

УДК 541.124

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГОМОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРЕ С ПОМОЩЬЮ КОМБИНАЦИИ ИЗОТОПНОГО И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДОВ

И. П. Грагеров

Применение масс-спектрометра для изотопного анализа продуктов гомолитических превращений в дейтерированных растворителях позволило находить соотношение всех изотопных разновидностей испытуемых веществ и открыло новые возможности в изучении механизма гомолитических реакций.

В обзоре критически рассмотрены работы, выполненные этим методом. Эти исследования дали возможность выяснить свойства и закономерности поведения разнообразных углеводородных радикалов в различных растворителях; привели к отысканию надежных критериев, с помощью которых можно отличать свободнорадикальные процессы от гомолитических превращений, совершающихся в реакционном комплексе, без освобождения радикалов; позволили глубже, чем ранее, исследовать механизм ряда классов свободнорадикальных реакций — фотолиза органических галогенидов и их взаимодействия с металлами, термического разложения перекиси бензоила, диазо- и азосоединений, некоторых превращений металлоорганических соединений и процессов окисления углеводов.

Библиография — 144 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1423
II. Термическое разложение перекиси бензоила и фотолиз подбензола. Свойства фенильных радикалов	1424
III. Фотолиз органических галогенидов и свойства соответствующих радикалов	1429
IV. Некоторые реакции металлоорганических соединений	1431
V. Реакции диазо- и азосоединений	1433
VI. Процессы окисления углеводов	1436
VII. Реакции органических галогенидов с металлами	1438
VIII. Возможности и ограничения метода	1444

1. ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 1960 г. исследования механизма гомолитических реакций в растворе с помощью дейтерия все чаще стали сочетать с анализом продуктов методом низковольтовой масс-спектрометрии. Этот метод (см., например, ^{1, 2}) состоит в том, что ионизирующее напряжение в масс-спектрометре снижают так, чтобы образовывалось минимальное количество осколочных ионов. При этом в ряде случаев удается получать масс-спектры, отвечающие молекулярным ионам изотопных разновидностей анализируемых соединений и находить соотношение этих разновидностей прямо по отношению интенсивностей соответствующих пиков. Такие данные оказались более ценными для понимания механизма реакций, чем доступные ранее сведения об одном только общем содержании дейтерия в продуктах.

Значительное число работ, выполненных к настоящему времени с помощью сочетания изотопного и масс-спектрометрического методов, и важность их результатов стимулировали появление этого обзора. Рассмотренные в нем исследования были направлены на изучение свойств радикалов различного строения, выяснение механизма ряда конкретных реакций с промежуточным образованием (или предполагаемым образо-

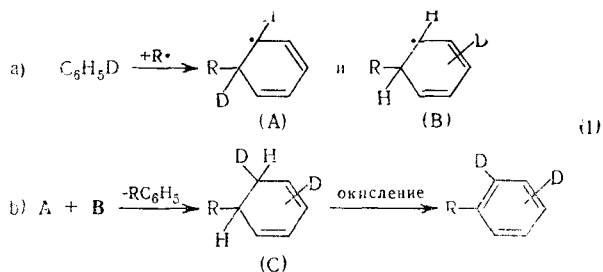
ванием) радикалов и на отыскание новых критериев, позволяющих отличать реакции с участием свободных радикалов от гомолитических превращений, совершающихся в реакционном комплексе. Последнее требует некоторых пояснений.

Для любой гомолитической реакции в растворе априори возможны механизмы двух типов — свободнорадикальный и несвободнорадикальный, состоящий в перераспределении связей в некотором внутри- или межмолекулярном реакционном комплексе, без освобождения радикалов (см., например, ³⁻⁵). Очевидно, что выбор между этими двумя возможностями весьма важен для понимания механизма. Сделать его, однако, далеко не просто, так как оба пути реакции могут вести к одним и тем же продуктам, а прямые методы обнаружения радикалов обычно оказываются недостаточно чувствительными, в частности в наиболее важных случаях радикалов высокой реакционной способности. Отмеченные трудности были причиной ряда ошибок и противоречий в литературных данных о механизме гомолитических реакций в растворе и подчеркивают важность отыскания надежных критериев их свободнорадикального течения.

