

УДК 541.515

ХИМИЯ НЕСТАБИЛЬНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ РАДИКАЛОВ

Л. М. Терман

ВВЕДЕНИЕ

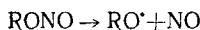
За последние годы особое внимание привлекли нестабильные свободные радикалы, имеющие неспаренный электрон на атоме кислорода. В недавно вышедшем обзоре¹ подробно описаны способы получения, термохимия и реакции большой группы алкоксирадикалов. Однако в течение четырех лет, прошедших после опубликования обзора¹, количество работ, посвященных этим радикалам, значительно возросло, что и побудило нас к написанию настоящей статьи.

Ниже рассмотрены наиболее характерные для RO· радикалов реакции в газовой и жидкой фазах. В обзор не включены реакции стабильных кислородсодержащих радикалов типа замещенных феноксирадикалов, а также гетерогенные реакции с участием гидроперекисей.

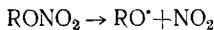
РЕАКЦИИ RO· РАДИКАЛОВ

Кислородсодержащие радикалы с неспаренным электроном на атоме кислорода образуются в качестве нестабильных промежуточных продуктов во многих химических процессах. Ниже приведены лишь основные из них; подробный перечень этих реакций помещен в упомянутом выше обзоре¹.

RO· радикалы образуются при фото- и термораспаде алкил- и аралилнитритов:



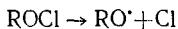
-нитратов:



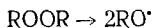
-гипонитритов:



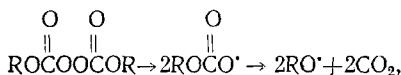
гипохлоритов:



-перекисей:



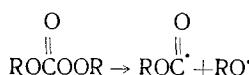
Радикалы RO· образуются при распаде в растворителях диалкил- и диараилкилпероксидикарбонатов:



диалкилдипероксидикарбонатов:



диалкилмонопероксикарбонатов:

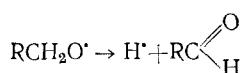


Описано образование радикалов RO^{\cdot} при фотолизе простых и сложных органических эфиров.

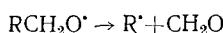
Методы идентификации RO^{\cdot} радикалов обычно бывают косвенные: кинетические и аналитические. Прямое масс-спектрометрическое определение свободных RO^{\cdot} радикалов описано только для феноксирадикалов, образующихся при пиролизе анизола², и для метоксирадикалов, образующихся при фотосенсибилизированном ртутью распаде метанола и диметилового эфира³. Образовавшиеся при термическом и фотораспаде RO радикалы в зависимости от их строения, а также химических и физических свойств среды, подвергаются различным реакциям, основными из которых являются реакции распада, отрыва водорода и диспропорционирования. Кроме того, радикалы RO^{\cdot} могут подвергаться реакциям изомеризации, реагировать с другими, имеющимися в системе активными частицами и радикалами, и с соединениями, содержащими двойные связи.

Ниже приведены основные реакции RO^{\cdot} радикалов в газовой и жидкой фазах. Поскольку за последние годы особое внимание уделялось реакциям RO^{\cdot} радикалов в жидкой фазе, этим реакциям уделено большее внимание и в настоящем обзоре.

1. *Распад радикалов RO^{\cdot} .* Распад алкокси-радикалов возможен в двух направлениях: с отщеплением атома водорода

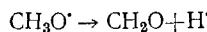


или с отщеплением алкильного радикала



По данным⁴ термодинамически более выгоден второй процесс (см. табл. 1). Экспериментальные наблюдения находятся в соответствии с этими данными.

Распад метокси-радикалов наблюдался при фотолизе метилитрата⁶



Распад этокси-радикала по С—Н-связи наблюдался при пиролизе⁷ и фотолизе⁸ этилнитрата.

Значительно чаще встречается распад этокси-радикала по С—С-связи с образованием формальдегида и метильного радикала. При пиро-

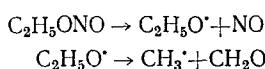
ТАБЛИЦА 1

Величина энталпии, требуемая для распада радикалов

Радикал	Требуемая энталпия, ккал/моль	
	для отщепления Н-атома	для отщепления R-радикала
$\text{CH}_3\text{O}^{\cdot}$	25	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{\cdot}$	21	13
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^{\cdot}$	19	11
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^{\cdot}$	23	11
$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^{\cdot}$	18	6,4*
цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$	16	1,1* (разрыв кольца)

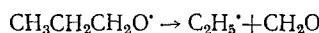
* В более поздней работе⁵ дается другое значение.

лизе этилнитрита^{9, 10} и этилнитрата^{11, 12} образуются формальдегид и метильные радикалы:



При разложении диэтилперекиси^{13, 14, 15}, этилгидроперекиси¹⁴, этил-*трет.*-бутилперекиси¹⁶ найдены этан и метан, что свидетельствует о распаде этокси-радикалов с образованием метильных радикалов.

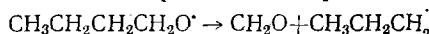
При разложении ди-*n*-пропилперекиси¹⁴, *n*-пропилнитрата¹⁷, *n*-пропилнитрита^{10, 18} отмечен распад образующихся *n*-пропилокси-радикалов:



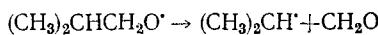
Изопропилокси-радикал^{10, 19} менее стабилен. Даже в присутствии циклогексена, легко отдающего *α*-водородный атом, изопропилокси-радикалы распадаются примерно на 48%¹⁶:



n-Бутокси-радикалы в этих же условиях распадаются на 29% с образованием формальдегида и *n*-пропильного радикала:

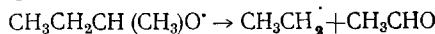


Изобутокси-радикалы в присутствии циклогексена распадаются на 67% по схеме¹⁶:



Продукты распада изобутилнитрита содержали формальдегид и 2-нитрозопропан^{10, 18}.

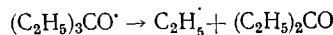
Вторичный бутилоксирадикал распадается с образованием ацетальдегида и этильного радикала^{10, 18}:



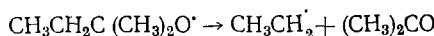
Распад *трет.*-бутокси-радикала до ацетона и метильного радикала наблюдался при пиролизе ди-*трет.*-бутилперекиси^{7, 20–29}, *трет.*-бутилнитрита^{24, 31, 32}, *трет.*-бутилгидроперекиси^{7, 30}:



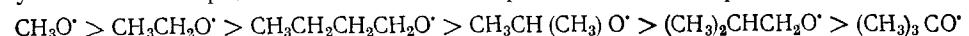
Энергия активации распада *трет.*-бутокси-радикала определена во многих работах^{33–38} и равна 11–13 ккал/моль. Другие *трет.*-аллокси-радикалы распадаются аналогичным образом. Триэтилметоксильные радикалы при 250° на 61% распадаются на бутан и диэтилкетон³⁹:



При распаде смешанных *трет.*-аллокси-радикалов предпочтительно отщепляется более тяжелый углеводородный радикал. Например, распад *трет.*-амилокси-радикала идет на 87–88% с отщеплением этильного радикала и образованием ацетона²²:



На основании данных, полученных при распаде серии несимметричных аллокси-*трет.*-бутилперекисей в присутствии циклогексена, был установлен порядок стабильности простых аллокси-радикалов⁴⁰:



Найденный экспериментально порядок стабильности хорошо совпадает с термохимическими данными: алкокси-радикалы, которые распадаются быстрее, имеют и меньшую величину энталпии, требуемую для распада⁴. Отрыв радикала и образование карбонильного соединения для серии алициклических окси-радикалов $1-R-C_6H_{10}O$ термохимически благоприятен лишь для некоторых замещенных, где R, например, трет.-бутил-, бензил- и 2-аллил. В большинстве же случаев наблюдается распад окси-радикала с разрывом кольца. Из табл. 2 видно, что такое направление реакции замещенных циклогексилюксии-радикалов требует меньше энергии, чем потеря радикала⁵.

