

УДК 541.571.9

**ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И  $\pi$ -КОМПЛЕКСЫ В РАДИКАЛЬНЫХ  
ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ*****А. Л. Бучаченко и О. П. Суханова*****ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Введение . . . . .	475
2. Водородные связи в радикальных реакциях . . . . .	475
3. $\pi$ -Комплексы в радикальных реакциях . . . . .	486
4. О полярных факторах и специфических взаимодействиях в радикальных жидкофазных реакциях . . . . .	490

**1. Введение**

Выяснение влияния среды на кинетику радикальных жидкофазных реакций имеет существенное значение для теории реакционной способности. Действительно, взаимодействие реагирующей частицы с молекулами растворителя изменяет ее электронное строение и ее реакционную способность. Зная характер этого взаимодействия, можно получить важную информацию о причинах, влияющих на реакционную способность частиц. Существует, кроме того, и другой, практический аспект этой проблемы, связанный с выбором растворителя и интенсификацией технологических процессов.

Наиболее сильными специфическими взаимодействиями, оказывающими серьезное влияние на кинетику, а в ряде случаев и на механизм жидкофазных радикальных реакций, являются те, которые проявляются в водородных связях и  $\pi$ -комплексах. Цель настоящего обзора заключается в том, чтобы рассмотреть роль этих взаимодействий в кинетике, вскрыть их природу и механизм, т. е. проанализировать структурно-кинетический аспект специфических взаимодействий.

**2. Водородные связи в радикальных реакциях**

Вопрос о роли водородной связи в кинетике химических реакций впервые поставил Эмануэль<sup>1</sup>. В обзоре<sup>2</sup> рассмотрен обширный материал, касающийся влияния водородной связи на кинетику и механизм многих реакций (в основном ионных). Многочисленные исследования, проведенные с тех пор, окончательно утвердили, что проявление водородной связи является одной из основных особенностей жидкофазной кинетики. Однако механизм влияния водородной связи на скорости радикальных реакций во многом остается неясным.

В первую очередь важно знать, идет ли реакция через равновесия ассоциации реагирующих частиц за счет водородных связей и какие из констант многостадийного, многоступенчатого равновесия имеют тогда значение. Возможно, что реагируют не только свободные, неассоциированные молекулы, но и сольваты, тогда водородная связь проявляется и в активированном комплексе. При этом всегда существенное значение имеет координационное число сольватного комплекса.

Физические методы исследования (рентгеноструктурный анализ, электронография, ИК спектроскопия, ЯМР и др.) позволяют получить богатую термодинамическую информацию о строении сольватов, их координационных числах и константах равновесия для многочисленных классов веществ. Этот материал собран в ряде обзоров и монографий<sup>3-5</sup>. Часто различные методы дают противоречивые сведения о структуре сольватов, но даже зная достаточно хорошо строение ассоциатов, трудно судить о проявлении их в кинетике: необходим кинетический анализ влияния ассоциации на скорости реакций.

В радикальных реакциях могут быть ассоциированы каждый из участников реакции — молекула и радикал. Рассмотрим сначала влияние ассоциации молекул на скорость их реакций.

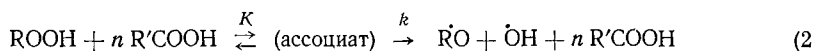
При исследовании распада гидроперекисей, которые являются первичными продуктами окисления большинства органических и многих неорганических соединений, установлено, что при достаточно больших концентрациях гидроперекиси распад ее подчиняется кинетическому уравнению реакции второго порядка и происходит, по-видимому, по схеме (1):



Это наблюдалось при распаде гидроперекисей этиллинолеата<sup>6</sup>, циклогексила<sup>7</sup>, тетралина<sup>8</sup>, *n*-декана<sup>9</sup>, *трет.*-бутила<sup>10</sup>, кумола<sup>11</sup>.

Предполагалось, что молекулы гидроперекиси ассоциированы в димеры за счет водородных связей<sup>6,11</sup>, и распад их на радикалы при этом значительно облегчается. Действительно, ассоциация гидроперекисей была подтверждена физическими методами<sup>7,12</sup>, однако кинетическое доказательство предпочтительного участия в распаде по схеме (1) ассоциированной гидроперекиси было дано лишь недавно в работах Денисова<sup>10,13</sup>. Аналогичный эффект ускорения распада вызывает внутримолекулярная водородная связь в гидроперекисях ацилов<sup>1</sup>.

Распад гидроперекисей облегчается также в присутствии других веществ, способных ассоциировать с молекулами гидроперекисей за счет водородных связей, например, спиртов<sup>14</sup>, органических кислот<sup>15</sup> и др. Это явление подробно исследовано в работе<sup>16</sup> на примере реакции распада гидроперекиси *n*-декана в присутствии капроновой кислоты. Предполагается, что схема распада имеет вид (2):

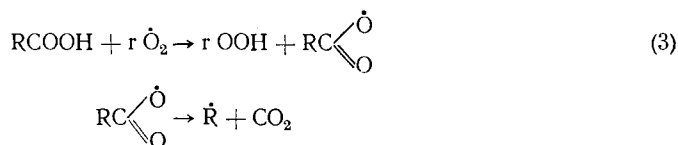


Было показано, что координационное число ассоциата *n*, т. е. число молекул кислоты в комплексе с гидроперекисью равно двум; были определены также константы равновесия *K* и константы распада комплекса на радикалы *k*, причем энергия активации распада гидроперекиси в ассоциате (16,1 ккал/моль) значительно меньше энергии активации распада гидроперекиси в отсутствие кислоты (23,8 ккал/моль). Все эти факты свидетельствуют об участии водородной связи в элементарных актах распада гидроперекисей на радикалы. Детальный анализ механизма распада с участием водородной связи с точки зрения тепловых эффектов и активационных барьеров элементарных реакций дан в работе Березина<sup>17</sup>.

В радикальных реакциях замещения (в частности, в наиболее изученных реакциях отрыва атома водорода) наличие ассоциатов реагирующих молекул между собой или с молекулами растворителя за счет водородных связей приводит к тому, что в реакции могут участвовать с различными скоростями как свободные частицы, так и их ассоциаты.

Кинетические доказательства такого дифференцированного участия даны в ряде работ.

Так, в работах Березина по окислительному декарбоксилированию каприновой кислоты<sup>17, 18</sup>, протекающему по схеме (3):

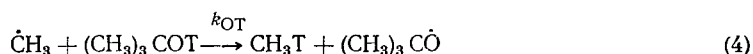


где  $r\dot{\text{O}}_2$  — перекисный радикал углеводорода  $r\text{H}$ , в среде которого идет декарбоксилирование. Убедительно показано, что в реакции (3) участвуют лишь мономерные, неассоциированные молекулы кислоты, тогда как димеры кислот, образующиеся за счет водородных связей, совершенно нереакционноспособны.

При исследовании реакции диэтилфосфита с три-*трет*-бутилфенокисильным радикалом<sup>19</sup> было показано, что эффективная константа скорости реакции в бензоле значительно увеличивается с уменьшением концентрации фосфита. Кинетический анализ этой зависимости показал, что свободный три-*трет*-бутилфеноксил реагирует с мономерной формой фосфита значительно быстрее, чем с ассоциированной, причем значение координационного числа в ассоциате равно двум. Таким образом, и в этом случае мономерные молекулы оказываются значительно активнее, чем молекулы, ассоциированные в димеры.

Наиболее ярко водородная связь проявляется в кинетике радикальных реакций с такими сильно ассоциированными молекулами как спирты и фенолы. Именно из анализа этих реакций в настоящее время удалось получить достаточно четкие представления о механизме и природе кинетического влияния водородных связей.

Березин<sup>17, 20</sup> показал, что константа скорости реакции метильного радикала с тритированным в гидроксиле *трет*-бутиловым спиртом по схеме (4):



сильно зависит от концентрации спирта в *n*-гептане: с увеличением концентрации спирта реакционная способность свободного метила по отношению к гидроксильной группе резко падает. Это согласуется с представлением о том, что с метильными радикалами реагируют лишь мономерные молекулы *трет*-бутанола. Детальный кинетический анализ позволил сделать заключение, что ассоциаты имеют, по-видимому, циклическое строение; удалось также определить термодинамические характеристики равновесия ассоциации. Следует отметить, что эта работа подтверждает сделанные ранее качественные наблюдения о нереакционности ассоциированных гидроксильных групп в спиртах<sup>21</sup>.