В предлагаемом читателю обзоре результаты исследований с помощью дейтерия и масс-спектрометра критически рассмотрены и сопоставлены с данными, полученными другими методами.

II. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА И ФОТОЛИЗ ИОДБЕНЗОЛА. СВОЙСТВА ФЕНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

В первой из работ в рассматриваемой области, опубликованной Илиэлом и сотр.⁶, было исследовано термическое разложение ацильных перекисей. Оказалось, в частности, что перекиси бензоила и ацетила в растворе бензола C_6H_5D дают, среди прочих продуктов, дифенил и толуол, содержащие изотопные разновидности d_2 . Это наблюдение послужило новым подтверждением доказанных незадолго до того⁷ процессов диспропорционирования радикалов, образующихся присоединением фенильных радикалов к бензолу, и доказательством аналогичных реакций с метильными радикалами (см. схему (1)) *:



Диспропорционированием, а также дегидрированием и димеризацией радикалов типа (A) объясняют теперь происхождение продуктов взаимодействия радикалов $R\cdot$ с бензолом. В работе⁶ было высказано предположение, что первые два из этих превращений идут с кинетическим изотопным эффектом, определяющим изотопный эффект при образовании диариллов или алкилариллов (отличия их изотопного состава от состава, рассчитанного по исходному бензолу). Наличие последнего эффекта, присутствие изотопных разновидностей d_2 в диарилах или алкил-

* В этой схеме и всюду далее приведена одна из возможных формул циклогексациклогексильных радикалов.

арилах, полученных в бензоле d_1 и образование в инертной атмосфере дигидродиариллов или дигидроалкилариллов (С), Илиэл с сотр.⁸ считают признаками участия в реакциях свободных радикалов R^\cdot . К этим признакам мы еще вернемся, а сейчас заметим, что цитированным авторам не удалось объяснить изотопный состав дифенила, полученного в опытах с перекисью бензоила. Это было сделано позднее (см. ниже).

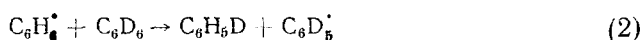
В последующих работах⁹⁻¹² разложение перекиси бензоила и фотолиз иодбензола изучали в бензоле C_6D_6 (содержавшем также разновидности d_5 , d_4 и d_3), в бензоле ($C_6D_6 + C_6H_6$) или в циклогексане ($C_6D_{12} + C_6H_{12}$).

Масс-спектрометрическому анализу подвергались растворители после опытов, полученные дифенилы и непрореагировавший иодбензол.

Оказалось, что при реакциях образуются бензолы C_6H_5D и C_6H_6 , соотношение остальных разновидностей бензола не меняется; циклогексан обогащается дейтерием, но в нем не появляется новых изотопных разновидностей; иодбензол не содержит разновидности C_6D_5I и других дейтерированных форм; изотопный состав дифенилов из опытов в бензоле имеет характерные особенности, которые подробно обсуждены ниже.

Термическое разложение перекиси бензоила^{6, 7, 13, 14} и фотолиз иодбензола¹⁵⁻¹⁸ несомненно идут с промежуточным образованием свободных фенильных радикалов. Перечисленные наблюдения позволяют сделать ряд выводов о свойствах этих радикалов, механизме рассматриваемых реакций и сформулировать признаки участия свободных фенильных радикалов в гомолитических превращениях.

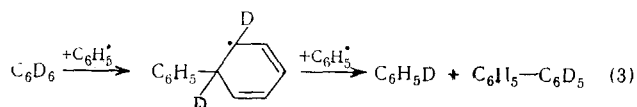
В литературе часто высказывалось мнение (см., например,^{15, 16, 19-21}), что фенильные радикалы способны отрывать дейтерий от тяжелого бензола:



Этому процессу «передачи цепи» придавали важное значение, так как предполагалось, что он увеличивает «время жизни» фенильных радикалов и возможность их вступления в реакции. Следствием реакции (2) было бы образование продуктов, содержащих остатки C_6D_5 , а именно: C_6D_5I , $C_6D_5 - C_6D_5$, $C_6D_5 - C_6D_4H$ и т. д., получающихся рекомбинацией $C_6D_5^\cdot$ с атомарным иодом или присоединением к бензолу из среды. Однако иодбензол после опытов не содержал дейтерия (см. выше), а в дифенилах не было разновидностей с более чем пятью атомами дейтерия, и весь дейтерий содержался в одном из ядер. Другим следствием реакции (2) с различными изотопными разновидностями бензола из среды должно было бы быть изменение соотношения количеств этих разновидностей (в результате кинетического изотопного эффекта). В действительности же соотношение не меняется.