ТАБЛИЦА 2

Величина энталпии, требуемая для распада замещенных циклогексилюксии-радикалов

Алкоксил	Отщепляющаяся группа	Карбонильные соединения	ΔH , требуемая для распада, ккал/моль
Циклогексилюксии	H	Циклогексапон ·CH ₂ (CH ₂) ₄ CHO	16 0
1-Метилциклогексилюксии	CH ₃	Циклогексавон ·CH ₂ (CH ₂) ₄ COMe	4 2
1-Фенилциклогексилюксии	C ₆ H ₅	Циклогексапон ·CH ₂ (CH ₂) ₄ COC ₆ H ₅	9 2
1-Бутилциклогексилюксии	Расщепление кольца	Циклогексапон ·CH ₂ (CH ₂) ₄ COC ₄ H ₉	—5 +1,2
Декалил-9-окси	Расщепление кольца 1—9 расщепление кольца	Циклогексапон ·CH ₂ (CH ₂) ₄ COC ₄ H ₉ Моноциклический ради- кал	—1 0
1-Гидроксилциклогексилюксии	HO	Циклогексапон ·CH ₂ (CH ₂) ₄ CH = CHCHO	20 1
Тетрагидропирианил-1-окси	H	Тетрагидро-1-оксициран ·CH ₂ (CH ₂) ₃ OCHO	16 0
Циклогексил-1-этилгидро-перекись	H	Циклогекс-1-енол ·CH ₂ (CH ₂) ₂ CH = CHCHO	—3 1
	Расщепление кольца		

Действительно, при распаде циклогексилюкнитрита при 80—225° ~ 40% циклогексилюксии-радикалов распадаются путем расщепления кольца с образованием нового радикала. В присутствии кислорода наличием такого радикала обусловлено, вероятно, образование адиалиновой кислоты.

В жидкой фазе реакции распада менее характерны для RO[·] радикалов. При 40—70° изопропилокси- и циклогексилюксии-радикалы в ряде растворителей не подвергались распаду^{41, 42}. Метокси-, этокси-, *n*- и *t*-пропокси и *n*-бутокси-радикалы, генерируемые в различных растворителях, не подвергались распаду^{43, 44, 45} даже при 120—155°. Третичные RO[·] радикалы распадаются в растворителях, в которых затруднен отрыв водорода. Относительный выход продуктов распада трет.-бутокси-радикалов изучен более чем в 30 углеводородах^{18, 46}.

В табл. 3 приведены относительные скорости реакции углеводородов с трет.-бутоксирадикалами при 135°. Определен выход продуктов за 25 часов.

Из табл. 3 видно, что в бензоле и трет.-бутилбензоле, в которых отрыв водорода затруднен, степень распада трет.-бутокси-радикалов наибольшая.

Недавно было показано, что изотопный эффект при распаде трет.-бутокси-радикала довольно велик⁴⁷. При введении изотопа углерода

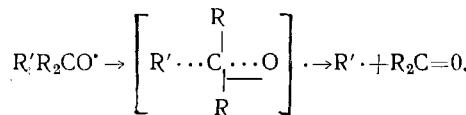
ТАБЛИЦА 3

Относительная скорость реакции *трет*-бутокси-радикалов с углеводородами

Углеводород	Бутанол/ /ацетон	Углеводород	Бутанол/ /ацетон
Бензол	0,015	Циклогексан	18
<i>трет</i> -бутилбензол	0,48	Этилбензол	4,5
Мезитилен	7,4	Тетралин	24
1-Метилнафталин	3,2	2,3-Диметилпентан	4,6
2-Метилнафталин	1,8	Декалин	18
<i>n</i> -Гексадекан	5,8	Изопропилбензол	3,4

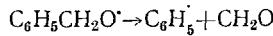
C^{14} скорость распада радикала $(CH_3)_3C^{14}O^{\cdot}$ уменьшается на 7%. При распаде третичных аллокси-радикалов скорость отщепления *n*-алкила в 10 раз превышает скорость отщепления метильного радикала. Скорость отщепления вторичного алкила относится к скорости отщепления этила как 20 к 1⁴⁸.

Важным фактором в реакции распада аллокси-радикалов является природа генерируемого алкильного радикала, в частности, его стабильность⁴⁹. Предполагается, что реакция распада аллокси-радикалов включает переходное состояние, свободная энергия активации которого понижается с увеличением стабильности возникающего радикала:



Действительно, стабильный бензильный радикал отщепляется от α,α -диметилфенетоксильного радикала очень быстро. Диметилбензилкарбинол, получаемый при отрыве водорода нераспавшимся радикалом от растворителя, образуется лишь в небольшом количестве (менее 5%).

В ряду араллокси-радикалов наблюдаются те же закономерности, что и для простых кислородсодержащих радикалов. Первый член этого ряда, бензильный радикал, исключительно стабилен^{50, 51, 52}. При реакции бензилнитрита, дibenзилгипонитрита и *p*-нитробензилнитрита в растворе не обнаружены ни формальдегид, ни производные фенола, которые могли образоваться при распаде бензилокси-радикала:

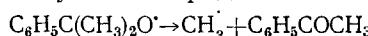


Бензилокси-радикалы, образующиеся при термическом распаде дibenзилпероксидикарбоната в бензole, четыреххлористом углероде, хлороформе и изопропиловом спирте^{41, 42, 53, 54} при 40—70° также не подвергались разложению.

α -Фенилэтоксильный радикал не подвергается разложению при температуре до 132°⁵⁵.

α -Метилбензилокси-радикал несколько менее стабилен¹⁶. Фенилметоксильный радикал (из *бис*-дифенилметилперекиси) в бромбензole, изопропилбензole и нитробензole распадается с образованием бензофенона. При 210° отщепляется также фенильный радикал (0,03 моля на моль перекиси)^{56, 57}. Трифенилметоксильный радикал (из трифенилметилнитрата) распадается с образованием бензофенона и фенильного радикала⁵⁸.

Легко распадается и кумилокси-радикал⁵⁹:



Отрыв фенильного радикала в этом случае не наблюдается. При температуре $\sim 160^\circ$ распад радикала полностью подавляет реакцию отрыва водорода от растворителя⁶⁰.

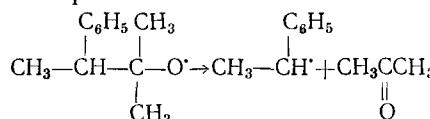
Таким образом, легкость внутримолекулярного отщепления в $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}_2\text{CO}^{\cdot}$ радикалах уменьшается в ряду $\text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{H}$. Для аралкокси-радикалов в жидкой фазе предложен следующий порядок стабильности, основанный как на экспериментальных данных так и на термохимических расчетах⁵⁰ (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

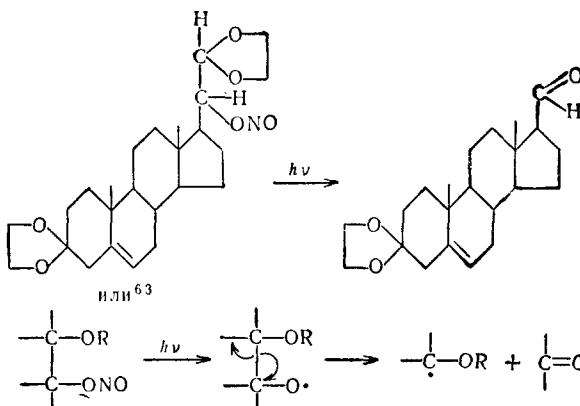
Порядок стабильности аралкокси-радикалов

Радикал	Удаляемый атом или радикал	Оставшееся карбонильное соединение	Увеличение энталпии, ккал/моль	Стабильность: 1 — наибольшая, 6 — наименьшая
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}^{\cdot}$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ $\text{H}\cdot$	CH_2O $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	16,3 19,9	1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHO}^{\cdot}$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ $\text{H}\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	15,8 19,4	2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CO}^{\cdot}$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ $\text{CH}_3\cdot$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	11,5 6,8	3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}^{\cdot}$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ $\text{CH}_3\cdot$	CH_3CHO $\text{C}_6\text{H}_5\text{COMe}$	10,7 9,6	4
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{CO}^{\cdot}$	$\text{H}\cdot$ $\text{CH}_3\cdot$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	2,4 5,6	5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^{\cdot}$	$\text{CH}_3\cdot$ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0,3 8,0	6

Распад *L*-(+)-2-метил-3-фенилбутоксильного радикала наблюдался при термическом распаде *L*-(+)-2-метил-3-фенил-2-бутилгипохлорита⁶¹ в безводных растворителях:



Интересный пример распада аллокси-радикала наблюдался при фотолизе нитритов стероидного типа⁶². Основными продуктами фотолиза здесь найдены карбонильные соединения и кислоты, образующиеся при отщеплении соседних с активным центром кислородсодержащих групп, например:



2. Отрыв водорода. Всем реакциям радикалов RO^{\cdot} , особенно в газовой фазе, всегда сопутствует их распад до карбонильного соединения и алкильного радикала. Поэтому в присутствии реагентов с легко рвущейся C—H-связью отрыв водорода возможен или радикалом RO^{\cdot} с образованием спирта, или радикалом R^{\cdot} с образованием соответствующего углеводорода RH .