Таким же образом влияет ассоциация фенолов на реакционную способность их гидроксильных атомов водорода с метильными радикалами<sup>17</sup>, а также фенолов и аминов — с перекисными радикалами<sup>22</sup>. В работе<sup>23</sup> отмечено, что гидроксильный водород спиртов сравнительно инертен к отрыву его атомом водорода.

Исследование влияния среды на кинетику реакций нитрофенолов со стабильным радикалом три-*трет*-бутилфеноксидом, протекающих с отрывом гидроксильного водорода, было проведено в работах<sup>24, 25</sup>.

В случае *о*-нитрофенола константы скорости этой реакции и энергии активации совершенно не зависят от природы растворителя, в котором

протекает реакция (бензол, гексан, ацетон, метанол), однако для *m*-нитрофенола обнаруживается сильное влияние среды не только на константы скорости, но и на энергии активации (табл. 1). При этом наблюдается линейная зависимость между логарифмами предэкспонентов и значениями энергии активации, т. е. компенсационный эффект. Причиной компенсационного эффекта является, по-видимому, влияние среды,

ТАБЛИЦА 1

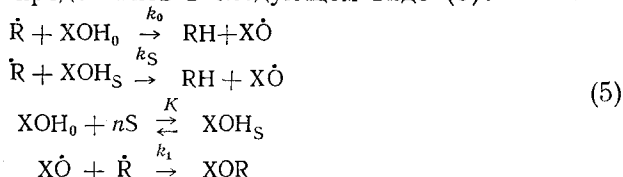
Предэкспоненциальные множители  $k_0$  и энергии активации  $E$  для реакции *m*-нитрофенола с три-*tert*-бутилфеноксилом

Растворитель	$k_0$ , см <sup>3</sup> /сек	$E$ , ккал/моль
Бензол	$8 \cdot 10^{-16}$	10,2
Ацетон	$5 \cdot 10^{-14}$	14,7
Метанол	$6 \cdot 10^{-13}$	17,3

которое имеет локализованный характер и определяется взаимодействием реакционного центра с растворителем. Диэлектрические свойства растворителя не влияют сколько-нибудь значительно на константы скорости реакции даже таких дипольных частиц как феноксильный радикал и фенол, как это следует из данных по *o*-нитрофенолу. Это, в частности, свидетельствует также о том, что реагирующий радикал не сольватирован (по-видимому, из-за стерических ограничений). Сравнение результатов для *o*- и *m*-нитрофенолов позволяет заключить, что гидроксильные водороды *o*-нитрофенола не образуют водородных связей с растворителем вследствие стерических препятствий, создаваемых нитрогруппой и из-за наличия сильной внутримолекулярной водородной связи.

При разбавлении ацетона или спирта инертными растворителями (гептан) ассоциаты *m*-нитрофенола разрушаются, что приводит к появлению более реакционных молекул мономерного фенола и соответствующему возрастанию эффективной константы скорости<sup>25</sup>.

В общем случае схему реакции радикала с молекулой, способной сольватироваться, можно представить в следующем виде (5):



Здесь  $\dot{R}$  — любой реагирующий радикал (например,  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , три-*tert*-бутилфеноксил, перекисный радикал),  $\text{XOH}_0$  и  $\text{XOH}_S$  — реагирующие молекулы фенола или спирта со свободной гидроксильной группой и, соответственно, с гидроксильной группой, сольватированной  $n$  молекулами растворителя. Эта схема предусматривает реакции радикала со свободной и сольватированной молекулами с соответствующими константами  $k_0$  и  $k_S$ , а также равновесие сольватации.

При условии, что  $k_1 \gg k_0$  и  $k_1 \gg k_S$ , анализ схемы (5) приводит к следующему выражению для скорости гибели радикалов  $\dot{R}$ :

$$-\frac{d[\dot{R}]}{dt} = 2 \frac{k_0 + k_S K [\text{S}]^n}{1 + K [\text{S}]^n} [\dot{R}] [\text{XOH}]_Z$$

где  $[\text{XOH}]_Z$  означает суммарную концентрацию реагирующих молекул фенола или спирта, а  $[\text{S}]$  — концентрацию сольватирующих молекул растворителя. Эффективная константа скорости равна выражению (I):

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_0 + k_S K [\text{S}]^n}{1 + K [\text{S}]^n} \quad (I)$$

и зависит от концентрации  $[\text{S}]$ .

В работе<sup>25</sup> зависимость (I) была проанализирована на примере реакции три-*т*-рет.-бутилфеноксила с *m*-нитрофенолом в смесях ацетона или спирта как сольватирующих растворителей с инертным растворителем (гептан). При малых разбавлениях гептаном, т. е. при условии, что  $K[S]^n \gg 1$ , уравнение (I) может быть преобразовано к следующему виду (II):

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_0}{K[S]^n} + k_s \quad (\text{II})$$

Дифференцирование выражения (II) по концентрации [S] приводит при последующем логарифмировании к уравнению (III):

$$\lg \left| \frac{dk_{\text{эф}}}{d[S]} \right| = \lg \frac{k_0 n}{K} - (n+1) \lg [S] \quad (\text{III})$$

Исходя из уравнений (II) и (III), по экспериментальной зависимости эффективной константы  $k_{\text{эф}}$  от концентрации сольватирующего растворителя [S] можно определить значение координационного числа  $n$ , а также вычислить величины  $k_0/K$  и  $k_s$ .

На рис. 1 показана зависимость  $k_{\text{эф}}$  от концентрации ацетона в смесях его с гептаном, а также логарифмическая анаморфоза этой зависимости, которая хорошо удовлетворяет уравнению (III). Из наклона прямой 2 получено  $n=1$  и отрезок, который прямая отсекает на оси ординат, приводит к значению  $k_0/K = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ . Затем из уравнения (II) следует  $k_s = 1 \cdot 10^{-26} \text{ см}^3/\text{сек}$  (при  $22^\circ$ ). Для реакции в метаноле координационное число  $n$  также равно единице.

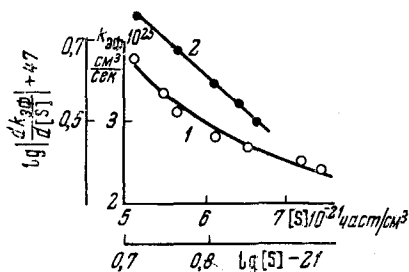


Рис. 1. Зависимость  $k_{\text{эф}}$  от концентрации ацетона в смесях его с гептаном (кривая 1) и ее логарифмическая анаморфоза (прямая 2) [по уравнению (III)] для реакции *m*-нитрофенола с три-*т*-рет.-бутилфеноксилом<sup>25</sup>

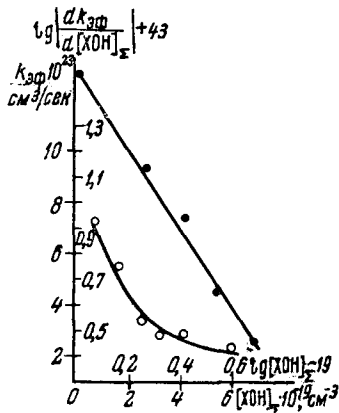


Рис. 2. Зависимость  $k_{\text{эф}}$  от концентрации *m*-нитрофенола и ее логарифмическая анаморфоза [по уравнению (IV)] для реакции *m*-нитрофенола с три-*т*-рет.-бутилфеноксилом<sup>25</sup>

Если ассоциация реагирующей молекулы осуществляется не молекулами среды, а другими такими же молекулами, то в этом случае реакцию можно также описать схемой, подобной схеме (5), и, проанализировав ее, получить уравнение (IV):

$$\lg \left| \frac{dk_{\text{эф}}}{d[\text{XOH}]_2} \right| = A + \left( \frac{1}{n} - 2 \right) \lg [\text{XOH}]_2 \quad (\text{IV})$$

где  $A$  — постоянная величина. В соответствии с уравнением (IV) из данных, которые приведены на рис. 2, следует, что для самоассоциации  $m$ -нитрофенола координационное число  $n=2$ <sup>25</sup>.