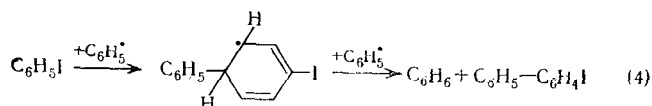
По этим причинам был сделан вывод, что «передача цепи» фенильных радикалов не идет в заметной степени ни в ее простейшей форме (2), ни в более новом варианте^{20, 22, 23} с участием π -комплекса радикала с бензолом. Аналогичный вывод на основании более косвенных данных сделан в работах^{24, 25}.

Образование в описываемых опытах бензолов d_1 и d_0 было объяснено реакциями типа (3) с различными изотопными разновидностями бензола из среды:



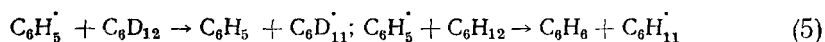
Это предположение согласуется со всеми наблюдениями, так как реакции (3) не могут иметь следствием образование C_6D_5I или $C_6D_5-C_6D_5$ и не должны вести к изменению соотношения тяжелых разновидностей бензола потому, что нельзя ожидать заметных кинетических изотопных эффектов в процессах присоединения к различным изотопным формам бензола.

Возникновение бензола d_0 нельзя, однако, объяснить одной только реакцией (3), так как в опытах, где исходный бензол содержал 95% дейтерия, эта реакция при любых возможных значениях кинетического изотопного эффекта ее второй стадии должна давать больше бензола d_1 , чем d_0 , а наблюдалось обратное. Поэтому образование бензола C_6H_6 , кроме процесса (3), было объяснено аналогичным превращением типа (4) или в опытах с перекисью бензоила — процессами того же ряда, но с участием вместо C_6H_5I перекиси или других ароматических соединений, не содержащих дейтерия.



Эта трактовка объяснила, в частности, увеличение отношения C_6H_5D/C_6H_6 при снижении концентрации C_6H_5I или перекиси в бензоле тем, что снижение ведет к уменьшению доли реакции (4). Ниже мы увидим, что реакции типа (4) необходимо принять для объяснения изотопного состава образующихся дифенилов. Заметим также, что при фотоллизе иодбензола действительно получается иоддифенил¹⁸.

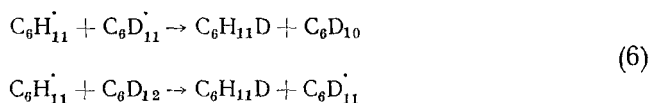
В среде циклогексана бензолы d_1 и d_0 образуются по реакциям (5), идущим с кинетическим изотопным эффектом, объясняющим обогащение дейтерием циклогексана после опытов:



Величина этого эффекта оказалась равной 9. Она была измерена²⁶ по отношению количеств C_6H_5D и C_6H_6 , образующихся при фотоллизе C_6H_5I , так как было показано, что в среде циклогексана реакция (5) служит единственным источником бензолов d_1 и d_0 .

Поведение фенильных радикалов в толуоле $C_6H_5CD_3$ не исследовалось рассматриваемым методом. В следующем разделе будет, однако, показано, что ряд радикалов, менее реакционноспособных, чем $C_6H_5^{\cdot}$, отрывают водород от метильной группы толуола. Поэтому можно думать, что его отрывают и фенильные радикалы и что данные работы²⁷, где отрыв отрицается, в этой части ошибочны.

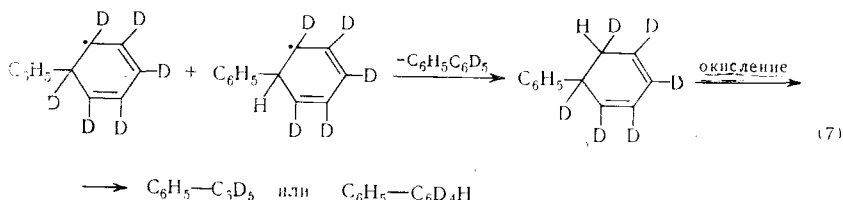
Превращение циклогексильных радикалов, образующихся по реакции (5), в обсуждаемых работах специально не изучалось. Из этих работ следовало, однако, что радикалы $C_6H_{11}^{\cdot}$ не способны в заметной степени к диспропорционированию и передаче цепи:



так как циклогексан после опытов не содержал разновидностей $C_6H_{11}D$. Этот вывод был позднее подтвержден (см. раздел III).