ТАБЛИЦА 5

Изменение энталпии при реакциях отщепления водорода из расчета, что $D_{(\text{RO}-\text{H})} = 102 \text{ ккал/моль}$.

$$\text{RO}^{\cdot} + \text{XH} \rightarrow \text{ROH} + \text{X}^{\cdot}$$

XH	Соединение	$D_{\text{X}-\text{H}}$	Экзотермичность $- \Delta H$, ккал/моль
<i>Алифатические соединения:</i>			
Первичные	метан	101	1
Вторичные	этан	96	6
Третичные	пропан	94	8
	изобутан	89	13
<i>Ненасыщные:</i>			
Первичные	пропилен	77	25
	толуол	77	25
Вторичные	циклогексен	73	27
Третичные	кумол	74	26
<i>Альдегиды:</i>			
Алифатические	ацетальдегид	80	22
Ароматические	бензальдегид	78	24

лично в зависимости от строения радикалов.

Метокси-радикалы наиболее стабильны. Они отщепляют водород в газовой фазе от циклогексена^{16, 40}, образуя метanol (76%). При фотолизе метилацетата⁶⁵ наблюдалось отщепление водорода метоксильными радикалами от молекул ацетата. Полученная величина энергии активации реакции отрыва водорода метоксильным радикалом от ацетата (5 ккал/моль), вдвое меньше величины энергии активации отрыва водорода метильным радикалом (10 ккал/моль)^{66, 67}. При термическом распаде диметилперекиси⁶⁸ образующиеся радикалы $\text{CH}_3\text{O}^{\cdot}$ диспропорционируют, давая метанол и формальдегид. В дальнейшем формальдегид теряет водород в реакции с радикалами $\text{CH}_3\text{O}^{\cdot}$, в результате чего в продуктах реакции найдены только метанол и CO . С другой стороны, при распаде диметилперекиси в метаноле⁶⁹ метокси-радикалы отрывают водород от спирта. Образовавшийся новый радикал $\text{CH}_2\text{OH}^{\cdot}$ димеризуется, давая гликоль.

Метокси-радикалы, образуемые при распаде диметилперекиси⁷⁰ и метилнитрита^{70, 71}, отрывают водород от этана, пропана, *n*- и изобутана, неопентана и циклопропана.

Этокси-радикал несколько менее стабилен, поэтому выход этанола при реакции с циклогексеном^{16, 40} ниже (65%), чем выход метанола в аналогичной реакции метокси-радикалов.

В газовой фазе этокси-радикалы, полученные при фотолизе этилпропионата⁷¹, отрывают водород от исходной молекулы эфира. Энер-

гия активации в этом случае (5,5 ккал/моль) хорошо совпадает с величиной, полученной ранее для метокси-радикала^{65, 66, 67}.

Можно было ожидать, что при пиролизе этилнитрита и этилнитрата также будет наблюдаться реакция этокси-радикалов с неразложившейся молекулой исходного вещества^{11, 19}, однако путем добавок диэтилперекиси в зону пиролиза было показано^{72, 73}, что этокси-радикалы, получаемые из перекиси, не отщепляют водород от этилнитрита и этилнитрата.

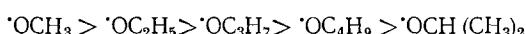
Степень отрыва водорода пропокси- и бутокси-радикалами в газовой фазе при 195° от циклогексена^{16, 40} представлена в табл. 6.

Трет.-бутокси-радикалы нестабильны и отрывают водород в газовой фазе в редких случаях. Известна реакция с этиленимином при 129—154°³³; при фотолизе *дитрет.-бутилперекиси*²² при 30° выделено некоторое количество *трет.-бутилового спирта*.

Трет.-бутиловый спирт иден-тифицирован в реакции с альдегидами^{26, 74}. Энергия активации отрыва водорода от изобутана *трет.-бутокси*-радикалами составляет ~4 ккал/моль³⁸.

В жидкой фазе реакции отрыва водорода для радикалов RO· более характерны.

При изучении низших аллокси-радикалов в растворе было показано, что при одних и тех же температурных условиях и в одном и том же растворителе различные аллокси-радикалы можно расположить в следующем порядке по их способности отрывать водород от растворителей^{43, 44}:



Метокси-радикал отрывает водород от толуола при 155° с 100%ным образованием метанола. В дифенилметане и дифенилэтане выход метанола несколько ниже (70—80%).

Выходы соответствующих спиртов при реакции с изопропилбензolem этокси- и хлорэтокси-радикалов при 125° того же порядка. *n*-Пропилокси- и *n*-бутилокси-радикалы дают выход спирта при реакции с изопропилбензолом 60%, а изопропилокси-радикалы дают в этих условиях только 50% спирта.

ТАБЛИЦА 7

Относительные константы скорости отщепления радикалами активного водородного атома

Вещество	ROO·	·CCl ₃	Полистирил	<i>трет.-C₄H₉O·</i>	CH ₃ ·	
	90°	91,5%	100°	135°	80°	65°
Толуол	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<i>o</i> -Ксиол	—	—	—	1,2	—	0,99
<i>m</i> -Ксиол	1,15	1,0	—	1,25	—	1,0
<i>p</i> -Ксиол	1,6	1,13	—	1,52	—	1,19
Мезитилен	1,9	1,0	—	1,22	—	0,94
Этилбензол	7,75	4,6	3,7	3,2	3,5	4,14
Кумол	13,3	12,5	9,0	5,1	10	12,9
Индан	37	7,1	—	—	—	8,3
Тетралин	134	25,6	—	15,2	—	2,3
Дифенилметан	16	11,9	9,5	—	—	—

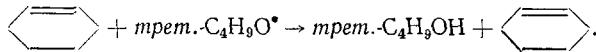
Выход продуктов отрыва водорода от циклогексена радикалами RO· при 195° в газовой фазе при распаде несимметричных алкил-*трет.-бутилперекисей*

RO·	ROH, %	RO·	ROH, %
<i>n</i> -C ₄ H ₉ O·	30	(CH ₃) ₃ CO·	8
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O·	19	—	—
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ O·	6	—	—

Наиболее подробно изучены реакции отрыва водорода *трет*-бутокси-радикалами. Изучались реакции отрыва водорода *трет*-бутокси-радикалами от предельных и алкилароматических углеводородов^{35, 46}.

В табл. 7 приведены относительные константы скорости отрыва водорода радикалами $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CCl}_3\cdot$, $\text{трет}\text{-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ и $\text{ROO}\cdot$ от различных углеводородов⁷⁵. За единицу выбрана константа скорости отрыва водорода от метильной группы толуола.

При распаде ди-*трет*-бутилперекиси в циклогексене выделено почти 100% бутанола⁶⁴



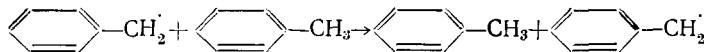
Димеры и тримеры радикалов растворителя, выделенные с большим выходом, сохранили первоначальную ненасыщенность.

Образование хлорзамещенных олефинов при взаимодействии различных олефинов с *трет*-бутилгипохлоритом свидетельствует о том, что реакция идет путем отрыва водорода от олефина, а не присоединения *трет*-бутокси-радикала и двойной связи олефина⁵⁷. При фотореакции бутена-2 с *трет*-бутилгипохлоритом при 40° продукта присоединения к двойной связи образуется лишь 3—4%, а изомеров бутенхлорида — 96±3%.

При взаимодействии с замещенными циклопарафинами *трет*-бутокси-радикалы отрывают водород от боковой группы, не затрагивая кольца⁷⁶. Аналогично протекает реакция с окисями этилена и пропилена. В связи с этим, при реакции *трет*-бутилгипохлорита с указанными соединениями наблюдается образование соответствующих хлорцикло propaneов или хлорэпоксидов с высоким выходом. В противоположность этому, при жидкофазном хлорировании этих же соединений хлором образуются в большом количестве нециклические хлорпроизводные. Избирательность отрыва водорода радикалами $\text{RO}\cdot$ в этом случае позволила создать удобный синтетический метод.