Нужно отметить, что координационное число сольватного комплекса в термодинамическом смысле означает число сольватирующих молекул, входящих в такой комплекс. Координационное число  $n$ , входящее в кинетические уравнения, имеет свой кинетический смысл, не совпадающий с термодинамическим понятием. Оно означает число реакционноспособных молекул или групп, освобождающихся или закрывающихся в элементарном акте равновесия распада и образования водородной связи. Поэтому в кинетических уравнениях нельзя пользоваться координационными числами, полученными физическими методами, хотя в некоторых частных случаях координационные числа — кинетические и термодинамические — могут совпадать по абсолютным значениям.

Как уже отмечалось, в ассоциатах  $m$ -нитрофенола с молекулами растворителя значение кинетического координационного числа равно единице. Это означает, что для кинетики оказывается существенной лишь ассоциация одной молекулой растворителя; дальнейшая ассоциация, дальнейший рост сольватной оболочки не имеют существенного значения. В случае же самоассоциации  $m$ -нитрофенола<sup>25</sup> или диэтилфосфита<sup>19</sup> кинетическое координационное число равно двум, т. е. в акте комплексообразования участвуют два реакционных центра. Таким образом, реакции радикалов с сольватированными молекулами не являются элементарными, а представляют собой совокупность по меньшей мере трех элементарных актов: реакция радикала со свободной несольватированной молекулой, реакция с сольватом и равновесие сольватации. При этом эффективные константы скорости, естественно, зависят от концентрации реагирующих молекул (самоассоциация) или разбавления инертным растворителем (сольватация растворителем). Такие зависимости указывают на наличие специфических взаимодействий между реагентами и молекулами среды, и их часто можно использовать для выяснения детального механизма.

Для кинетики весьма существенным оказывается тот факт, что сольватированный за счет водородной связи реакционный центр оказывается либо совершенно нереакционным<sup>18-20</sup>, либо, строго говоря, настолько мало реакционным, что  $k_s \ll k_0$ <sup>25</sup>.

Одна из причин этого состоит, вероятно, в пространственном экранировании реакционной группы в сольвате. Однако одного этого предположения, по-видимому, недостаточно, поскольку протяженность водородного мостика достаточно велика и часто не может препятствовать реакции только вследствие пространственных затруднений. Ясно, например, что в случае реакций атома водорода нереакционность ассоциированных гидроксильных групп<sup>23</sup> не может быть полностью объяснена только в рамках стерических эффектов. Другая причина заключается, по-видимому, в том, что при образовании водородной связи в комплексе типа  $A \cdots H \cdots B$  происходит частичный перенос заряда с донора  $B$  на молекулу акцептора<sup>26</sup> и увеличение полярности реагирующей связи  $A \cdots H$ . Об этом свидетельствует увеличение интенсивности валентных колебаний  $A \cdots H$  связи в ИК спектрах, а также дипольные моменты комплексов и диэлектрические свойства веществ с водородными связями<sup>26-29</sup>. О существенном вкладе структуры в переносом заряда  $A \cdots H \cdots B^+$  в комплексе с водородной связью свидетельствует также линейная зависимость между смещением частот валентных и деформационных колебаний в водородном мостике<sup>30</sup> и экспериментальные резуль-

таты по химическим сдвигам ЯМР на ядре  $N^{14}$  пиридина, участвующем в водородной связи с метанолом<sup>31</sup>.

Более того, имеются основания полагать, что атом водорода в комплексе  $A-H\cdots B$  заряжен положительно по сравнению с обычным атомом водорода, не связанным водородной связью, причем дефицит электронной плотности составляет 15–20%. Об этом свидетельствуют электронографические данные<sup>32</sup>, а также расчет химических сдвигов ЯМР (в одноэлектронном приближении)<sup>33</sup>. Правда, вопрос о степени ионности атома водорода остается в настоящее время открытым<sup>26</sup>, однако с точки зрения кинетики поляризация связи  $A-H$  в комплексе  $A-H\cdots B$  является, по-видимому, основной причиной, резко снижающей ее реакционную способность.

Следует отметить, что водородная связь проявляется не только в кинетике радикальных реакций замещения, но и присоединения по двойной связи. Так, орто-замещенные  $N$ -фенилметакриламида, в молекулах которых не обнаруживается межмолекулярного взаимодействия посредством водородных связей, полимеризуются значительно быстрее своих мета- и пара-изомеров, молекулы которых ассоциированы<sup>34</sup>.

До сих пор рассматривалась ассоциация реагирующих молекул.

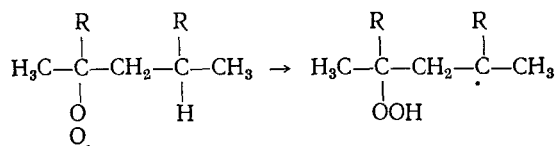
Рассмотрим теперь влияние ассоциации радикалов на скорость и механизм радикальных реакций.

Здесь возможны два случая: во-первых, когда радикал образует водородные связи с теми молекулами, с которыми он не вступает в реакцию и, во-вторых, когда водородная связь радикала предшествует активированному комплексу, т. е. радикал сольватируется той же самой молекулой или группой, с которой он реагирует. Как будет показано дальше, обе эти возможности принципиально различаются по своим кинетическим проявлениям.

При изучении распада перекиси ацетила<sup>35</sup> было показано, что ацетильные радикалы более устойчивы в уксусной и пропионовой кислотах, чем в алифатических растворителях. Этот эффект стабилизации распада ацетил-радикала авторы<sup>35</sup> отнесли за счет водородной связи радикала с молекулой кислоты.

Тормозящее влияние добавок воды на скорость окисления циклогексана было обнаружено Денисовым<sup>36</sup>, который показал, что это явление связано главным образом с уменьшением константы продолжения цепи. Такое понижение активности перекисного радикала автор считает<sup>36</sup> следствием сольватации радикала молекулами воды. Предлагаемая им кинетическая схема, согласно которой в реакции продолжения цепи участвуют с различными константами скорости несольватированные и сольватированные радикалы, хорошо удовлетворяет экспериментальным данным. Следует отметить, что в этой работе Денисов впервые четко сформулировал идею о вполне естественной возможности участия радикалов в образовании водородной связи и о кинетических следствиях такого участия. Дальнейшие работы полностью подтвердили эти представления.

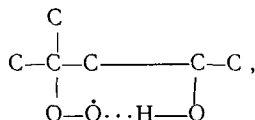
Так, Раст и Юнгман, изучая окисление 2,4-диметилпентана и 2,4-диметоксипентана<sup>37</sup>, показали, что в этих углеводородах окисление весьма интенсивно протекает путем внутримолекулярной атаки перекисным радикалом третичной  $C-H$ -связи в  $\gamma$ -положении:



где R — метил или метоксил. Однако, если один из метилов или метоксилов (или оба) заменить на гидроксильные группы, то способность таких углеводов к внутримолекулярной атаке перекисным радикалом почти полностью исчезает. Приведенная ниже схема хорошо иллюстрирует это положение.

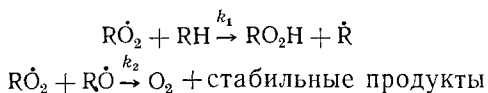
Углеводород	Доля продуктов внутримолекулярной атаки, %
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \quad \text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	95
$\begin{array}{c} \text{C} \quad \quad \text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	<1
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	60—70
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \quad \text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	<7,5
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	<1

Отсутствие внутримолекулярной атаки (6) в гидроксилсодержащих молекулах однозначно связано с тем, что перекисный радикал образует внутримолекулярную водородную связь следующего типа:



которая снижает его реакционную способность по отношению к внутримолекулярной атаке связи C—H и приводит даже к изменению направления атаки, т. е. к изменению механизма окисления.