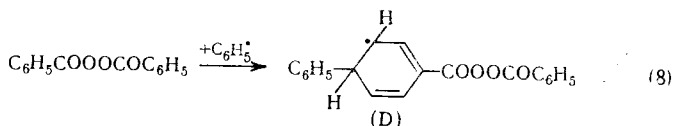
Изотопный состав дифенилов из рассматриваемых опытов показывает, что эти вещества образуются не только по обычно принимавшимся

ранее схемам типа (3) и (7) с участием различных изотопных разновидностей бензола, но и иными путями. Это следовало из результатов расчета, показавшего, что изотопный состав дифенилов, получающихся по схемам (3) и (7) или их комбинации, отличается от найденного на опыте: в дифенилах повышена доля разновидностей d_0 , d_1 и d_2 , а в соотно-



шении количество остальных разновидностей доля d_5 снижена по сравнению с тем, что дает расчет. Учет кинетических изотопных эффектов не приводит к совпадению расчетных и опытных данных.

Опытные данные удается, однако, объяснить, если предположить, что кроме реакций (3) и (7) при фотолизе $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ протекает диспропорционирование радикалов иодгидродифенила, образующихся по схеме (4), с изотопными разновидностями радикалов гидродифенила, возникающими по реакции (3). Расчет показывает, что этот процесс ведет к снижению доли дифенила d_5 в дифенилах d_3 , d_4 и d_5 . Кроме того, он приводит к образованию поддифенила d_1 . Последний, а также иоддифенил d_0 дают при фотолизе радикалы $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_3\text{D}^\cdot$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4^\cdot$, которые подобно фенильным отрывают водород и дейтерий из среды, давая дифенилы d_0 , d_1 и d_2 . В опытах с перекисью бензоила изотопный состав дифенила объясняется аналогично: кроме реакций (3) и (7) происходит атака фенильных радикалов на перекись (и другие присутствующие ароматические соединения), например:



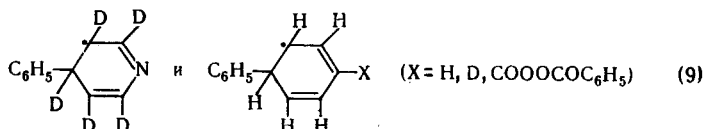
Радикалы (D) дают после дегидрирования и диспропорционирования фенилзамещенные перекиси бензоила d_0 и d_1 , разложение которых ведет к образованию радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4^\cdot$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_3\text{D}^\cdot$, отрываютых из среды водород и дейтерий с образованием дифенилов d_0 , d_1 и d_2 .

Ниже будет показано, что изотопный состав продуктов многих реакций с участием радикалов $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$ в бензоле объясняется аналогично.

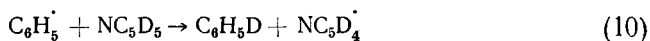
Таким образом, изотопный состав дифенила есть результат превращений свободных радикалов нескольких типов. В дифениле повышено содержание форм d_0 , d_1 и d_2 и снижено содержание разновидности d_5 . Эти особенности изотопного состава, как показали Грагеров и сотр., (см., например, 10, 11, 37, 38, 74, 112), могут служить признаком, позволяющим отличать реакции с участием свободных радикалов $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$ в бензоле от реакций, происходящих в реакционном комплексе. Другим признаком, как ясно из предыдущего, может служить появление бензолов d_1 и d_0 в бензоле и циклогексане после опытов. Дальше будет показано, что несвободнорадикальные реакции не ведут к образованию бензолов d_1 и d_0 и дают дифенил, отвечающий по составу бензолу-растворителю.