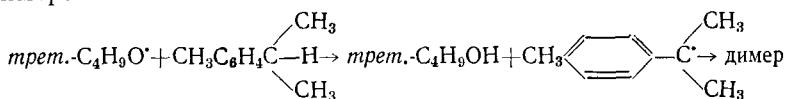
В алкилароматических растворителях *трет*-бутокси-радикалы отрывают водород от α -углеродного атома, давая стабилизированный, бензильного типа радикал, который затем димеризуется.

Реакции переноса водорода



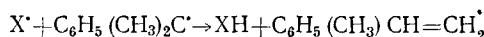
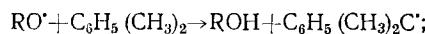
в этих реакциях не имеют места⁷⁷. При реакции с изопропилбензолом выделен 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан²⁰. Отрыв водорода от кумола *трет*-бутокси-радикалами наблюдался и при распаде ди-*трет*-бутил-дипероксикарбоната⁷⁸. Аналогичные продукты найдены при реакции с этилбензолом и толуолом⁶⁴. В алкилбензолах *трет*-бутокси-радикалы отрывают водород только от боковых цепей, в отличие от радикалов, получающихся при распаде перекисей ацетила и бензоила, которые могут взаимодействовать также с ароматическим ядром⁷⁹.

При реакции радикалов $\text{RO}\cdot$ с *p*-хлортолуолом выделен 4,4-дихлордibenзил⁸⁰. Получены дегидродимеры при реакции ди-*трет*-бутилперекиси с дифенилметаном, 4-метилдифенилом, *o*-, *m*-, *p*-хлор-, *p*-бром-, и *p*-иодтолуолами, β - и γ -пиколинами, *p*-метиланизолом^{81, 82}. Легко отщепляется водородный атом третичных групп³⁶. В *p*-метилкумоле наблюдался отрыв водорода изопропильной группы, и выделен только один димер:



Другой продукт — 4,4'-дизопропилдибензил, который мог образоваться при димеризации радикалов, полученных при отрыве водорода от *p*-метильной группы, не найден^{81, 82}. При распаде перекиси в аниоле димер, как и ожидалось, не образуется. Реакционная способность указанных алкилбензолов по отношению к *трет.*-бутокси-радикалам, определенная по относительной скорости образования димера, различна в зависимости от замещающих групп, причем влияние последних нельзя объяснить только с точки зрения их стабилизирующего влияния на образующийся при отрыве водорода бензильный радикал. Влияние заместителей определяется также их полярным характером, так как результаты, полученные при распаде ди-*трет.*-бутилперекиси в серии алкилароматических растворителей с различными заместителями, находятся в соответствии с «σ»-параметрами Гамметта⁸³. Для реакции *трет.*-бутоксирадикалов с алкилароматическими растворителями было найдено значение σ = —0,5.

В ряде случаев отрыв водорода от алкилароматических растворителей не сопровождается образованием соответствующих димеров⁵. Предполагается, что радикалы растворителя взаимодействуют с оксирадикалами, отдавая им водород, или рекомбинируют с другими, имеющимися в системе активными частицами, например с NO, если реакция происходит при распаде нитритов:



(Х может быть NO или RO[·]).

Исследованы реакции отрыва водорода *трет.*-бутокси-радикалами от бензальдегида⁸⁴; *трет.*-бутиловый спирт образуется с выходом 100%. Радикалы из растворителя дают сложные продукты ассоциации. Третичный бензиламин C₆H₅CH₂NRR' дигидрируется *трет.*-бутоксирадикалами до радикалов C₆H₅CHNRR', которые затем димеризуются или диспропорционируют в зависимости от природы R и R'⁸⁵. Аналогичные реакции наблюдались с бензиловыми эфирами C₆H₅CH₂OR^{86, 87}.

В диметилформамиде⁸⁸ получены *трет.*-бутиловый спирт и смесь продуктов, состав которой указывает, что отрыв водорода произошел и от метильной, и от формильной групп.

В первичных и вторичных спиртах при 140° *трет.*-бутокси-радикалы отрывают α-водородный атом, давая радикалы RR'C[·]—OH, которые затем димеризуются в гликоль. В смеси спиртов образуются смешанные гликоли⁸⁹.

При распаде ди-*трет.*-бутилперекиси в *p*-масляной кислоте при 116° отрыв водорода *трет.*-бутокси-радикалами происходил в α-положении к карбоксильной группе. Радикал, образовавшийся из растворителя, димеризовался. При распаде перекиси в этилбутирате отрыв водорода от кислотного остатка эфира происходил в 6 раз быстрее, чем от спиртового, и в 10 раз быстрее в α-, чем в β-положении⁹⁰.

При разложении циклогексил- и 1-метилциклогексилнитритов в кумоле⁵ выход соответствующего спирта составлял 0,90—0,97 молей на 1 моль исходного нитрита. В хлорбензоле, также, как и при пиrolизе чистых нитритов, выход спирта не превышал 0,6 моля.

Бензилокси-радикал отрывает водород от кумола⁹¹, α-метилбензилокси-радикал отрывает водород от тиофенола с образованием 55% α-фенилэтанола⁹²; α-фенилэтанол образуется также при термическом распаде фенилэтилнитрита с выходом 20—26%⁵⁵.

Дифенилметоксильный радикал в кумоле образует 15—24% дифенилметилкарбинола⁵⁶. Степень отрыва водорода кумилокси-радикалом от кумола быстро падает с повышением температуры от 110 до 160°⁹³.

Изопропил-, циклогексил- и бензилокси-радикалы отрывают водород от изопропилового спирта, дегидрируя его до ацетона^{53, 94}. Изучая распад диалкилпероксидикарбонатов и перекиси ацетила в различных растворителях, можно сравнивать реакции радикалов R· и RO·^{43, 44, 45}.

Найдено, что в тех растворителях, в которых есть подвижный, легко отщепляемый водород, отрыв его радикалами RO· идет примерно с такой же легкостью, что и радикалами R·. В отсутствие в растворителе подвижного атома водорода радикалы RO· в большей степени подвержены диспропорционированию, чем отрыву водорода (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

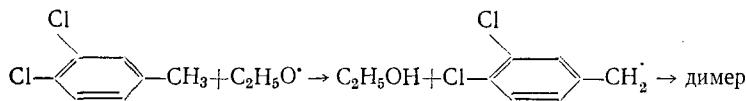
Сравнение реакций алкильных и алкокси-свободных радикалов

Свободный радикал	Растворитель					
	изопропилбензол (A)		<i>p</i> -метилизопропил-бензол (A')		триметилуксусная кислота (B)	
	Н — отщепление от растворителя, %	диспропорционирование, %	Н — отщепление от растворителя, %	диспропорционирование, %	Н — отщепление от растворителя, %	
·CH ₃	(125°) A ₁ (125°) A (125°) B (110°) A	100 61	0 0	100 73,3	0 0	71,0 28,9
·OCH ₃	(130°) B (110°) A					68,1
·OC ₂ H ₅	(130°) A ₁ (110°) A (140°) B	70,4 70,4	18,8 18,8	58,7 43,7	13,7 5,3	95
·C ₃ H ₇	(125°) A (135°) B	78	22			0—3
·OC ₃ H ₇	(145°) A (140°) B	51,7	33,3			5,6
·O(CH ₃) ₃	(135°) A	0	84,0			20,0 (50 % димеризации)
·OC ₄ H ₉ <i>i</i>	(130°) A	83,5	9,5			
·OC ₄ H ₉	(135°) A	61,8	3,7			

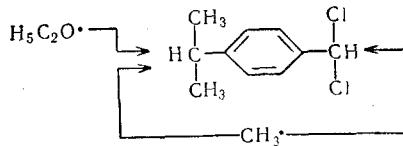
В ряде случаев наблюдается внутримолекулярный отрыв водорода. Например, при распаде *bis*-(1-метилперкарбонатциклогексил)перекиси⁹⁵ в качестве основных продуктов образуются метанол и предельный (CH₂(CH₂)₄C=O) и непредельный лактоны. При-

чем образование последнего наблюдается в том случае, когда отрыв водорода радикалами RO· от растворителя затруднен. В изопропиловом спирте непредельного лактона образуется 13 мол.%, а в циклогексане и бензole 39—46 мол.% от общего количества лактонов. В то же время почти полностью отсутствуют продукты реакции метокси-радикалов с растворителем. Это свидетельствует о том, что образование метанола в растворителях с трудно отщепляемым атомом водорода происходит в результате внутримолекулярной реакции, и продуктом дегидрирования при этом является непредельный лактон.

