вторым радикалом во второй стадии являются быстрыми процессами, передача фенильного радикала будет определяться присутствием посторонних радикалов. Таким образом, регенерирующий обмен радикальных фрагментов находится в зависимости от общей концентрации радикалов в растворе. Подобное явление наблюдалось в некоторых опытах, о чём будет сказано ниже.

В приведенном обсуждении реакций (10в) и (10г) наблюдается некоторое несоответствие. С одной стороны, свободные радикалы с ароматическим соединением образуют комплексы А по реакции (10в), с другой стороны, — водород от этого комплекса отрывается свободными радикалами по реакции (10г). Это несоответствие, на наш взгляд, устраняется, если принять, что отрыв водорода от комплекса А происходит другим радикалом — комплексом. При этом первое комплексное соединение, теряя атом водорода, тут же переходит в диарил. Другой комплекс, захватывая водород, распадается на две молекулы:



В некоторых процессах, например, при распаде перекисей в реагирующие комплексы, могут входить различные Аг-радикалы. Диарилы, которые образуются по этой схеме, всегда состоят из радикалов распавшегося вещества и молекулы растворителя. Подобное явление находится в согласии с опытными данными. Молекулы растворителя в данном случае, играют роль «носителя» свободных радикалов.

Обнаружение и количественное определение реакции передачи фенильных радикалов сопряжено с определенными трудностями. Определение эстафетной реакции по активному бензолу, образованному из фенильных радикалов (по реакции 10б) не всегда обоснованно. Например, при распаде меченой перекиси бензоила активный бензол может получаться по другой параллельной реакции (см. реакции 10г или 10д). Аналогичное явление наблюдается при разложении пентафенилфосфора.

К сожалению, второй прием — использование меченого растворителя и определение реакции передачи радикалов по изотопному составу дифенила — в случае перекиси бензоила также не оправдывается. Поэтому в некоторых случаях вопрос о прохождении идентичного обмена остается еще открытым.

С целью обнаружения реакции (10б) исследовался распад многих органических и металлоорганических соединений, содержащих изотопы углерода и водорода. Для этого были использованы как меченные органические и металлоорганические вещества — источники радикалов, так и меченный растворитель. В качестве источников радикалов были исполь-

зованы дифенилртуть, перекись бензоила, пентафенилфосфор, нитрозо-ацетанилид, гетрабензоат свинца, йодистый дифенилйодоний и др.

Первые опытные данные о прохождении реакции передачи фенильных радикалов в бензоле были получены Разуваевым и сотрудниками⁴⁸, которые показали, что подобная реакция имеет место при распаде дифенилртути в дейтеробензоле. Позднее эти данные были подтверждены Коршуновым и Орловой, использовавшими меченный С¹⁴ бензол⁴⁹. При нагревании и облучении УФ-светом раствора дифенилртути в дейтеробензоле образуется дифенил, в состав которого входит до 14,5% фенильных групп растворителя. С другой стороны, используя в этой реакции меченную С¹⁴ дифенилртуть и бензол, в молярном отношении 1:25, удалось установить выход радикалов дифенилртути в раствор в виде радиоактивного бензола. Было найдено, что после реакции бензол содержит 7,9% активности дифенилртути⁴⁷. Полученный дифенил состоял из 61,5% фенильных групп ртутного соединения и 38,5% фенильных групп растворителя. Возможно, образование активного бензола (~7,9%) является количественным отражением реакции передачи фенильных радикалов при распаде дифенилртути. Однако, в состав дифенила в том и другом случае бензольных колец растворителя входит значительно больше.

Интересно, что выход фенильных радикалов в объем растворителя не наблюдается при термическом распаде дифенилртути в бензоле с добавкой мелкораздробленных металлов — Pt и Cu⁴⁷. В этих условиях дифенил образуется только из фенильных радикалов металлоорганического соединения. Растворитель практически не принимал участия в его образовании (менее, чем на 1,5%). На поверхности металлов проходила рекомбинация почти всех фенильных радикалов ртутного соединения.

Имеется замечание Брайс-Смита и других⁶ о том, что при фотораспаде дифенилртути в бензоле в токе азота им удалось выделить гидро-дифенил. Механизм образования его авторы не приводят.