Недавно было исследовано термическое разложение перекиси бензоила в тяжелом пиридине²⁸ и показана далеко идущая аналогия в механизме реакций в пиридине и в бензоле. Как и в среде C_6D_6 , образуются

вались бензолы d_1 и d_0 и продукты взаимодействия остатков C_6H_5 с растворителем — фенилпиридины, а также дифенил. Эти данные были объяснены свободнорадикальным механизмом процесса. Его подтвердил изотопный состав фенилпиридина и дифенила, который удалось объяснить лишь с помощью предположения о подобных рассмотренным выше превращениях радикалов типа (9), образующихся присоединением C_6H_5 к изотопным разновидностям пиридина и ароматических соединений, присутствующих в системе



Опыты показали, что бензолы d_1 и d_0 не образуются прямым отрывом водорода от пиридина:



так как при реакции не менялось соотношение количества его изотопных разновидностей и не получались тяжелые дипиридилы (вероятные продукты присоединения пиридильных радикалов к пиридину). Образование бензолов d_1 и d_0 было объяснено дегидрированием радикалов (9) фенильными радикалами.

III. ФОТОЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДОВ И СВОЙСТВА СООТВЕТСТВУЮЩИХ РАДИКАЛОВ

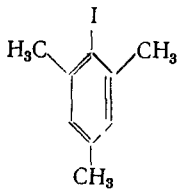
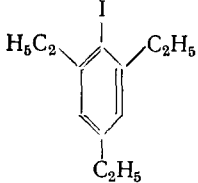
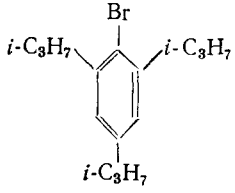
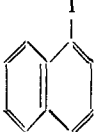
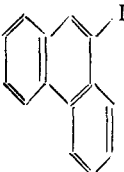
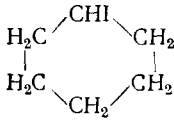
Свободнорадикальный механизм фотолиза органических галогенидов считается твердо установленным^{11, 16, 18, 29, 30}, и эта реакция служит удобным и общим источником свободных радикалов. Ею пользовались в исследованиях, выполненных с помощью дейтерия и масс-спектрометра для исследования свойств и механизма реакций углеводородных радикалов. В различных растворителях изучались простые алифатические, замещенные фенильные, арильные, аралкильные радикалы и некоторые радикалы, стабилизированные сопряжением. В таблице дана сводка исследованных реакций и ссылки на соответствующие работы.

Главный результат этих исследований состоит в том, что было установлено глубокое сходство ряда радикалов с фенильными, найдены общие закономерности их поведения и критерии, позволяющие обнаруживать участие свободных углеводородных радикалов в реакциях с невыясненным механизмом. Специфические свойства найдены только у бензильного и циклогексильного радикалов, которые будут рассмотрены отдельно.

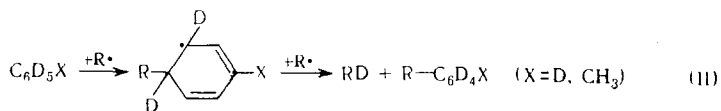
Исследованные радикалы $R\cdot$ (за исключением бензильного и циклогексильного) дают при реакциях, приведенных в таблице, углеводороды RD и RH . Как и в случае фенильных радикалов, изотопный состав бензола, толуола с дейтерием в ядре и нафталина после опытов остается тем же, что и у исходных растворителей, а циклогексан и толуол с дейтерием в метильной группе обычно обогащаются дейтерием. Продукты прямого отрыва водорода радикалами $R\cdot$ от бензола не получаются.

Эти факты были интерпретированы так, что радикалы $R\cdot$, как и фенильные, прямо отрывают водород от циклогексана и метильной группы толуола, но не от бензола, ядер толуола или нафталина. К последним они присоединяются и отрывают водород от образующихся при этом ра-

Сводка реакций фотолиза органических галогенидов
(+ — реакция изучена)

Галогениды	Тяжелые растворители						Ссылки на литературу
	бензол	цикло-гексан	дейтероме-тилтолуол	толуол с дейтерием в ядре	нафта-лин	трифенил-дейтеро-метан	
$p\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$	+	+	+	—	—	—	31—33
	+	+	+	+	—	—	34
	+	+	+	+	—	—	34
	+	+	+	—	—	—	34
	+	+	+	+	+	—	31—33
	+	—	—	—	—	—	35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I}$	+	+	+	+	—	+	32,33,36
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{Br}$	+	—	—	—	—	—	35
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$	+	+	+	—	—	—	35
	+	+	+	—	+	+	32,33,36
CH_3I	+	+	—	—	—	—	12,37—39
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	+	+	—	—	—	—	12,37—39