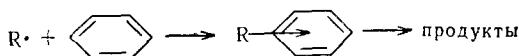
Аллокси-радикалы обнаруживают интересное явление селективности отрыва водорода от растворителя^{44, 45}. В хлорзамещенных аралкилах положение хлора по отношению к предполагаемому месту атаки аллоксильным радикалом существенно влияет на ход реакции. Так, при реакции радикалов $C_2H_5O^\cdot$ с 3,4-дихлортолуолом образуется с 61%-ным выходом димер — 3,3',4,4'-тетрахлордибензил, причем диспропорционирование радикалов $C_2H_5O^\cdot$ в этом растворителе не превышает 11%



В 2,6-дихлортолуоле соответствующий димер, образуемый из радикалов растворителя при отрыве водорода в α -положении, образуется с выходом только 21%. Диспропорционирование этокси-радикалов в этом растворителе проходит на 27%. И, наконец, в бензальхлориде атака в α -положение не наблюдалась вовсе. Тетрахлортолан практически не образовывался. Авторы объясняют это явление существованием так называемого «фактора отталкивания», которое испытывает приближающийся аллокси-радикал, если вблизи наиболее вероятного места атаки находятся атомы хлора или карбометокси-группы. В некоторых случаях под влиянием такого эффекта возможно изменение места атаки. При реакции в *p*-изопропилбензальхлориде, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$, этокси-радикалы отрывали только α -водород изопропильной группы, давая симметричный димер, тогда как метильные радикалы реагировали в одинаковой степени с обоими α -водородами, давая смесь изомеров этого димера:



Аналогичным образом можно, очевидно, объяснить отсутствие продуктов взаимодействия радикалов RO^\cdot с бензолом^{41, 54}. Наличие свободного электрона у электроотрицательного атома кислорода препятствует образованию переходного π -комплекса, существование которого убедительно показано для реакции радикалов R^\cdot с ароматическими соединениями:

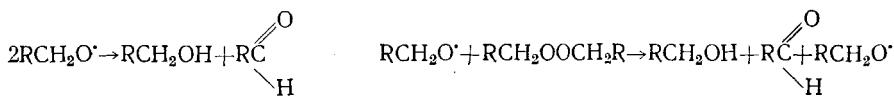


Селективность в реакциях отрыва водорода *трет*.-бутоксильным радикалом объясняется его полярными свойствами, равными полярности атома хлора⁹⁶. В отличие от хлора, *трет*.-бутокси-радикалы значительно более чувствительны к силе C—H-связи. Реакционная способность *трет*.-бутокси-радикалов по отношению к первичному, вторичному и третичному атомам водорода оценивается отношением 1 : 8 : 44, по сравнению с 1 : 3 : 4,5 для хлора.

3. *Диспропорционирование*. Диспропорционирование аллокси-радикалов значительно более экзотермично, чем реакция отщепления водорода.

По данным Грея^{1, 4}, значения ΔH для реакций диспропорционирования составляют —70 (—90) ккал/моль.

Во многих случаях реакцию диспропорционирования трудно отличить от реакции радикала с исходным веществом, так как продукты при этом получаются одни и те же:



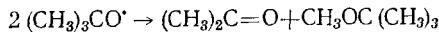
Очевидно, решить этот вопрос можно только кинетически, доказав наличие или отсутствие инициированного распада.

Такие специальные исследования (за некоторыми исключениями^{51, 53}) не проводились, поэтому под термином «диспропорционирование» подразумевается обычно как взаимодействие двух радикалов $RO \cdot$, так и реакция радикала $RO \cdot$ с исходным веществом.

Диспропорционирование в газовой фазе встречается редко. Для метильных радикалов, образующихся при пиролизе диметилперекиси⁶⁸, диспропорционирование наблюдалось при 113—143°. Диспропорционированию подвергаются метокси- и этокси-радикалы, образующиеся при фотолизе метилацетата⁶⁵ и этилпропионата⁹⁷, а также радикалы $CD_3O \cdot$, которые образуются при фотолизе метил- d_3 -ацетата^{66, 67}.

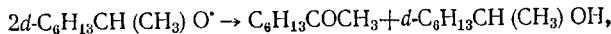
При медленном распаде ди-*n*-пропилперекиси¹⁴ в газовой фазе при 146—175° в продуктах реакции обнаружены пропионовый альдегид и пропанол, образование которых можно объяснить диспропорционированием радикалов $CH_3CH_2CH_2O \cdot$. Более вероятным здесь кажется, однако, инициированный распад перекиси: $CH_3CH_2CH_2O \cdot + (CH_3CH_2CH_2O)_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH + CH_3CH_2CHO + CH_3CH_2CH_2O \cdot$

Диспропорционирование радикалов $CH_3O \cdot$, $C_2H_5O \cdot$, $n-C_3H_7O \cdot$, *i*- $C_3H_7O \cdot$ и *n*- $C_4H_9O \cdot$ в жидкой фазе наблюдалось при образовании этих радикалов в растворителях, в которых затруднен отрыв водорода, например, в триметилуксусной кислоте и метилтриметилацетате⁴³. Этокося-радикалы диспропорционируют на 100% в диметилсукиннате и в диметилмалонате⁴⁴, в 2,6-дихлортолуоле и в бензальдегиде⁴⁵. Продукты диспропорционирования изопропилокси-радикалов найдены при пиролизе диизопропилперкарбонатов⁹⁸. Взаимодействие *трет*.-бутокси-радикалов наблюдается в незначительной степени и приводит к образованию ацетона и метилбутилового эфира⁹⁹

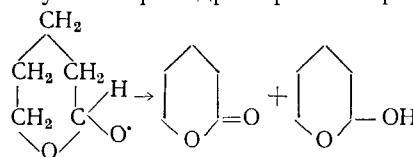


Диспропорционирование бензил- и циклогексилокси-радикалов наблюдается при разложении дibenзил- и дициклогексилпероксидикарбонатов в бензоле, четыреххлористом углероде и уксусной кислоте^{41, 42}. При изучении кинетики распада этих перкарбонатов в бензоле и четыреххлористом углероде было показано⁵³, что скорость распада не изменяется в присутствии добавок α, α -дифенил- β -никрилгидразила, что свидетельствует об отсутствии инициированного разложения перекисей. Таким образом, было показано, что образование соответствующих спирта и кетона при реакции радикалов $RO \cdot$ обязано исключительно реакции диспропорционирования.

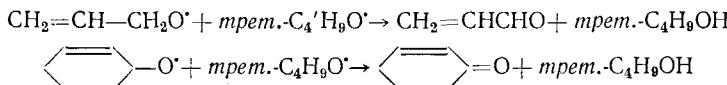
Диспропорционирование наблюдается также при распаде перокси-дикарбонатов в присутствии различных металлов. При этом прямая атака радикалов $RO \cdot$ на металл с образованием соответствующих алкоголятов не имеет места¹⁰⁰. Диспропорционированием объясняется образование октанона и *d*-октанола-2 при термическом распаде оптически активного *d*-2-октилнитрита¹⁰¹.



а также 2-гидрокситетрагидропирана и δ -валеоролактона при термическом распаде *трет.*-бутилтетрагидропиран-2-перекиси¹⁰²

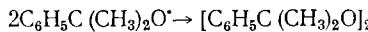


Диспропорционирование между двумя различными радикалами $RO\cdot$ наблюдалось при пиролизе *трет.*-бутилаллил- и *трет.*-бутилциклогексилперекиси¹⁰³:



Бензилокси-радикалы подвергались диспропорционированию при распаде бензилнитрита⁵⁰ и бензилгипонитрита^{51, 104}. В последней работе показано, что реакция диспропорционирования проходит в «клетке» растворителя, так как разбавление раствора гипонитрита от 0,1 M до 0,0001 M почти не изменило выход бензальдегида.

Авторы не исключают возможности такого механизма, когда два радикала, образовавшиеся в «клетке» растворителя, вначале димеризуются, давая дibenзилперекись, а затем уже образуются вновь при ее распаде и диспропорционируют. Однако димеризация двух аллокси-радикалов, как будет показано ниже, явление редкое, наблюдавшееся только для кумилокси-радикалов¹:



Реакцией диспропорционирования объясняется образование α -фенилэтанола при термическом распаде чистого α -фенилэтилнитрита⁵⁵.