Как уже указывалось, Багдасарьян и сотрудники⁴⁵, исследуя реакцию перекиси бензоила с дейтеробензолом, установили, что в состав образующегося дифенила входит до 45% фенильных радикалов растворителя. Разуваев, Петухов и Затеев⁴⁷, используя в этой реакции меченный С¹⁴ бензол, нашли, что дифенил содержит 42% активных бензольных колец.

С целью прямого подтверждения передачи радикалов была использована перекись бензола, содержащая радиоуглерод С¹⁴ в ядре. Разложение указанной перекиси в бензоле при молярном отношении 1:10 сопровождалось образованием радиоактивного бензола, содержащего ~9% общей активности перекиси. При меньшем молярном отношении, (1:13 мол.) количество радиоактивного бензола повышается до 12%. Дифенил в этих опытах содержал 63% фенильных групп из перекиси и 37% из растворителя.

Относительно высокий выход фенильных фрагментов перекиси в раствор заставляет думать о том, что часть радиоактивного бензола в последнем случае образуется не только за счет реакции передачи (схема 2), но и по реакции (10г) или (10д). Каков удельный вес того или иного процесса, сказать трудно. Изотопный состав получающегося в этой реакции дифенила, по-видимому, также не дает ответа на этот вопрос. Для более строгого доказательства процесса передачи радикалов, авторы изучали распад ацетата ртути в среде меченого С¹⁴ бензола, инициированный перекисью бензоила⁵⁰. Хлористая фенилртуть, выделенная при обработке реакционной смеси, содержала от 6,2 до 12% активных фенильных групп бензола. Образование активного ацетата фенилртути объясняется атакой ртутной соли меченными фенильными радикалами, регенерированными за счет реакции передачи. Это предположение подтверждается тем, что при разложении меченой перекиси бензоила в при-

существии ртутной соли в бензольном растворе растворитель после реакции также содержит определенное количество активных молекул⁵¹. Меркурирование бензола ацетатом ртути в этих условиях (80°, нагрев 2 часа) исключается⁵².

В противоположность термическому разложению, фотораспад перекиси бензоила под действием УФ-света проходит по другому механизму. Получающийся при фоторазложении перекиси бензоила в меченом бензоле дифенил содержит только 9% фенильных групп растворителя. Интересно, что при этом регенерация C₆H₅ радикалов не наблюдается. При распаде меченой C¹⁴ в ядре перекиси бензоила в бензоле, последний после реакции остается неактивным. Полагают, что фотолиз перекиси идет с участием возбужденных молекул, а не свободных радикалов.

Разуваев, Петухов и Осанова наблюдали участие растворителя в образовании дифенила при разложении пентафенилфосфора в бензоле⁵³. В опыте с дейтерированным бензолом полученный дифенил содержал 18% дейтерированных фенильных групп, в то время как при использовании радиоактивного бензола в состав дифенила входит всего 5% меченых радикалов растворителя⁵⁴. Параллельно было изучено разложение меченого пентафенилфосфора в обычном бензоле. При распаде дейтерированного пентафенилфосфора — 1-6-D₆ в бензольном растворе было обнаружено 11,9% дейтерия, перешедшего в раствор в виде бензола. Выделенный дифенил содержал 83,0% фенильных групп фосфорного соединения. В опыте с радиоактивным пентафенилфосфором в бензоле было найдено 16,5% исходной активности, в дифениле — 88,5% фенильных фрагментов взятого вещества.

Во многих работах доказательством передачи идентичных радикалов считается участие в реакции растворителя, которое определяется по составу димера R—R. Однако не всегда вхождение фрагмента молекулы растворителя в состав димера R—R является подтверждением того, что имела место реакция эстафетной передачи. Это следует из работ Разуваева, Петухова и Затеева⁴⁷ по распаду тетрабензоата свинца и нитрозоацетанилида в меченом C¹⁴ бензоле. Авторами доказано, что в состав дифенила, который получается в этих реакциях, входят в равной мере фенильные группы бензола и фенильные группы указанных веществ. Тем не менее, в данном случае передача радикалов определено не идет.

Действительно, при распаде меченого C¹⁴ в ядре тетрабензоата свинца в обычном бензоле не отмечается перехода фенильных радикалов свинцовой соли в бензол. Выделенный после реакции бензол остается неактивным⁴⁷. Аналогичные результаты были получены и при изучении распада нитрозоацетанилида⁵¹.