В ряде работ по окислению углеводов измеряли отношения констант  $k_1/\sqrt{k_2}$  реакций перекисных радикалов:



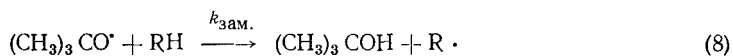
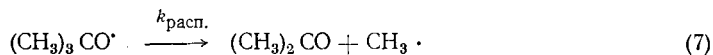
в различных растворителях. Было обнаружено, что в растворителях, способных сольватировать радикал  $\text{RO}_2$  водородными связями, отношение  $k_1/\sqrt{k_2}$  значительно меньше, чем в инертных растворителях. Это наблюдали Ховард и Ингольд при окислении тетралина и кумола в уксусной кислоте и *трет*-бутаноле<sup>38</sup>, Хендри и Рассел при окислении олефиновых и арилалкильных углеводов в этаноле и уксусной кислоте<sup>39</sup>, а также Денисов при окислении изопропанола в метаноле и воде<sup>40</sup>. Эти явления могут быть объяснены в рамках представлений о понижении реакционной способности радикала  $\text{RO}_2$  при его сольватации.

Наиболее четкие доказательства сольватации перекисного радикала были получены в работах Заикова и других<sup>41</sup>, в которых были измерены не только значения отношений  $k_1/\sqrt{k_2}$ , но и сами константы  $k_1$  и  $k_2$ .



Было показано, что сольватация перекисного радикала (при окислении метилэтилкетона в водных растворах) снижает его реакционную способность как в реакции продолжения цепей, так и в реакции диспропорционирования; сольват значительно менее реакционноспособен, чем свободный радикал, а координационное число сольвата равно единице. Из кинетических данных была определена также теплота сольватации радикала  $\text{RO}_2$ .

В ряде работ Уоллинг и сотрудники<sup>42-44</sup> изучали конкуренцию двух реакций *трет*-бутоксильного радикала — реакций распада (7) и замещения (8):



и влияние растворителей на количественное соотношение продуктов этих реакций. Было показано, что в таком сольватирующем растворителе как уксусная кислота разность энергий активации реакций (7) и (8), равная ( $E_{\text{расп.}} - E_{\text{зам.}}$ ), резко снижается по сравнению с той же величиной в газовой фазе или в инертных растворителях. Авторы объясняют этот эффект влиянием растворителей (и в частности, водородных связей) на активированный комплекс реакции (7), которая, по их мнению, при этом облегчается, то есть энергия активации  $E_{\text{расп.}}$ , а значит и разность ( $E_{\text{расп.}} - E_{\text{зам.}}$ ) уменьшается. Однако, учитывая цитированную выше работу Леви и Шварца<sup>35</sup> по стабилизации ацетильного радикала водородной связью, трудно полагать, что в данном случае водородная связь будет облегчать распад радикала  $(\text{CH}_3)_3\text{CO} \cdot$ . Вероятнее считать, что водородная связь *трет*-бутоксила затрудняет протекание реакции замещения (8), что приводит к увеличению  $E_{\text{зам.}}$  и к наблюдаемому экспериментально уменьшению разности ( $E_{\text{расп.}} - E_{\text{зам.}}$ ). Такая трактовка хорошо объясняет полученные авторами<sup>42-44</sup> результаты и не противоречит представлениям, развитым Денисовым<sup>36</sup> и подтвержденным в ряде других работ.

Следует заметить, что кинетические эффекты, связанные с локализованными специфическими взаимодействиями реагирующих молекул и радикалов с молекулами растворителя, следует, по-видимому, относить в основном не к активированному комплексу, а к исходному состоянию, поскольку время жизни активированного комплекса много меньше характеристических времен таких специфических взаимодействий. Естественно, что это замечание не относится к таким универсальным взаимодействиям, как диполь-дипольное, проявляющееся в зависимости скорости реакций от диэлектрической постоянной среды. Примером могут служить детальные работы Заикова, Майзуса, Эмануэля по влиянию среды на скорость окисления углеводов, спиртов и кетонов<sup>45, 46</sup>, а также работа Хендри и Рассела<sup>39</sup> по окислению олефиновых и арилалкильных углеводов в различных растворителях.

Таким образом, во всех случаях, когда радикал образует водородные связи с теми молекулами, с которыми он не вступает в реакцию, это приводит к снижению его реакционной способности в основной реакции; при этом реакция протекает как совокупность элементарных актов замещения цепи (с участием несольватированного радикала и сольвата) и равновесий сольватации радикалов.

Однако, если водородная связь радикала образуется с той молекулой, с которой радикал далее реагирует, то такая ассоциация в значительной степени облегчает протекание реакции. Эффекты такого типа

наблюдали Шварц и Смид<sup>47</sup> при распаде перекисей пропионила и бензоила в уксусной и трифторуксусной кислотах. Этильные радикалы, получающиеся при распаде радикала  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\cdot$ , реагировали с кислотами по связи С—Н или С—F. При распаде перекиси бензоила образующиеся радикалы  $\text{PhC}(\text{O})\cdot$  относительно устойчивы к распаду и реагируют с кислотами по связи О—Н, что приводит к образованию радикалов  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\cdot$  и  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\cdot$ , которые далее легко распадаются.

Конечными газообразными продуктами были соответственно метан и трифторметан. Между тем энергетически реакция бензоил-радикала по связи О—Н в кислоте гораздо менее выгодна, чем реакция по связи С—Н. Такое anomальное поведение бензоил-радикала связано с особенностями его строения, а именно со способностью образовывать водородную связь с гидроксильным водородом. Такая связь предшествует активированному комплексу и облегчает реакцию.

Аналогичные эффекты наблюдал Березин с сотрудниками при изучении окислительного декарбоксилирования кислот<sup>17, 18</sup>. В этих исследованиях скорость реакции перекисных радикалов по связи О—Н в кислотах оказалась в 13 раз выше, чем скорость реакции их по связям С—Н, хотя энергетически первая реакция менее выгодна (почти на 12 ккал) и, следовательно, должна протекать почти в 50 раз медленнее второй. И в данном случае такое необычное поведение перекисного радикала обусловлено, по-видимому, участием водородной связи.

Хотя число работ по кинетическому проявлению водородных связей с радикалами весьма невелико, сам факт участия радикалов в образовании такой связи не вызывает сомнений. Доказательством его служат многочисленные работы по исследованию спектров ЭПР радикалов в различных растворителях. Было показано, что времена релаксации и сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР радикалов значительно зависят от природы среды, в которой находятся радикалы<sup>48-52</sup>. Этот эффект, естественно, обусловлен лишь свойствами среды и рассматривается в ряде работ как эффект сольватации<sup>52, 54</sup>. Сольватация изменяет свойства неспаренного электрона, его состояние, распределение его спиновой плотности, а значит и реакционную способность радикала.

Простая модель сольватации радикалов была предложена в работе<sup>53</sup>. Предполагалось, что изменения в расщеплениях в спектре вызываются только перераспределением  $\pi$ -электронной спиновой плотности неспаренного электрона, а последняя подвергается влиянию лиганда, сольватирующего радикал и меняющего электроотрицательность атома, к которому он присоединен. Расчет методом молекулярных орбит с учетом соответствующих изменений кулоновских интегралов дал правильный знак и величину наблюдаемых эффектов.

Анализ спектров ЭПР стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидинокси азота<sup>55</sup> показал, что в сольватирующих растворителях (спирт, вода, глицерин) спиновая плотность неспаренного  $\pi$ -электрона на атоме азота в фрагменте  $\text{>N—O}$  увеличивается на 3—4% по сравнению с инертными растворителями.

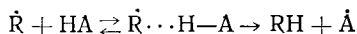
Подробное исследование водородных связей с участием неспаренного электрона было проведено в работах<sup>56, 57</sup> на примере алифатических азотокисных радикалов. Было показано, что изменения в спектрах ЭПР не связаны с диэлектрическими свойствами среды как целого, а обуслов-

лены, главным образом, водородными связями. При этом увеличивается константа изотропного расщепления на азоте за счет увеличения спиновой плотности и, возможно, изменения гибридизации связей, приводящей к увеличению доли  $s$ -состояния в волновой функции неспаренного электрона. Одновременно уменьшается  $g$ -фактор, причем это изменение довольно хорошо коррелирует со сдвигом  $n - \pi^*$ -полосы поглощения радикала в коротковолновую область<sup>58</sup>. Таким образом, участие неспаренного электрона в водородной связи существенным образом изменяет его электронное состояние.