Из сказанного видно, что реакция диспропорционирования является одной из наиболее характерных для радикалов $RO\cdot$ в жидкой фазе. Даже в растворителях, легко отдающих водород, во многих случаях наблюдалось параллельное образование продуктов диспропорционирования⁴¹. В связи с этим интересен факт, что изопропилокси-С-радикалы, $(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$, не склонны к реакциям диспропорционирования⁵³.

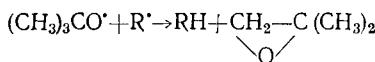
4. Реакции с другими радикалами. Радикалы $RO\cdot$ могут взаимодействовать с другими радикалами, присутствующими в системе.

Метокси-радикалы, образующиеся при термическом распаде метил-*трет.*-амилперекиси, присоединяют метильные радикалы, давая значительное количество диметилового эфира¹⁰⁵.

При фотолизе метилацетата¹⁰⁶ и метил-*d*₃-ациетата^{66, 67} наблюдалось как диспропорционирование радикалов $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ и $\text{CH}_3\cdot$, так и их рекомбинация, причем скорость диспропорционирования больше скорости присоединения, $\frac{K_{\text{дисп.}}}{K_{\text{прис.}}} = 1,4$. Отношение $\frac{K_{\text{дисп.}}}{K_{\text{прис.}}}$ не зависит от температуры, что указывает на нулевое значение энергии активации диспропорционирования.

При фотолизе этилпропионата⁹⁷ отношение $\frac{K_{\text{дисп.}}}{K_{\text{прис.}}}$ этокси- и этильного радикалов равно 2,3. При распаде этил-*трет.*-бутилперекиси обнаружен этилметиловый эфир⁷³.

Образование окиси изобутилена при распаде ди-*трет.*-бутилперекиси возможно объясняется реакцией⁶⁰:



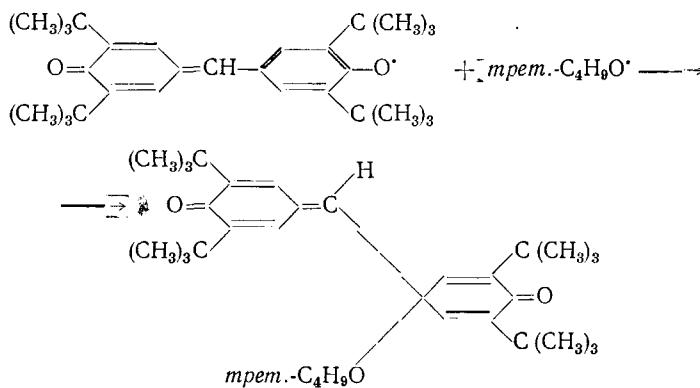
К реакциям такого же типа принадлежит взаимодействие радикалов RO^\cdot с окисью и двуокисью азота.

Метокси-радикалы могут присоединять окись азота, давая метилнитрит³⁸, или диспропорционировать¹⁰⁷:



Аналогичная реакция известна для этокси-радикалов^{31, 108}. Для трет.-бутокси-радикалов такие реакции менее характерны. При 160° скорость присоединения NO к $(CH_3)_3CO^\cdot$ меньше скорости распада радикала³⁴: $\frac{K_{\text{прис.}}}{K_{\text{расп.}}} \approx 0,7$.

Описана реакция присоединения трет.-бутокси-радикалов к стабильному свободному радикалу — гальваноксиду¹⁰⁹:

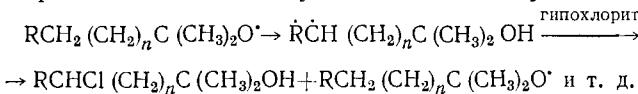


Подробное исследование структуры полученного продукта взаимодействия показало, что димеризация с образованием $O—O$ -связи не происходит. Димеризация с образованием связи $O—O$ для радикалов RO^\cdot вообще не характерна. По приближенным подсчетам¹⁰⁹, величина активационного барьера такой реакции довольно велика — 5 ккал. На отсутствие рекомбинации радикалов RO^\cdot в «клетке» растворителя указывается также при исследовании термического распада ди-трет.-бутилмонопероксикарбоната¹¹⁰.

Продукты взаимодействия радикалов RO^\cdot с другим стабильным свободным радикалом — α, α -дифенил- β -пикрилгидразилом — не описаны, однако известно, что пикрилгидразил является активным акцептором радикалов RO^\cdot и может быть использован для изучения кинетики их образования в растворе¹¹¹.

5. *Изомеризация*. Изомеризация радикалов RO^\cdot , по данным Грея и Вильямса^{1, 4}, термодинамически выгодна (табл. 9).

Изомеризация алкокси-радикалов наблюдалась при фотоприведении ряда третичных алкилгипохлоритов¹¹². В результате цепной свободно-радикальной реакции были получены соответствующие хлоргидрины



С увеличением числа атомов углерода в трет.-алкокси-радикале выход продукта изомеризации повышается. Внутримолекулярный характер стадии отщепления водорода при перегруппировке показан

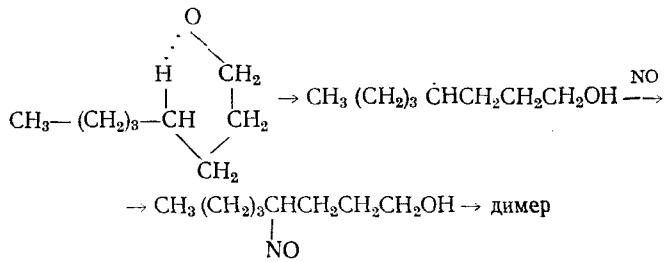
Термохимия изомеризации алcoxильных радикалов

Тип изомеризации	Исходный радикал	Получающийся радикал	ΔH^* , ккал/моль
Миграция водородного атома от углерода	$\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\cdot$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^\cdot$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}^\cdot$ цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\cdot$	$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ $\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$ цикло- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$	-7,5 -9,5 -12 -11 -14
Миграция водородных атомов от удаленных CH_2 -групп	$\text{RCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{O}^\cdot$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\cdot$	RCHCH_2OH $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$	-8,5 5
Миграция метильной группы	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^\cdot$ $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^\cdot$	$\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ $\cdot\text{CCH}_3\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)$	0,5 0,5 -1,5
Разрыв кольца	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\cdot$	—	4
Миграция арильной группы	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CO}^\cdot$ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}^\cdot$	$\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OC}_6\text{H}_5$ $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_6\text{H}_5$	-1,5 -1,5

постоянством выхода продукта изомеризации при увеличении концентрации гипохлорита в растворе от 1,7 до 6,7 мол/л. Изомеризация первичных и вторичных аллокси-радикалов в этой работе обнаружена не была, однако позже¹¹³ удалось показать, что при фото- и термо-распаде *n*-бутилгипохлорита также происходит внутримолекулярное отщепление водорода с последующим образованием хлоргидрина.

Изомеризация алcoxси-радикала при фотораспаде алкилнитрита приводит к образованию димеров нитрозоспиртов¹¹⁴. Изомеризация проходит через образование промежуточного шестичленного цикла, поэтому выход нитрозодимеров находится в прямой зависимости от строения алcoxси-радикала.

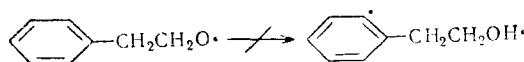
При распаде *n*-октилнитрита димер 4-нитрозо-1-октанола является основным продуктом реакции:



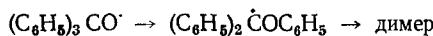
При распаде алкилнитритов, имеющих число атомов углерода в алкильной группе меньше 5, образование переходного шестичленного цикла невозможно, и выход нитрозодимеров резко снижается. Для замещенных алкилароматических¹¹⁵ и циклогексилокси-радикалов¹¹⁶ обнаружена та же закономерность. Сам циклогексилнитрит дает очень небольшой выход (4%) нитрозодимера, тогда как 2-циклогексил-1-циклогексилнитрит дает 30%-ный выход димера¹¹⁶.

При фотолизе 1-фенилметилнитрита димер не обнаружен, а при фотолизе 4-фенил-1-бутил- и 5-фенил-1-пентилнитритов образуется до 35% нитрозодимеров.