Интересно, что ацетат фенилртути, который получался при распаде нитрозоацетанилида в меченом C¹⁴ бензоле в присутствии металлической ртути при 35—40°, активности не содержал⁵⁵.

На механизм распада таких соединений добавки мелкораздробленных металлов влияния не оказывают. Это видно из того, что изотопный состав дифенила, образующегося при распаде нитрозоацетанилида в меченом C¹⁴ бензоле, не изменяется в присутствии свежеосажденной меди⁵⁵.

Реакция между йодистым дифенилиодонием и меченным бензолом в присутствии металлической ртути при 80° сопровождается образованием практически нерадиоактивных йодистой фенилртути и йодбензола; следовательно, растворитель не принимает участия в реакции.

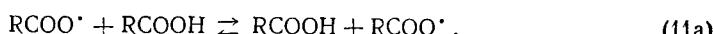
Разложение двойной диазониевой соли (C₆H₅N₂)ZnCl₄ в среде меченого бензола при 80° проходит также без образования свободных радикалов⁵⁵. Основной продукт этой реакции — хлорбензол — практически неактивен.

Несомненно, что последние реакции относятся к реакциям гомолитического типа, но они проходят по скрыто-радикальному механизму.

Таким образом, эстафетная передача фенильных радикалов не является характерной реакцией при разложении ряда элементоорганических соединений в бензольном растворе. Во многих изученных реакциях регенерирующий обмен C_6H_5 радикалов совершенно не идет; в небольшой степени (не более 5—8%) он проходит при термическом распаде дифенилртути, перекиси бензоила и пентафенилфосфора.

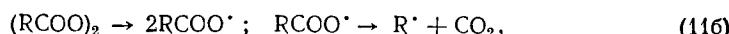
VI. РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ АЦИЛОКСИ-РАДИКАЛОВ В КАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ

Встречаются указания о том, что в среде карбоновых кислот легко может проходить регенерирующий обмен ацилокси-радикалов^{3, 9}.

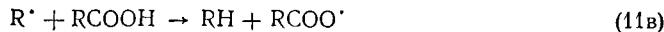


однако подобные высказывания, к сожалению, приводятся без экспериментальных доказательств.

Большинство опытов по исследованию реакции передачи ацилокси-радикалов было выполнено с перекисями ацилов. Разложение многих перекисей сопровождается образованием радикалов $RCOO^\cdot$ и R^\cdot :



Оба эти радикала в среде карбоновых кислот могут отрывать водород гидроксила с регенерацией ацилокси-радикала, радикал $RCOO^\cdot$ по реакции (11a) и радикал R^\cdot по схеме:



Процесс распада ацилокси-радикалов $RCOO^\cdot$ на R^\cdot и CO_2 для многих радикалов является экзотермическим процессом. Это подтверждается теплотами разложения, которые определены для некоторых радикалов. В случае $R=CH_3$; C_2H_5 и $n=C_3H_7$ эта теплота разложения равна соответственно 17,14 и 13 ккал/мол⁵⁶.

В отличие от распада указанных радикалов распад бензоилокси-радикала является термонейтральным процессом, поэтому C_6H_5COO может существовать более продолжительное время и возможность его обмена с растворителем увеличивается.

Таким образом, концентрация радикалов R^\cdot при распаде перекисей определяется устойчивостью ацилокси-радикалов $RCOO^\cdot$ (скоростью реакции декарбоксилирования 11б). Поэтому степень протекания реакций (11a) и (11b) для разных перекисей будет различна при одних и тех же условиях. Можно ожидать, что в случае более устойчивых ацилокси-радикалов $RCOO^\cdot$, реакция эстафетной передачи (11a) будет выражена значительно сильнее.

Фрай, Толберт и Кэлвин¹⁰, изучая распад перекиси ацетила в уксусной кислоте $C^{14}H_3COOH$, установили, что выделяющийся при реакции метан содержит ~1% активности кислоты. На основании этого авторы допускают, что образование $C^{14}H_4$ идет за счет декарбоксилирования $C^{14}H_3COO$ радикалов кислоты, которые могли появиться по реакции (11a) или (11b).