В этих же работах<sup>56, 57</sup> была изучена динамика равновесия сольватации радикалов по схеме:  $R_0 + nS \xrightleftharpoons{K} R_S$ , где  $R_0$  и  $R_S$  соответственно «свободный» и сольватированный молекулами растворителя  $S$  радикалы. Частота образования и распада водородной связи оказалась много большей, чем разность в константах изотропного сверхтонкого взаимодействия для свободного и сольватированного радикалов, т. е. характеристическое время установления равновесия  $\ll 2 \cdot 10^{-7}$  сек. Значение координационного числа  $n$  для воды равно единице, а энергии водородных связей с участием неспаренного электрона в азотокислых радикалах составляют в среднем  $4 \pm 2$  ккал/моль и не слишком отличаются от энергий обычных водородных связей. Это означает, по-видимому, что хотя состояние неспаренного электрона в водородной связи и меняется, главный вклад в энергию связи создается донорно-акцепторным взаимодействием всех остальных электронов.

Были изучены также водородные связи с участием других радикалов, в том числе и внутрирадикальные<sup>57</sup>. Ни в одном из этих случаев не удавалось получить сверхтонкое расщепление на атоме водорода, участвующем в водородной связи, из-за малого характеристического времени равновесия сольватации. Однако в случае прочных водородных связей, как например, в анион-радикалах нафтазарина и квинизарина<sup>59</sup> такое расщепление, по-видимому, удалось получить. В пользу этого свидетельствуют также данные по скалярной парамагнитной релаксации в ЯМР<sup>60, 61</sup>, связанной с появлением неспаренного электрона на атоме водорода в водородном мостике, причем константы сверхтонкого взаимодействия на этом атоме водорода составляют величины порядка  $10^4 - 10^6$  сек<sup>-1</sup>. Интересно, что парамагнитная молекула кислорода (основное состояние триплетное) также сольватирована молекулами растворителя<sup>62</sup>.

С кинетической точки зрения участие радикала в водородной связи с молекулой, с которой радикал далее реагирует, может приводить к двум эффектам. Во-первых, при образовании такого комплекса может увеличиваться энтропия активации реакции, поскольку исходным состоянием становится комплекс, распадающийся далее мономолекулярно:



Другой эффект может заключаться в том, что участие неспаренного электрона в водородной связи приводит к электронному возмущению реагирующей связи  $A-H$  в комплексе  $\dot{R} \cdots H-A$ . Поскольку неспаренный электрон делокализован на молекулу  $A-H$ , такой комплекс в целом можно рассматривать как радикал; возможно, что в комплексе существенную роль играют обменные или магнитные взаимодействия. Идея таких взаимодействий была высказана Мак-Коннелом для объяснения парамагнитного катализа реакций полимеризации и *цис-транс*-изомеризации<sup>63</sup>. Берлин и Блюменфельд развили эту идею для объяснения эффектов «локальной активации»<sup>64</sup>. По-видимому, эти представ-

ления можно использовать также в радикальных реакциях. В этом случае реакционная способность различных радикалов и молекул может быть объяснена в терминах обменных взаимодействий в активированном комплексе, плотности спина и заряда на реакционном центре радикала и т. д. По крайней мере кинетическое проявление водородных связей радикалов с реагирующими молекулами удастся хорошо объяснить в рамках этих представлений.

### 3. $\pi$ -Комплексы в радикальных реакциях

Помимо влияния водородных связей, другой характерной особенностью жидкофазных радикальных реакций является влияние ароматичности среды. Оно было обнаружено во многих работах и обычно приписывается  $\pi$ -комплексобразованию молекул и радикалов.

Согласно классификации Малликена<sup>65</sup>,  $\pi$ -комплексы являются одним из видов донорно-акцепторных комплексов, когда в качестве доноров и акцепторов выступают молекулы с подвижными  $\pi$ -электронными облаками (их называют также комплексами с переносом заряда — КПЗ). Основное взаимодействие в таких комплексах осуществляется между заполненными электронными орбитами донора и вакантными орбитами акцептора.

В настоящее время  $\pi$ -комплексы достаточно хорошо изучены физическими методами. Электронные переходы между заполненными орбитами донора и пустыми орбитами акцептора в комплексе приводят к появлению новых полос поглощения в ультрафиолетовой и видимой области, поэтому спектрофотометрию наиболее широко применяют для изучения строения и свойств таких комплексов. Хорошо изучены не только молекулярные комплексы, но и комплексы с участием атомов<sup>66–68</sup> и радикалов<sup>69–71</sup>.

Образование  $\pi$ -комплексов, приводящее к частичному переносу заряда внутри комплекса, должно изменять электронное строение частиц и их реакционную способность. Особенно четко этот эффект должен проявляться в кинетике жидкофазных реакций в силу особенностей жидкого состояния.

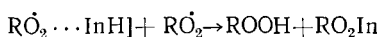
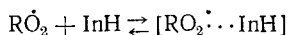
Число работ, посвященных кинетическому проявлению  $\pi$ -комплексов, весьма немногочисленно. В первую очередь будет рассмотрено  $\pi$ -комплексобразование молекул, участвующих в реакции.

Сильное влияние ароматичности среды на распад фенилазотрифенилметана было обнаружено Альдером и Леффлером<sup>72</sup>. В этой работе с высокой степенью точности были определены значения энтальпии и энтропии активации в различных растворителях и показано, что между ними существует линейная зависимость, т. е. имеет место компенсационный эффект. Ароматическим растворителям соответствуют большие значения энтальпии активации и большие энтропии, причем повышение энтальпии при переходе от циклогексана к ароматическим растворителям примерно отвечает теплотам сольватации молекул. Это позволяет предположить, что процесс активации распада требует предварительной десольватации. В пользу такой гипотезы свидетельствует найденный авторами<sup>72</sup> параллелизм в изменении энтропий активации и энтропий плавления растворителей. Действительно, если рассматривать разрушение  $\pi$ -комплексов (десольватацию) как плавление сольватной оболочки, то такая симбатность становится вполне понятной. Таким образом, распад молекул фенилазотрифенилметана на радикалы протекает, по-видимому, как последовательность актов десольватации и распада, однако не исключено участие в распаде и сольватов.

Подобное влияние ароматичности среды наблюдалось также при распаде симметричного дифенилазозтана и *бис*-азометилпропионитрила<sup>73</sup>. Однако для распада гексафенилэтана Циглер не наблюдал таких эффектов. Это, по-видимому, связано со стерическими ограничениями и неспособностью фенильных колец гексафенилэтана образовывать  $\pi$ -комплексы.

Остановимся теперь на  $\pi$ -комплекссообразовании атомов и радикалов. Способность их участвовать в  $\pi$ -комплексе с каким-либо донором определяется их электрофильностью (сродством к электрону) (см. табл. 2).

Давно и весьма широко в литературе обсуждается вопрос о  $\pi$ -комплексах с участием радикала  $\text{RO}_2$ , обладающего достаточно большим сродством к электрону. Начало этому обсуждению было положено в работе Бузера и Хаммонда<sup>74</sup>, которые предложили механизм ингибирования реакции окисления с участием  $\pi$ -комплекса перекисного радикала:



Эта схема получила дальнейшее подтверждение в работах Томаса<sup>75</sup> и Денисова<sup>13</sup>. Денисов детально проанализировал условия, когда такой механизм должен проявляться кинетически и показал границы его действия.

Однако в работах Заикова и других<sup>45</sup>, Ингольда<sup>76</sup> и Рассела<sup>39</sup> было найдено, что зависимость скорости окисления от диэлектрической постоянной среды хорошо подчиняется соотношению Кирквуда — Онзагера и никаких аномалий для скорости окисления в ароматических средах не было обнаружено. Весьма противоречива также работа Томаса<sup>77</sup>, из которой делается вывод о существовании комплекса радикала  $\text{RO}_2$  с триалкиламинами. Прямые опыты по обнаружению методом ЭПР  $\pi$ -комплексов кумилперокси-радикалов с таким сильным донором как молекула пиридина не дали положительных результатов: равновесие  $\pi$ -комплексобразования сильно смещено в сторону свободного радикала<sup>78</sup>, тогда как даже для молекулы иода (сродство к электрону лишь 54,6 ккал/моль) комплексы с пиридином весьма прочны.

Физически весьма трудно предположить, что в комплексе  $[\text{RO}_2 \cdots \text{InH}]$  взаимодействие осуществляется только как  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие, а не через водородную связь. Правда, можно было бы согласиться с существованием  $\pi$ -комплекса, если принять, что водородная связь перекисного радикала с молекулой ингибитора  $\text{InH}$  достаточно слаба, однако к этому пока нет серьезных оснований; скорее наоборот, такие связи должны быть прочными<sup>36, 37</sup>. Таким образом, в настоящее время довольно трудно сделать однозначный вывод о существовании  $\pi$ -комплексов  $\text{RO}_2$  с ароматическими молекулами.