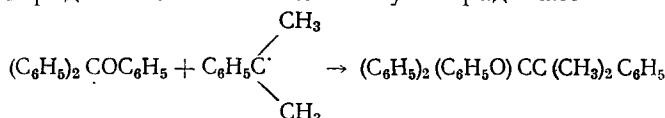
Доказательств миграции водорода из бензольного ядра нет¹¹⁵:



Известны другие случаи изомеризации арилзамещенных аллоксиродикалов. Например, трифенилметоксил изомеризуется в фениловый эфир¹¹⁷:



В растворе кумола при 120—140° изомеризовавшийся трифенилметоксильный радикал связывается с α -кумил-радикалом⁹¹:

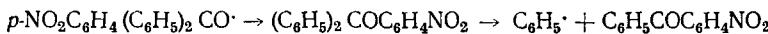


p-Толилдифенилметоксильный радикал может изомеризоваться двояко⁹¹ — миграцией фенильной или *p*-толильной группы:



α -Нафтилдифенилметоксил и *p*-дифенилметоксил также изомеризуются в растворе кумола двояким образом, однако скорость миграции α -нафтильной и *p*-дифенильной групп в шесть раз больше, чем фенильной⁹¹.

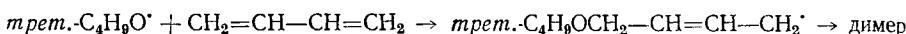
Мононитротрифенилметоксильный радикал изомеризуется путем миграции *p*-нитрофенильной группы. Образовавшийся радикал затем распадается¹¹⁸:



α-Фенилэтокси-радикал в растворе не изомеризуется. Это показано при помощи оптически активных соединений⁹².

Отсутствие изомеризации показано для реакций в газовой фазе радикалов $CH_3O\cdot$ ³, а также для реакций радикалов $\begin{array}{c} H_3C \\ | \\ CHO\cdot \\ | \\ H_3C \end{array}$ в растворителях⁹⁴.

6. *Присоединение к двойной связи.* Присоединение радикалов $RO\cdot$ к двойной связи показано на примере реакции ди-*трет*.-бутил и ди- α -кумилперекисей с бутадиеном, изопреном и хлоропреном^{119, 120}:



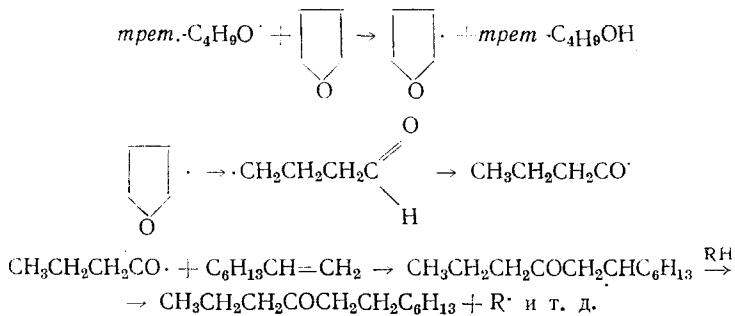
При распаде ди-*трет*.-бутилперекиси в гексене-1 образуется содержащий кислород полимер, что также свидетельствует о присоединении радикалов $RO\cdot$ к двойной связи гексена¹¹³. Бензилокси-радикалы инициируют полимеризацию метилметакрилата²⁹.

На примере меченой C^{14} ди-*трет*.-бутилперекиси недавно показано, что при полимеризации стирола инициирование происходит главным образом за счет *трет*.-буксиродикалов⁴⁷. При низких концентрациях стирола в растворе и при высоких температурах полимеризация инициируется метильным радикалом, образующимся при распаде *трет*.-бутилперекиси-радикала.

Сложный механизм фотораспада нитритов стероидного типа объяснен с точки зрения внутримолекулярной реакции образующегося аллоксиродикала с двойной связью¹²¹.

При взаимодействии ди-*трет*.-бутилперекиси с тетрагидрофураном в

присутствии октена-1 выделены продукты, свидетельствующие о протекании следующих реакций¹²²:



В других случаях нет прямых доказательств присоединения радикалов RO^{\cdot} к двойной связи. Например, при полимеризации стирола в присутствии гидроперекиси циклогексила возможно инициирование и другими имеющимися в системе радикалами¹²³.

При полимеризации этилена в присутствии диэтилпероксидикарбоната образуется полимер, ИК спектры которого содержат полосы поглощения, характерные для карбонатной группы¹²⁴. Следовательно, здесь инициирование полимеризации происходит главным образом за счет радикалов, $\text{ROC}(=\text{O})_2\text{O}^{\cdot}$ ^{125, 126, 127}. Аналогично протекает, очевидно, полимеризация и других мономеров в присутствии перкарбонатов.

В реакции с двойной связью можно наблюдать различие в поведении С- и О-оксирадикалов.

При разложении диизопропилпероксидикарбоната в изопропиловом спирте в присутствии малеиновой кислоты при помощи соединений, меченных углеродом C^{14} , было показано, что изопропилокси-О-радикалы, не присоединяются к двойной связи малеиновой кислоты, в то время как изомерные им изопропилокси-С-радикалы, ,

реагируют с малеиновой кислотой, давая с высоким выходом теребинтовую кислоту^{94, 128}.

Описаны реакции, когда трет.-бутокси-радикалы при взаимодействии с олефинами не присоединяются по двойной связи, а отрывают водород в α -положении^{26, 57, 129}.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Gray, A. Williams, Chem. Rev., **59**, 239 (1959).
2. K. U. Ingold, F. P. Lossing, Canad. J. Chem., **31**, 30 (1953).
3. R. F. Pottie, A. G. Harrison, E. P. Lossing, Там же, **39**, 102 (1961).
4. P. Gray, A. Williams, Trans. Faraday Soc., **55**, 760 (1959).
5. P. Gray, P. Rathbone, A. Williams, J. Chem. Soc., **1961**, 2620.
6. J. A. Gray, D. W. G. Style, Trans. Faraday Soc., **48**, 1137 (1952).
7. N. A. Milas, D. M. Surgeon, J. Am. Chem. Soc., **68**, 205 (1946).
8. J. A. Gray, D. W. G. Style, Trans. Faraday Soc., **49**, 52 (1953).
9. F. O. Rice, J. Rodowskas, J. Am. Chem. Soc., **57**, 350 (1935).
10. B. G. Govenlock, J. Trotman, J. Chem. Soc., **1956**, 1670.
11. J. B. Levy, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3254 (1954).
12. H. Theile, Angew. Chem., **A60**, 65 (1948).
13. E. J. Harris, A. C. Egerton, Proc. Roy. Soc. (London), **A168**, 1 (1938).
14. E. J. Harris, B. F. Englund, J. Org. Chem., **21**, 140 (1956).