По мнению Шварка⁵⁷, ацетокси-радикалы почти полностью распадаются ввиду своей неустойчивости. Выход их из реакционной «клетки» во многих растворителях не происходит. В противоположность этому, ацетокси-радикал не проявляет своей неустойчивости в циклогексане. Шайн⁵⁸ указывает, что при распаде перекиси ацетила в циклогексане выделяется всего 65—75% CO_2 . Остальная часть ацетокси-радикалов

образует с циклогексаном сложные эфиры. Автор считает, что в данной реакции ацетокси-радикалы в свободном виде не образуются.

Результаты, полученные Шварком и Шмидтом⁵⁹, служат некоторым подтверждением того, что более стойкие ацилокси-радикалы могут вступать в реакцию (11а). Так, при разложении перекиси бензоила в уксусной и пропионовой кислотах было обнаружено присутствие в продуктах реакции метана или этана. В противоположность этому, в аналогичных реакциях перекись пропионила в среде уксусной и трифторуксусной кислот метана или фтороформа не образуют. Авторы делают вывод, что этильные радикалы, получающиеся при декарбоксилировании неустойчивого $C_2H_5COO^{\cdot}$, не способны отрывать карбоксильный водород от уксусной и трифторуксусной кислот.

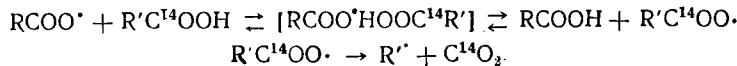
В случае перекиси бензоила 3—7% радикалов перекиси атакуют связь водорода с кислотным остатком ($RCOO^{\cdot}—H$). Однако какой из двух возможных радикалов ($C_6H_5COO^{\cdot}$ или $C_6H_5^{\cdot}$) отрывает водород, не установлено. Полагают, что более вероятно образование водородной связи устойчивого $C_6H_5COO^{\cdot}$ -радикала с карбоксильной группой кислоты.

Определенные данные о прохождении регенерирующего обмена ацилокси-радикалов были получены Разуваевым, Латяевой и Петуховым¹¹. Для доказательства эстафетной передачи ацилокси-радикалов в среде карбоновых кислот они изучали поведение более устойчивых, по сравнению с ацетокси-радикалами, бензилокси- и *m*-нитробензилокси-радикалов в среде с уксусной и бензойной кислот, меченых C^{14} в карбоксили. Выделение меченого $C^{14}O_2$ свидетельствовало о наличии такого обмена. При разложении перекиси бензоила, ацетилбензоила и *m*-нитробензоила в среде $CH_3C^{14}OOH$ и $C_6H_5C^{14}OOH$ при 70—100° выделяющийся углекислый газ содержит от 2 до 25% $C^{14}O_2$.

При распаде перекисей бензоила и ацетилбензоила в бензойной кислоте (молярное отношение от 1:7,5—1:50) активность возрастает до 6,4%... Особенно резкое увеличение активности при разложении перекиси *m*-нитробензоила в бензойной — 1 — C^{14} кислоте, где количество активного $C^{14}O_2$ возрастает до 12,6 и 21,2% соответственно.

Взаимодействие R^{\cdot} радикала перекиси с карбоксильным водородом кислоты (реакция 11в) определено при распаде перекиси бензоила и *m*-нитробензоила в CH_3COOD^{\cdot} . По изотопному составу образующегося RD было количественно оценено дегидрирование карбоксила кислоты радикалом R^{\cdot} . В случае фенильного радикала отрыв дейтерия из CH_3COOD проходит на 3%, в случае нитрофенильного — на 1,2%. Таким образом, количество меченого $C^{14}O_2$ далеко не полностью компенсируется дейтерированным бензолом или нитробензолом. Так, для перекиси *m*-нитробензоила отношение $NO_2C_6H_4D/C^{14}O_2$ составляет всего 0,01.

Следовательно, отрыв карбоксильного водорода кислоты в основном проходит ацилокси-радикалом перекиси по реакции (9а).



Реакция эстафетной передачи сильно зависит от температуры реакции и концентрации перекиси. С понижением концентрации перекиси и температуры реакции количество активного $C^{14}O_2$ возрастает. Так, при разложении перекиси *m*-нитробензоила в уксусной кислоте при 100 и 70° активность выделенного $C^{14}O_2$ увеличивается с 21,2% до 24,6%. Это находится в полном согласии с тем, что при более низкой температуре различие в устойчивости радикалов CH_3COO^{\cdot} и $m-NO_2C_6H_4CO_2^{\cdot}$ оказывается еще больше.