дикалов циклогексадиенильного типа, по схеме, аналогичной (3), например:



Такое течение реакций подтверждается тем, что в ряде случаев продукты типа $\text{RC}_6\text{D}_4\text{X}$ были выделены или их образование установлено по масс-спектрам. Их изотопный состав, как и состав дифенила образующегося при реакции фенильных радикалов с бензолом (раздел II), обычно отличался от рассчитанного по одной только схеме вида (11): в продуктах было меньше, чем по расчету разновидностей d_4 и больше разновидностей d_0 и d_1 ^{12, 34, 37-39}. Эти особенности изотопного состава объясняются тем, что при образовании рассматриваемых веществ кроме реакций вида (11) идут процессы типа (1, b), включающие стадию диспропорционирования.

Углеводороды ($\text{RH} + \text{RD}$), получающиеся в обсуждаемых реакциях, содержат значительно больше разновидностей d_0 , чем d_1 , даже в опытах с высокодейтерированными растворителями. Как и в случае фенильных радикалов, это было объяснено тем, что кроме описанных выше реакций с тяжелыми растворителями, дающих соединения RD и RH , углеводороды RH получаются при взаимодействии радикалов $\text{R}\cdot$ с исходными ароматическими галогенидами и другими легкими ароматическими соединениями (по схеме, аналогичной (4)) или при прямом отрыве водорода от алифатических галогенидов, других алифатических соединений, присутствующих в системе, и алифатических заместителей в ароматических ядрах.

Приведенные данные позволили сформулировать критерии участия свободных радикалов $\text{R}\cdot$ в реакциях с невыясненным механизмом. Ими являются: 1) появление углеводородов RD и RH при реакциях в среде тяжелых бензола, циклогексана, толуола с дейтерием в ядре или в метильной группе и нафталина; 2) присутствие в продуктах типа $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5$, получающихся в тяжелом бензоле, больших количеств изотопных разновидностей d_0 и d_1 и меньших количеств разновидностей d_5 , чем дает расчет по схеме вида (11).

Бензильные радикалы в ароматических средах ведут себя подобно другим рассмотренным выше радикалам. Однако, в отличие от последних, они не отрывают при $30-40^\circ$ водород от метильной группы толуола или от циклогексана (но отрывают его от $\text{C}-\text{H}$ группы трифенилметана). Поэтому к ним относятся не все сформулированные выше критерии свободнорадикального механизма.

Циклогексильные радикалы, как оказалось, не способны при $30-40^\circ$ отрывать водород от бензола, толуола, циклогексана, нафталина CH -групп трифенилметана ни прямо, ни с промежуточным присоединением к ароматическим ядрам. Таким образом, рассматриваемый здесь метод не может быть применен для их индикации.

Заметим, однако, что свойства циклогексильных радикалов вызывают ряд вопросов. Непонятна, например, причина их сниженной реакционной способности по сравнению с бензильными радикалами и механизм образования легких циклогексана и циклогексена, получающихся при фотолизе иодциклогексана в тяжелых средах^{33, 36}. Это вызывает неуверенность в том, что фотолиз $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}$ дает действительно свободные радикалы $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot$, особенно в связи с недавно появившимся сообщением^{40, 41}, что циклогексильные радикалы, полученные при фотолизе и термолис-

паде $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_{11})_4$ и $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_6$ в бензоле, отрывают водород из среды. Напомним, однако, что радикалы $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot$, образовавшиеся при отрыве водорода от циклогексана под действием фенильных радикалов, не диспропорционируются и не отрывают водород от циклогексана¹². То же было найдено для радикалов $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot$, возникавших при действии на циклогексан нафтильных радикалов^{31–33}. Таким образом, свойства циклогексильных радикалов требуют дополнительного изучения.

Сделаем еще некоторые замечания и сопоставления, касающиеся приведенных данных.

Исследование 2,4,6-триалкилфенильных радикалов представляло интерес в связи с тем, что пространственные препятствия могут существенно менять свойства радикалов. Рассмотренные данные показывают, однако, что свойства этих радикалов качественно аналогичны свойствам радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$.