15. R. E. Rebbert, V. J. Laidler, *J. Chem. Phys.*, **20**, 574 (1952).
16. E. K. Bell, J. H. Raley, F. F. Rust, F. H. Seubold, W. T. Vaughan, *Disc. Faraday Soc.*, **10**, 242 (1959).
17. J. B. Levy, F. J. Adrian, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2015 (1955).
18. D. G. Adler, M. W. T. Pratt, P. Gray, *Chem. and Ind.*, **1955**, 1517.
19. E. H. Pollard, H. S. B. Marschall, A. E. Pedler, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 59 (1956).
20. J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 88 (1948).
21. J. Murawski, J. S. Roberts, M. Szwarc, *J. Chem. Phys.*, **19**, 698 (1951).
22. L. M. Dorfman, Z. W. Salsburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 255 (1951).
23. G. McMillan, M. J. H. Wijnen, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1227 (1958).
24. A. D. Joffe, *Research*, **7**, 44 (1954).
25. F. F. Rust, F. H. Seubold, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 95 (1948).
26. D. H. Volman, R. K. Brinton, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1764 (1952).
27. F. P. Lossing, K. H. Ingold, A. W. Tickner, *Disc. Faraday Soc.*, **12**, 34 (1953).
28. L. Herk, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3558 (1960).
29. J. Harris, J. Marschall, K. B. Jarrett, *Nature*, **159**, 843 (1947).
30. J. T. Martin, R. G. W. Norris, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A220**, 322 (1953).
31. J. B. Levy, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 762 (1956).
32. P. Gray, *Chem. and Ind.*, **1960**, 120.
33. R. V. Brinton, D. H. Volman, *J. Chem. Phys.*, **20**, 25 (1952).
34. F. W. Birss, C. J. Dauby, C. Hinschelwood, *Proc. Roy. Soc.*, **A239**, 154 (1957).
35. J. H. T. Brook, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 327 (1957).
36. A. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1336 (1948).
37. M. T. Jagniss, J. S. Roberts, M. Szwarc, *Там же*, **74**, 6005 (1952).
38. G. R. McMillan, *Там же*, **82**, 2422 (1960).
39. N. A. Milas, L. A. Perry, *Там же*, **68**, 1938 (1946).
40. F. F. Rust, R. H. Seubold, W. E. Vaughan, *Там же*, **72**, 338 (1950).
41. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, *ЖОХ*, **30**, 2387 (1960).
42. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Сб. научн. работ ИФОХ АН БССР, **1960**, 51.
43. Н. С. McBauy, O. Tucker, *J. Org. Chem.*, **19**, 869 (1954).
44. Н. С. McBauy, O. Tucker, A. Milligan, *Там же*, **19**, 1003 (1954).
45. Н. С. McRay, O. Tucker, P. T. Graves, *Там же*, **24**, 536 (1959).
46. A. L. Williams, E. A. Oberright, J. W. Brooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1190 (1956).
47. J. K. Allen, P. G. Bevington, *Proc. Roy. Soc.*, **262**, 271 (1961).
48. E. D. Green, M. L. Savitz, H. H. Lau, D. Osterholtz, W. W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2196 (1961).
49. J. K. Kochi, *Там же*, **84**, 1193 (1962).
50. P. Gray, P. Rathbone, A. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3932.
51. J. B. DeSousa, S. K. Ho, *Nature*, **186**, 776 (1960).
52. N. Kornblum, V. M. Weaver, *J. Org. Chem.*, **23**, 1213 (1958).
53. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Г. Г. Петухов, *ДАН*, **136**, 628 (1960).
54. Л. М. Терман, Кандид. диссертация, ИНЭОС АН СССР, 1962 г.
55. P. Gray, M. J. Pearson, P. Rathbone, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4006.
56. J. I. Cadogan, D. H. Hey, W. A. Sanderson, *Там же*, **1958**, 4498.
57. Ch. Walling, W. Thaler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3877 (1961).
58. S. J. Cristol, J. E. Leffler, *Там же*, **76**, 4468 (1954).
59. M. S. Kharasch, A. Fono, N. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, **16**, 105 (1951).
60. H. A. Bent, B. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1793 (1957).
61. F. D. Green, *Там же*, **81**, 2688 (1959).
62. A. L. Nussbaum, C. H. Robinson, E. P. Oliveto, D. H. R. Barton, *Там же*, **83**, 2400 (1961).
63. A. L. Nussbaum, E. P. Juan, C. H. Robinson, A. Mitchell, E. P. Oliveto, J. M. Beaton, D. H. R. Barton, *J. Org. Chem.*, **27**, 20 (1962).
64. E. H. Farmer, C. G. Moore, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 131.
65. M. H. J. Wijnen, *J. Chem. Phys.*, **27**, 710 (1957).
66. M. H. J. Wijnen, *Там же*, **28**, 271 (1958).
67. M. H. J. Wijnen, *Там же*, **28**, 939 (1959).
68. Ph. L. Hanst, J. G. Calvert, *J. Phys. Chem.*, **63**, 104 (1959).
69. J. Takezaki, Ch. Takeuchi, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1527 (1954).
70. R. Shaw, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3210.
71. R. Shaw, A. E. Trotman-Dickenson, *Proc. chem. Soc.*, **1959**, 61.
72. J. B. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3790 (1954).
73. J. B. Levy, *Там же*, **75**, 1801 (1953).
74. R. K. Brinton, D. H. Volman, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1053 (1952).
75. J. A. Meyer, V. Stannett, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 25 (1961).
76. Ch. Walling, P. S. Fredricks, *Там же*, **84**, 3326 (1962).
77. J. H. T. Brook, R. W. Glazebrook, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1014 (1960).

78. M. M. Martin, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2869 (1961).
79. H. Pines, C. N. Pillai, Там же, **82**, 2921 (1960).
80. A. L. J. Beckwith, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1957**, 1001.
81. K. M. Johnston, G. H. Williams, Chem. and Ind., **1958**, 328.
82. K. M. Johnston, G. H. Williams, J. Chem. Soc., **1960**, 1168.
83. K. M. Johnston, G. H. Williams, Там же, **1960**, 1446.
84. F. F. Rust, F. H. Seubold, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3258 (1948).
85. R. L. Huang, J. Chem. Soc., **1959**, 1816.
86. R. L. Huang, S. S. Hoe, Proc. chem. Soc., **12**, 354 (1957).
87. R. L. Huang, Geo Oon-Keong, J. Chem. Soc., **1959**, 3190.
88. K. Schwetlick, Angew. Chem., **72**, 208 (1960).
89. K. Schwetlick, W. Geyer, H. Hartmann, Там же, **72**, 779 (1960).
90. A. L. J. Beckwith, Austr. J. Chem., **13**, 244 (1960).
91. M. S. Kharasch, A. C. Pochkus, A. Fono, N. Nudenberg, J. Org. Chem., **16**, 1458 (1951).
92. N. Kornblum, H. E. de la Mare, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3049 (1959).
93. H. C. Bailey, G. W. Godin, Trans. Faraday Soc., **52**, 68 (1956).
94. Л. М. Терман, Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, ДАН, **136**, 1349 (1960).
95. Г. А. Разуваев, А. И. Кириллов, В. С. Эглис, ЖОХ, **33**, 131 (1963).
96. Ch. Walling, B. V. Jacknow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6108, 6113 (1960).
97. M. H. J. Wijnen, Там же, **82**, 3034 (1960).
98. S. G. Сонеп, D. B. Sraggou, Там же, **72**, 611 (1950).
99. Д. А. Александрова, Хуан Юй-ли, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, ДАН, **123**, 1029 (1958).
100. Л. М. Терман, Г. А. Разуваев, ЖОХ, **31**, 3132 (1961).
101. N. Kornblum, E. Oliveto, J. Am. Chem. Soc., **71**, 226 (1949).
102. N. A. Milas, R. L. Peeler, O. L. Mageli, Там же, **76**, 2322 (1954).
103. T. W. Campbell, G. M. Coppinger, Там же, **73**, 1788 (1951).
104. S. K. Ho, J. B. Sousa, J. Chem. Soc., **1961**, 1788.
105. J. H. Raley, D. O. Colammer, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1606 (1952).
106. A. D. Jenkins, D. W. G. Style, Nature, **170**, 706 (1952).
107. J. A. Gray, D. W. G. Style, Trans. Faraday Soc., **49**, 52 (1953).
108. J. B. Levy, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1780 (1956).
109. P. D. Bartlett, Toshio Funahashi, Там же, **84**, 2596 (1962).
110. P. D. Bartlett, H. Sakurai, Там же, **84**, 3269 (1962).
111. J. C. McGowan, T. Powell, J. Appl. Chem., **9**, 93 (1959).
112. Ch. Walling, A. Padwa, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2207 (1961).
113. E. L. Jenner, J. Org. Chem., **27**, 1031 (1962).
114. P. Kabasakalian, E. P. Tawnley, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2711 (1962).
115. P. Kabasakalian, E. P. Tawnley, Там же, **84**, 2716 (1962).
116. P. Kabasakalian, E. P. Tawnley, Там же, **84**, 2724 (1962).
117. H. Wieland, Ber., **44**, 2550 (1911).
118. P. D. Bartlett, J. D. Cotman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3095 (1950).
119. M. S. Kharasch, D. Schwartz, N. Nudenberg, J. Org. Chem., **18**, 337 (1953).
120. D. H. Volman, V. M. Graven, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3111 (1953).
121. A. L. Nussbaum, R. Wayne, E. Juan, O. Zagnetto, E. P. Oliveto, Там же, **84**, 1070 (1962).
122. T. J. Wallace, R. J. Gritter, J. Org. Chem., **26**, 5256 (1961).
123. D. M. Fairbrother, H. A. Skinner, E. W. Ewans, Trans. Faraday Soc., **53**, 779 (1957).
124. H. N. Friedlander, J. Polymer Sci., **58**, 455 (1962).
125. G. H. Weisemann, Ам. пат. 2728755 (1955); C. A., **50**, 6093c (1956); W. C. Gervey, D. E. Burney, G. H. Weisemann, Ам. пат. 2685577 (1954); C. A., **49**, 666h (1955).
126. D. Seed, Ам. пат. 2865903 (1958); C. A., **53**, 6688f (1959); Англ. пат. 812602 (1959); C. A., **53**, 15644b (1959).
127. Информ. материал, Chem. and Engng News., **37**, 50 (1959).
128. J. N. Pitts, R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald, R. Martin, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1068 (1959).
129. C. R. Parks, O. Lorenz, J. Polymer Sci., **50**, 287 (1961).