Интересно отметить, что отношение $C^{14}O_2/CO_2$ общ., полученное¹¹ при распаде перекиси бензоила в $CH_3C^{14}OOH$ равно 0,046, что хорошо совпадает с данными Шварка (отношение $CH_4/CO_2=0,044$)⁵⁶.

Эстафетная передача ацилокси-радикалов в карбоновых кислотах протекает через промежуточный комплекс радикала и кислоты $[RCOO\cdot HOOCR']$. Большая легкость отрыва карбоксильного водорода ацилокси-радикалом совпадает с возможностью образования им водородной связи с кислотой⁵⁹.

Из сказанного видно, что реакция передачи идентичных радикалов ($CH_3COO\cdot$ -радикалов в уксусной кислоте и $C_6H_5COO\cdot$ -радикалов в бензойной кислоте) проходит на 1—2, 3%.

* * *

В целом реакции передачи разнообразных радикалов можно отнести к весьма распространенному классу химических превращений. Известно много примеров, когда такие превращения идут с большими скоростями и носят явно выраженный цепной характер. Рассмотренная здесь реакция передачи идентичных радикалов является частным случаем этого общего класса химических превращений.

На первый взгляд можно было ожидать, что регенерирующий обмен идентичных радикалов будет идти также легко, как и обменные реакции разных радикалов. Однако, имеющиеся экспериментальные данные говорят против такого утверждения. Во всех изученных примерах, как было указано, эстафетная передача однотипных радикалов протекала в малой степени, не более чем на 1—5%. Таким образом, даже в случае метильных и фенильных радикалов данный обмен следует отнести к реакции побочного типа. Главным направлением превращений генерированных радикалов в изученных условиях является рекомбинация и диспропорционирование в местах их возникновения.

Это заключение не является неожиданным в отношении нереакционноспособных стабилизованных радикалов, которые в основном и подвергались изучению. Реакция передачи реакционноспособных активных радикалов изучена лишь на примере метила и фенила. При этом взаимодействие между $CH_3\cdot$ и CH_4 исследовалось только в газовой фазе. В жидкой фазе ее проведение не представляется возможным. Относительно реакции $C_6H_5\cdot$ с бензолом можно указать на сложный характер последней, который связан с комплексообразованием реагирующих компонентов. Хотя еще некоторые стороны данного вопроса остаются не совсем ясными, ряд фактов подтверждают прохождение реакции передачи небольшой части радикалов (~5—8%).

Если говорить в целом об эстафетной реакции, то следует признать, что количество работ, опубликованных по этому вопросу, очень мало. Поэтому, в настоящее время, нам кажется, не представляется возможным дать определенное заключение о роли эстафетной передачи идентичных радикалов в переносе реакционных центров по объему реагирующей системы и в увеличении срока жизни радикалов как кинетически свободных единиц во время протекания многих процессов. Последнее, как известно, представляет основную особенность всех обменных реакций и широко распространено в химии свободных радикалов. В отношении идентичных радикалов этого сказать нельзя.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Rosenthal, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc., **82**, 108 (1960).
2. J. Franck, E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc., **30**, 120 (1934).
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958, стр. 238, 239.
4. G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4987 (1958).
5. C. Walling, M. F. Mayahi, там же, **81**, 1485 (1959).
6. J. M. Blair, D. Bryce-Smith, B. W. Pengilly, J. Chem. Soc., **1959**, 3174.