Аллильные радикалы, как и следовало ожидать (но в противоречии с работой⁴²), значительно реакционноспособнее бензильных. Их способность отрывать водород от циклогексана трудно согласовать с данными работы⁴³ и некоторыми данными работы⁴².

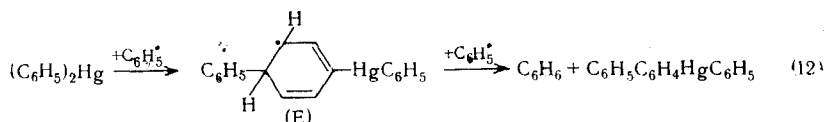
Взаимодействие дифенилметильных радикалов с бензолом противоречит данным работы⁴⁴, которая, по-видимому, ошибочна в этой части. Нужно думать, что они, подобно бензильным радикалам, не реагируют при низких температурах с циклогексаном и метильной группой толуола.

IV. НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Механизм фотолиза дифенилртути оставался не вполне ясным, несмотря на многочисленные исследования, в частности, выполненные изотопным методом. Так, в работах^{15, 19, 21, 22} сделан вывод о свободнорадикальном механизме этой реакции в бензоле, а в работах^{45, 46} — о ее течении в реакционном комплексе, без освобождения радикалов. Фотолиз в циклогексане и циклогексене был объяснен свободнорадикальной схемой^{46, 47}.

Использование комбинации изотопного и масс-спектрометрического методов позволило доказать^{12, 37–39} свободнорадикальный характер фотолиза в бензоле или циклогексане и выяснить некоторые детали механизма.

В тяжелых растворителях было констатировано образование бензолов d_1 и d_0 , что послужило одним из доказательств участия в реакции радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$. Преобладание формы C_6H_6 в опытах в бензоле объясняется, как и в случае фотолиза иодбензола и разложения перекиси бензоила, тем, что эта форма в отличие от $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$, получается не только по реакции типа (3) с разновидностями бензола из среды, но и по реакции, аналогичной (4) с участием дифенилртути:



Другим доказательством свободнорадикального механизма фотолиза дифенилртути в бензоле служат особенности изотопного состава образующегося дифенила. В нем отсутствуют дифенилы с числом атомов дейтерия более пяти и содержится больше разновидностей d_0 , d_1 и d_2 и меньше разновидности d_5 , чем дает расчет по реакциям (3), (7) или их комбинациям с любыми возможными кинетическими изотопны-

ми эффектами. Это наблюдение объяснено тем, что в процессы диспропорционирования типа (7) включаются не содержащие дейтерия радикалы (E), что ведет к снижению содержания разновидности d_5 в получающемся дифениле и к появлению молекул $C_6H_5C_6H_4HgC_6H_5$ и $C_6H_5C_6H_3DNHgC_6H_5$, дающих при фотолизе радикалы $C_6H_5C_6H_4\cdot$ и $C_6H_5C_6H_3D\cdot$, отрывающие водород и дейтерий из среды, с образованием дифенилов d_0 , d_1 и d_2 .

Был исследован также изотопный состав неразложившегося остатка дифенилртути и найдено, что в нем не содержится дейтерия. Эти данные интересны в связи с тем, что внедрение метки из бензола в дифенилртуть в процессе фотолиза считалось^{15, 21, 22} одним из наиболее важных доказательств существования реакции «передачи цепи» фенильных радикалов (см. раздел II). Внедрение не было, впрочем, подтверждено в последующих работах тех же авторов^{45, 46}.

Недавно^{41, 48} они снова вернулись к исследованию фотолиза дифенилртути, ее термораспада, а также фотолиза и термораспада тетрафенилсвинца и гексафенилдисвинца в тяжелом бензоле, применив на этот раз изотопный и масс-спектрометрический методы. Было установлено, что получают бензолы d_1 и d_0 и дифенил трех видов: немеченый — А, меченый в одном ядре — В и меченый в двух ядрах — С. Механизм этих реакций был рассмотрен на примере фотолиза дифенилртути. Дифенил А, по мнению авторов, получается в результате катализируемого ртутью внутримолекулярного разложения части дифенилртути, с рекомбинацией радикалов на поверхности металла. Мы видели, однако, что возможно и другое объяснение появления этого дифенила.