Следует отметить, что все реакции присоединения атомов и радикалов к ароматическим системам с образованием  $\sigma$ -комплексов протекают, конечно, через промежуточные  $\pi$ -комплексы. Так, по-видимому, происходят реакции «прилипания» атомов Н и радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  к ароматическим молекулам<sup>79</sup>, реакции фенилирования<sup>80</sup>, гидроксирования<sup>81</sup> и реакции

ТАБЛИЦА 2

Электронное сродство некоторых радикалов (ккал/моль)

Радикал	Сродство к электрону	Радикал	Сродство к электрону
$\dot{\text{C}}\text{l}$	88,2	$\dot{\text{O}}\text{H}$	50
$\dot{\text{F}}$	83,5	$\dot{\text{C}}\text{Rh}_3$	48
$\dot{\text{Br}}$	81,6	$\text{Ph}\dot{\text{O}}$	27
$\dot{\text{I}}$	74,6	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	25
$\text{HO}_2$	70		

перекисных радикалов<sup>82</sup>. Однако обнаружить промежуточные  $\pi$ -комплексы как кинетически независимые частицы не всегда удается; это определяется главным образом конкуренцией реакций распада  $\pi$ -комплекса и его превращения в  $\sigma$ -комплекс.

Наиболее подробно изучено  $\pi$ -комплексобразование атома хлора в реакциях цепного фотохлорирования углеводородов в исследовании, проведенном Расселом<sup>83-85</sup>. При хлорировании 2,3-диметилбутана, изобутана и других разветвленных углеводородов атом хлора атакует третичную связь С—Н лишь в 4 раза легче, чем первичную. В присутствии ароматических растворителей это отношение скоростей увеличивается до 50—300, т. е. обнаруживается огромная селективность в реакциях атомарного хлора. При этом диэлектрические свойства среды почти несущественны, а ряд селективности (по растворителям) хорошо коррелирует с рядом основности этих растворителей. Такое поведение атомов нельзя отнести за счет реакций «горячих» атомов и их «охлаждения» в ароматических растворителях, так как цепи хлорирования достаточно длинные, и константы скорости в газовой и жидкой фазах почти не отличаются. Наиболее естественным следует считать предположение об образовании  $\pi$ -комплекса атома  $\dot{\text{Cl}}$  с ароматической молекулой, который гораздо менее реакционен и потому более селективен, чем свободный атом. Аналогичные эффекты наблюдал Рассел при фотохлорировании арилалкильных углеводородов<sup>86</sup>.

Для объяснения кинетических закономерностей фотохлорирования Расселом была предложена схема, включающая реакции свободного атома  $\dot{\text{Cl}}$  и его  $\pi$ -комплексов с координационными числами  $x$ , равными единице и двум, а также равновесия  $\pi$ -комплексобразования атомов  $\dot{\text{Cl}}$  с одной и двумя ароматическими молекулами. Такая схема недостаточно хорошо описывает экспериментальные данные<sup>85</sup>. Кроме того, оказывается, что теплота образования комплекса с  $x=2$  оказывается почти в 4 раза больше, чем в случае комплекса с  $x=1$ , что физически маловероятно. Однако, несмотря на неудовлетворительный кинетический анализ, сам факт образования  $\pi$ -комплекса и его высокая селективность не вызывают сомнений.

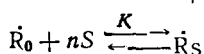
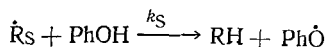
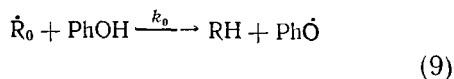
Сильное влияние ароматичности среды на реакции отрыва атома водорода метильным радикалом от толуола и циклогексана было найденс в работе Березина с сотрудниками<sup>87</sup>. С увеличением содержания бензола или толуола в смеси с циклогексаном отношение констант отрыва атома водорода от ароматической молекулы и от циклогексана резко падает. Этот эффект на первый взгляд качественно воспроизводит результаты Рассела, однако трактовать его гораздо труднее, поскольку изучалось отношение констант, каждая из которых может по-разному зависеть от ароматичности среды.

Нереакционностью  $\pi$ -комплексов трет.-бутоксильного радикала в реакциях отрыва атома водорода можно, по-видимому, объяснить пониженные отношения  $k_{\text{зам.}}/k_{\text{расп.}}$  [см. уравнения (7) и (8)] в ароматических растворителях<sup>88-91</sup>.

Кинетические результаты по влиянию ароматических молекул на скорость рекомбинации атомов иода в газовой фазе были рассмотрены Портером и Смайсом<sup>92</sup> в терминах комплексов с переносом заряда между атомами иода и ароматическими молекулами; энергии таких комплексов составляют 1,7—2,4 ккал/моль. В жидкой фазе образование  $\pi$ -комплексов атомов иода с гексаметилбензолом в четыреххлористом углероде было доказано спектрофотометрически и кинетически в работе<sup>93</sup>; константа равновесия  $\pi$ -комплексобразования при комнатной температуре составляет 2,7 л/моль.

Подробное исследование  $\pi$ -комплексов стабильных ароматических азотокисных радикалов и их кинетического проявления в реакции отрыва атома водорода 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, неспособного сольватироваться, было проведено в работе<sup>94</sup>. В первую очередь было показано, что константы скорости реакции дифенилазотокисного радикала с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом намного меньше в бензоле и этилбензоле, чем в гептане, причем энергии активации и предэкспоненты увеличиваются в ароматических растворителях. Аналогичные закономерности наблюдались также для замещенных дифенилазотокисных радикалов.

Кинетическую схему взаимодействия свободных азотокисных радикалов  $R_0$  и их  $\pi$ -комплексов  $R_s$  с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом PhOH в общем виде можно представить следующим образом:



Здесь  $n$  — координационное число  $\pi$ -комплекса, показывающее, сколько молекул растворителя  $S$  должно сольватировать радикал, чтобы существенно изменить его реакционную способность. Схема предусматривает реакции свободного радикала и  $\pi$ -комплекса, а также равновесие  $\pi$ -комплексобразования. Анализ схемы (9) приводит к выражению (I) для эффективной константы  $k_{\text{эф}}$  скорости гибели радикалов. Для экспериментального исследования зависимости  $k_{\text{эф}}$  от  $[S]$  была изучена скорость гибели радикалов в смесях растворителей, а именно в бензоле, разбавленном гептаном<sup>94</sup>. Кинетический анализ здесь подобен анализу, проведенному для случая водородных связей (стр. 479).

На рис. 3 показана зависимость  $k_{\text{эф}}$  от  $[S]$  и ее анаморфоза по уравнению, подобному уравнению (III) для реакции дианизилазотокиси с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом при 60°; значение  $n$ , полученное из наклона прямой, равно единице. Подобные зависимости были получены для разных температур. Константа равновесия  $\pi$ -комплексобразования дианизилазотокиси с бензолом имеет вид (10):

$$K = 3,3 \cdot 10^{-26} \exp(6400 \pm 2000/RT) \text{ см}^{-3} \quad (10)$$

Численные значения  $K$ , полученные кинетическим методом, хорошо согласуются с величинами  $K$ , полученными спектрофотометрически<sup>95</sup>; энергия связи в  $\pi$ -комплексе, определенная кинетически, совпадает с энергией связи, найденной независимо от термодинамических данных<sup>96</sup>. Это подтверждает справедливость кинетической схемы (9).

Весьма существенно, что значения  $k_s$  оказываются на порядок меньшими, чем  $k_0$ , т. е.  $\pi$ -комплекс гораздо менее реакционноспособен, чем свободный радикал; причем для кинетики существенна ассоциация радикала лишь с одной молекулой растворителя ( $n=1$ ). Дальнейшая ассоциация, дальнейший рост сольватной оболочки не имеют значения, по-

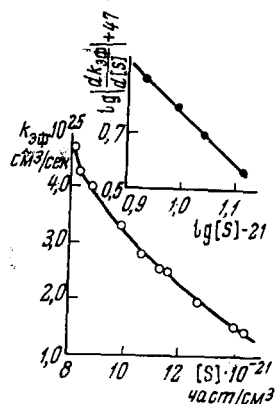


Рис. 3. Зависимость  $k_{\text{эф}}$  от концентрации бензола в гептане и ее логарифмическая анаморфоза [по уравнению (III)] для реакции дианизилазотокиси с ди-*трет*-бутилфенолом<sup>94</sup>

скольку, по-видимому, наиболее сильные возмущения в электронном строении радикала вызывает первая сольватирующая молекула.