7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959, стр. 190, 189, 209.
8. A. F. Trotman-Dickenson, J. R. Birchard, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., **19**, 162 (1951).
9. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, 1948, г., стр. 28, 154.
10. А. Гру, В. М. Толберт, М. Кальвин, Trans. Faraday Soc., **49**, 1444 (1953).
11. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Г. Г. Петухов, ЖХХ, **31**, 268 (1961).
12. E. L. Eliel, R. H. Wilken, F. T. Fang, S. H. Wilen, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3304 (1958).
13. D. F. De Tag, C. Weiss, там же, **79**, 3045 (1957).
14. E. L. Eliel, K. Rabindran, S. H. Wilen, J. Org. Chem., **22**, 859 (1957).
15. K. H. Geib, P. Harteck, Ztschr. Physik. Chem. Bodenstein - Festbaden **1931**, 846.
16. E. Steacie, Chem. Revs, **22**, 311 (1938).
17. В. В. Воеводский, Укр. хим. журн., **22**, 42 (1956).
18. F. S. Dainton, D. E. Mc Elchegan, Trans. Faraday Soc., **51**, 657 (1955).
19. J. R. Mc Nesby, A. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4196 (1954).
20. F. S. Dainton, K. J. Ivin, F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc., **55**, 929 (1959).
21. R. E. Vernerin, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1426 (1955).
22. S. H. Wilen, E. L. Eliel, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3309 (1958).
23. В. Л. Антоновский, И. В. Березин, Научные доклады Высшей школы. Химия и хим. технология, **1958**, № 2, 320.
24. Н. С. Бровон, Г. А. Russell, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3995 (1952).
25. Е. И. Федотова, А. Лазарис, Труды по химии, г. Горький, **2**, 310 (1959).
26. A. F. Bickel, W. A. Waters, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **69**, 1490 (1950).
27. G. S. Hammond, O. D. Trapp, R. T. Keys, D. L. Neff, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4878 (1959).
28. Г. А. Разуваев, Н. С. Васильская, Э. П. Олейник, ДАН, **130**, 102 (1960).
29. H. J. Schumacher, K. Wolff, Ztschr. Phys. Chem., **25**, 161 (1934).
30. A. A. Miller, J. E. Willard, J. Chem. Phys., **17**, 168 (1949).
31. M. Kharasch, W. Urry, E. Jensen, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1100 (1947).
32. P. Gray, Fifth Symposium on Combustion, N. Y., **1955**, стр. 535.
33. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, М. А. Шубенко, В. А. Войтович, Укр. хим. журн., **22**, 45 (1956).
34. L. A. Errede, J. P. Cassidy, J. Org. Chem., **24**, 1890 (1959).
35. K. B. Wiberg, L. H. Slough, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3033 (1958).
36. J. G. Cadogan, V. Gold, D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., **1955**, 561.
37. E. L. Eliel, Z. Welvart, S. H. Wilen, J. Org. Chem., **23**, 182 (1958).
38. Chi-Hua Wang, S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1924 (1957).
39. «Vistas in Free-Radical Chemistry», D. H. Hey, London, **1959**, стр. 209.
40. C. Walling, Free-Radicals in Solution, N. Y., **1957**, стр. 482.
41. С. Р. Рафикова, В. С. Кудинова, ДАН, **87**, 987 (1952).
42. Б. Т. Брукс, С. Э. Бурд, С. С. Курц, Л. Шмерлинг, Химия углеводородов нефти, ИЛ, 1959, т. 3, стр. 462.
43. C. Shih, D. H. Hey, G. H. Williams, J. Chem. Soc., **1959**, 1871.
44. R. Danley, H. Essig, J. Polymer Sci., **42**, 129 (1960).
45. Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян, Е. А. Израилевич, ЖФХ, **31**, 1019 (1957).
46. L. F. De Tag, R. J. Long, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4782 (1959).
47. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Б. Г. Затеев, ДАН, **127**, 348 (1958).
48. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Г. П. Миклухин, А. Ф. Рекашева, ДАН, **90**, 569 (1953).
49. И. А. Коршунов, А. А. Орлова, ЖХХ, **28**, 45 (1958).
50. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, ДАН, **98**, 613 (1954).
51. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Б. Г. Затеев, Труды по химии, г. Горький, **1959**, № 2, 271.
52. Н. А. Майер, Кандидат. диссертация, Ин-т физ.-орган. химии АН БССР, г. Минск, 1959, стр. 109.
53. Г. А. Разуваев Г. Г. Петухов, Н. А. Осанова, ДАН, **104**, 733 (1955).
54. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Н. А. Осанова, ЖХХ, **31**, 2350 (1961).
55. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Б. Г. Затеев, ДАН, **127**, 803 (1959).
56. L. Jaffe, E. J. Prosen, M. Szwarc, J. Chem. Phys., **27**, 416 (1957).
57. J. Smid, M. Szwarc, J. Chem. Phys., **29**, 432 (1958).
58. H. J. Shine, J. R. Slogge, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6309 (1959).
59. M. Szwarc, J. Smid, J. Chem. Phys., **27**, 421 (1956).

Научно-исследовательский
ин-т химии
Горьковского Гос. ун-та
им. Н. И. Лобачевского