В работе<sup>97</sup> были изучены реакции отрыва атома водорода от этилбензола некоторыми стабильными азотокисными радикалами. Для реакции дианизилазотокси с этилбензолом константа скорости при разбавлении этилбензола *n*-деканом возрастает. Это означает, что  $\pi$ -комплекс радикала с этилбензолом мало активен, а реакция внутри комплекса не происходит. Последнее подтверждает такой же вывод, сделанный Расселом относительно атома Cl в  $\pi$ -комплексе<sup>83</sup>.

Низкая реакционная способность  $\pi$ -комплекса не является общей закономерностью. В работе<sup>94</sup> было показано, что  $\pi$ -комплексы дианизилазотокси с пиридином и его замещенными обладают высокой реакционной способностью и реагируют с меньшей энергией активации, чем свободный радикал. Этот эффект не связан с влиянием диэлектрической постоянной среды, так как в дихлорэтано, имеющем диэлектрическую постоянную  $\epsilon$ , близкую к  $\epsilon$  пиридина, константы скорости и энергии активации почти не отличаются от констант и энергии активации в гептане. Таким образом,  $\pi$ -комплекс может, по-видимому, обладать различной реакционной способностью в зависимости от того, выступает ли радикал в комплексе как донор или как акцептор.

Вопрос о том, происходит ли в  $\pi$ -комплексе радикала перенос неспаренного электрона, или затрагиваются и другие, более низколежащие электроны, представляет особый интерес. Прямые измерения методом ЯМР константы сверхтонкого расщепления, вызванного делокализацией неспаренного электрона на сольватирующий радикал молекулы среды, показали, что если такая делокализация и имеет место, то она весьма мала<sup>99</sup>. Исследования динамической ядерной поляризации на ряде радикалов в ароматических растворителях также показывают, что степень делокализации неспаренного электрона на лиганд в  $\pi$ -комплексе весьма незначительна<sup>100-102</sup>. По-видимому, имеет место лишь слабый перенос заряда в  $\pi$ -комплексе. Однако кинетические эффекты, вызываемые таким переносом, достаточно велики.

Следует заметить, что в реакции отрыва атома водорода от этилбензола ароматическими азотокисными радикалами<sup>97</sup> наблюдался компенсационный эффект. Весьма сходное строение радикалов, для которых был обнаружен этот эффект, не дает возможности объяснить его природу структурными различиями радикалов. Следовательно, происхождение компенсационного эффекта следует искать не в реакционной способности самих радикалов, а в их специфических взаимодействиях со средой.

Существует, по-видимому, некоторая общая закономерность, заключающаяся в том, что компенсационный эффект в жидкофазных радикальных реакциях обычно не наблюдается в тех случаях, когда реакция действительно является элементарной. Однако в тех случаях, когда реакция осложнена специфическими взаимодействиями реагирующих частиц с молекулами растворителя (водородные связи,  $\pi$ -комплексы) компенсационный эффект обычно имеет место. Можно показать, что компенсационный эффект следует ожидать в том случае, когда измеряемые кинетические константы представляют собой совокупность констант ряда элементарных актов<sup>98</sup>.

#### 4. О полярных факторах и специфических взаимодействиях в радикальных жидкофазных реакциях

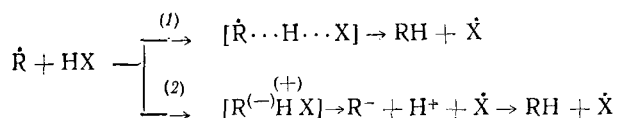
Как уже отмечалось выше, по вопросу о кинетическом проявлении полярных факторов, связанных с электростатическими диполь-дипольными взаимодействиями реагирующих частиц, в литературе приводятся противоречивые экспериментальные факты.



В целом ряде работ показано сильное влияние диэлектрической постоянной растворителя на скорость радикальных реакций окисления этилового спирта и метилэтилкетона<sup>45, 46, 103, 104</sup>, олефиновых и арилалкильных углеводородов<sup>39, 76, 105</sup>, а также на скорость распада *трет.*-бутилпероксиформиата<sup>106</sup>. Во всех этих случаях зависимость скорости реакции от диэлектрической постоянной подчиняется соотношению Кирквуда — Онзагера и свидетельствует о том, что дипольный характер переходного состояния в этих реакциях больше, чем дипольный характер исходных реагентов.

Однако диэлектрическая постоянная растворителя совершенно не влияет на скорость реакций атомов хлора с углеводородами<sup>85</sup>, фенок- сильных и азотокисных радикалов с фенолами<sup>24, 94</sup>, а также на скорость сополимеризации стирола с метилметакрилатом и  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидридом<sup>107, 108</sup>, где, казалось, должны проявляться наиболее сильные полярные эффекты. В таких случаях, как было показано выше, существенную роль играют специфические локализованные взаимодействия донорно-акцепторного типа.

Примеч, если последние влияют главным образом на исходное состояние системы, то полярные факторы основное влияние оказывают на активированный комплекс реакции. Большая или меньшая роль полярных факторов определяется, по-видимому, электронной структурой активированного комплекса. Действительно, протекание радикальной реакции  $\dot{R} + \text{HX} \rightarrow \text{RH} + \dot{X}$  можно представить двумя схемами:



Путь (1) означает медленное движение протона от X к R в потенциальном поле, создаваемом быстрым электронным движением. Путь (2) предполагает перенос заряда с  $\text{HX}$  на R с образованием  $\text{R}^-$  и катион-радикала  $\overset{+}{\text{H}}\dot{\text{X}}$ , который далее распадается на протон и радикал  $\dot{\text{X}}$ . Такой путь реакции предполагает разделение во времени и пространстве зарядов в активированном комплексе; следствием такого разделения является поляризация активированного комплекса и зависимость скорости от диэлектрической постоянной. Принципиальное различие этих путей заключается в том, что в одном случае на лимитирующей стадии осуществляются движения ядер, в другом случае происходит перенос электрона. Конечно, путь (2) не обязательно требует полного переноса электрона в активированном комплексе; достаточен лишь частичный перенос, частичное разделение зарядов в комплексе.

Реализация той или иной формы активированного комплекса зависит от полярности среды, которая либо способствует разделению зарядов, либо препятствует ему, а также от свойств реагирующих частиц — потенциала ионизации молекулы  $\text{HX}$  и сродства к электрону радикала  $\dot{R}$ .

Такая трактовка формы активированного комплекса позволяет искать возможности для кислотно-основного катализа радикальных реакций. Действительно, удалось обнаружить случаи как основного катализа (распад *трет.*-бутилпероксиформиата в присутствии пиридина)<sup>106</sup>, так и кислотного<sup>109</sup>.

Таким образом, относительная роль полярных факторов и специфических взаимодействий определяется формой активированного комплекса, его электронным строением.

В заключение следует отметить, что изучение специфических локализованных взаимодействий и полярных факторов и их роли в кинетике радикальных жидкофазных реакций чрезвычайно обогащает наши знания об электронных взаимодействиях в активированном комплексе. Необходимость дальнейших глубоких исследований в этом направлении и их несомненный успех, по-видимому, очевидны.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Сб. Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 185.
2. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **24**, 275 (1955).
3. Д. Пиментель, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, М., «Мир», 1964.
4. «Водородная связь», под ред. Н. Д. Соколова и В. М. Чулановского, М., «Наука», 1964.
5. S. Forssen, Svensk kem. Tidskr., **74**, 439 (1962).
6. J. Bolland, J. Gee, Trans. Faraday Soc., **42**, 236 (1946).
7. L. Bateman, H. Hughes, J. Chem. Soc., **1952**, 4594.
8. J. Thomas, O. Harle, J. Phys. Chem., **63**, 1027 (1959).
9. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева, Кин. тика и катализ, **1**, 55 (1960).
10. Е. Т. Денисов, ЖФХ, **38**, 2085 (1964).
11. G. Russell, R. Williamson, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2357 (1964).
12. В. В. Жарков, Н. Г. Рудневский, Оптика и спектроск., **12**, 479 (1962).
13. Е. Т. Денисов, Докт. диссерт., МГУ, 1964.
14. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, М., «Наука», 1964.
15. З. К. Майзус, Л. Привалова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 628.
16. Л. Привалова, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **161**, 1135 (1965).
17. И. В. Березин, Докт. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1963.
18. И. В. Березин, А. Рагимова, ЖФХ, **34**, 581 (1962).
19. А. Л. Бучаченко, Е. И. Сдобнов, С. Р. Рафигов, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1118.
20. И. В. Березин, К. Вацек, Н. Ф. Казанская, ДАН, **144**, 139 (1962).
21. F. Glockling, J. Chem. Soc., **1955**, 716; **1956**, 3640.
22. Е. Т. Денисов, А. Л. Александров, В. П. Щередин, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1583.
23. T. Hardwick, J. Phys. Chem., **66**, 117 (1962).
24. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман, ЖФХ, **37**, 221 (1963).
25. О. П. Суханова, А. Л. Бучаченко, Там же, **34**, 2413 (1965).
26. Н. Д. Соколов, Сб. Водородная связь, «Наука», М., 1964, стр. 7.
27. Е. Н. Гурьянова, Там же, стр. 281.
28. А. Е. Луцкий, С. И. Михайленко, Там же, стр. 272.
29. А. Иогансен, ДАН, **164**, 610 (1965).
30. Н. Д. Соколов, Оптика и спектроск., **17**, 452 (1964).
31. H. Saito, K. Nakada, Tetrahedron Letters, **1965**, 111.
32. Б. К. Вайнштейн, см. <sup>26</sup>, стр. 73.
33. И. В. Александров, Н. Д. Соколов, ДАН, **124**, 115 (1959).
34. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, В. Н. Никитин, Высокомолекул. соедин., **6**, 1150 (1964).
35. M. Levy, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5981 (1954).
36. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 53.
37. F. Rust, E. Youngman, J. Org. Chem., **27**, 3778 (1962).
38. T. Howard, K. Ingold, Canad. J. Chem., **42**, 1250 (1964).
39. D. Hendry, G. Russell, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2368 (1964).
40. В. Соляников, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, **5**, 230 (1965).
41. Г. Е. Заиков, А. А. Вичутинский, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **168**, 129 (1966); Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, ДАН (в печати).
42. C. Walling, P. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2333 (1963).
43. C. Walling, A. Radwa, Там же, **85**, 1593 (1963).
44. C. Walling, P. Wagner, Там же, **86**, 3368 (1964).
45. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1175.
46. Г. Е. Заиков, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1963.
47. M. Szwarc, J. Smid, J. Chem. Phys., **27**, 421 (1957).
48. G. Chiarotti, G. Cristiani, L. Giulotto, Nuovo cimento, **1**, 863 (1955).
49. А. В. Ильясов, Н. С. Гарифьянов, Р. Х. Тимеров, ДАН, **150**, 588 (1963).

50. А. В. Ильясов, Ж. структ. химии, **3**, 95 (1962).
  51. E. Stone, A. Maki, J. Chem. Phys., **36**, 1944 (1962).
  52. T. Kawamura, S. Matsumami, T. Yonezawa, K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1935 (1965).
  53. J. Gendell, J. Freed, G. Fraenkel, J. Chem. Phys., **37**, 2832 (1962).
  54. C. Corraja, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2736 (1964).
  55. Н. С. Гарифьянов, А. В. Ильясов, Ю. В. Яблоков, ДАН, **149**, 876 (1963).
  56. А. Л. Бучаченко, ДАН, **158**, 932 (1964).
  57. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Ж. структ. химии, **6**, 32 (1965).
  58. О. П. Ткачева, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, 1966.
  59. J. Freed, G. Fraenkel, J. Chem. Phys., **38**, 2040 (1963).
  60. Ю. Самитов, Д. Ибраимов, Теорет. и экспер. химия, **1**, 387 (1965).
  61. Н. А. Сысоева, О. Д. Ветров, А. Л. Бучаченко, Сб. Ж. структ. химии (в печати).
  62. M. Mirhej, Canad. J. Chem., **43**, 1130 (1965).
  63. M. McConnell, J. Chem. Phys., **20**, 1043 (1952).
  64. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1720.
  65. S. Mulliken, J. Chim. Phys., **61**, 21 (1964).
  66. S. Rund, R. Strong, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5 (1960).
  67. R. Strong, S. Rund, Там же, **82**, 5053 (1960).
  68. T. Gover, G. Porter, Proc. Roy. Soc., **A262**, 476 (1961).
  69. J. Kirai, P. Feiesh, F. Tüdös, M. Azori, Acta Chim. Hungari, **29**, 401 (1962).
  70. Г. А. Разуваев, М. Л. Хидекель, Сб. Корреляционные уравнения в органической химии, т. 1, Тарту, 1962, стр. 365.
  71. Ю. Н. Молин, Ж. структ. химии, **7**, 290 (1966).
  72. M. Alder, J. Leffer, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1425 (1954).
  73. R. Petersen, J. Markgraf, S. Ross, Там же, **83**, 3819 (1961).
  74. G. Hammond, C. Booser, C. Hamilton, J. Sen, Там же, **77**, 3238 (1955).
  75. J. Thomas, C. Tolman, Там же, **84**, 2930 (1962).
  76. J. Howard, K. Ingold, Canad. J. Chem., **42**, 1044 (1964).
  77. J. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **85**, 593 (1963).
  78. J. Thomas, Там же, **85**, 591 (1963).
  79. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
  80. W. Foster, G. Williams, J. Chem. Soc., **1962**, 2862.
  81. J. Smith, R. Norman, Там же, **1963**, 2897.
  82. А. Д. Малиевский, Нефтехимия, **4**, 472 (1964).
  83. G. Russel, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4031 (1955).
  84. G. Russell, Там же, **79**, 2977 (1957).
  85. G. Russell, Там же, **80**, 4987, 4997, 5002 (1958).
  86. G. Russell, A. Ito, D. Hendry, Там же, **85**, 2976 (1963).
  87. В. Л. Антоновский, И. В. Березин, ДАН, **134**, 621 (1960).
  88. G. Russell, J. Org. Chem., **24**, 300 (1959).
  89. C. Walling, B. Jacknow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6108 (1960).
  90. E. Partmore, R. Gritter, J. Org. Chem., **27**, 4196 (1962).
  91. K. Ingold, Canad. J. Chem., **41**, 2816 (1963).
  92. G. Porter, R. Smith, Proc. Roy. Soc., **A261**, 28 (1962).
  93. R. Strong, J. Perano, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2843 (1961).
  94. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман, Кинетика и катализ, **6**, 601 (1965).
  95. Л. А. Калашникова, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, ЖФХ (в печати).
  96. Л. А. Калашникова, А. Л. Бучаченко, Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, ЖФХ (в печати).
  97. Ю. Г. Мамедова, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 911.
  98. Г. И. Лихтенштейн, Кинетика и катализ, **6**, 35 (1963).
  99. H. Gutowsky, J. Tai, J. Chem. Phys., **39**, 208 (1963).
  100. R. Richards, Proc. Roy. Soc., **A279**, 481 (1964).
  101. K. Hausser, F. Reinhold, Naturforsch., **16a**, 1114 (1961).
  102. J. Haupt, W. Müller-Warmuth, Там же, **17a**, 1011 (1962).
  103. Г. Е. Заиков, Нефтехимия, **3**, 381 (1963).
  104. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, ДАН, **150**, 116 (1963).
  105. J. Howard, K. Ingold, Canad. J. Chem., **42**, 1250 (1964).
  106. R. Pincok, Solvation symposium at Calgary, Alberta, August, 1963.
  107. C. Walling, F. Mayo, J. Polymer. Sci., **3**, 895 (1948).
  108. C. Price, J. Walsh, Там же, **6**, 239 (1951).
  109. А. А. Меджидов, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, ДАН, **161**, 878 (1965).
- Институт химической физики  
АН СССР