Образование дифенила В было объяснено двумя механизмами — разложением в реакционном комплексе и свободнорадикальной реакцией по схемам (3) и (7), а возникновение дифенила С — свободнорадикальным процессом «передачи цепи» (2) и присоединением образующихся по схеме (2) радикалов $C_6D_5\cdot$, $C_6D_4H\cdot$ и т. д. к изотопным разновидностям, составляющим тяжелый бензол.

Позднее было показано⁴⁹, что дифенилы А, В и С получают также при фотолизе и термическом разложении трифенилвисмута в тяжелом бензоле, и этому наблюдению даны те же объяснения.

Образование дифенила С в процессах фотолиза, при низких температурах и основанный на нем вывод о существовании «передачи цепи» фенильных радикалов находится в противоречии с рассмотренными работами по фотолизу дифенилртути^{11, 37–39} и с рядом других данных о поведении фенильных радикалов в тяжелом бензоле (см. раздел II). В правильности этого наблюдения заставляют усомниться еще следующие соображения. Изотопный состав дифенила С легко рассчитать по составу бензола-растворителя. Результаты расчета находятся, однако, в резком несоответствии с составом, найденным в рассматриваемых работах. Поэтому можно думать, что та их часть, где говорится о возникновении дифенила С и реакциях «передачи цепи» в процессе фотолиза — ошибочна. Не исключено, однако, что «передача цепи» обнаруживается при высоких температурах, в условиях термораспада.

В работах^{50, 51} были исследованы распад и окисление дифенилцинка в тяжелом бензоле. Обе реакции вели к появлению бензолов d_1 и d_0 и давали дифенилы А и В, а в случае термораспада — также немного С. Образование дифенила А было объяснено внутримолекулярным распадом или окислением $Zn(C_6H_5)_2$, а В — реакцией с растворителем радикалов $C_6H_5\cdot$, образующихся при распаде или окислении. В условиях термораспада дифенилцинк вступал в изотопный обмен с бензолом.

Поэтому нужно думать, что дифенил С получался при взаимодействии с растворителем меченых фенильных радикалов из частично обменивавшегося металлоорганического соединения.

Недавно²⁸ было установлено свободнорадикальное течение фотолиза дифенилртути в тяжелом пиридине. К механизму этой реакции относится все то, что сказано о разложении в пиридине перекиси бензоила (раздел II).

V. РЕАКЦИИ ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЙ

Несмотря на обширную литературу^{3, 14, 30, 52–55}, участие свободных радикалов в термическом разложении диазониевых солей оставалось дискуссионным — были данные и за^{30, 56, 57} и против⁵⁸ этого предположения. То же относится к процессам термического разложения нитрозоацетанилида (НАА)^{14, 30, 53, 53, 55} и фенилазотрифенилметана (ФАТ)⁵⁹ — их свободнорадикальное течение обосновывалось в работах^{60–70}, а несвободнорадикальное — в работах^{8, 22, 58}. Требовал подтверждения и свободнорадикальный механизм реакции Гомберга — Бахмана^{14, 30, 52, 53, 55, 71, 72}. Механизм арилирования бензола ароматическими аминами при действии изоамилнитрита в нейтральной среде⁷³ не изучался. Ниже рассмотрены исследования этих реакций с помощью сочетания изотопного и масс-спектрометрического методов.

Разложение борфторида и хлорида фенилдиазония было изучено в различных дейтерированных растворителях^{9, 10, 12, 38, 39, 74, 75}.

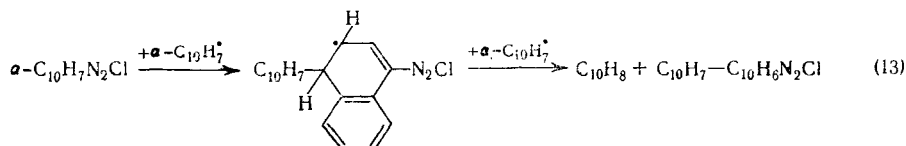
В бензоле, циклогексане, толуоле $C_6D_5CH_3$, бромбензоле и хлороформе борфторид не давал бензолов d_1 и d_0 , а дифенил, получавшийся в среде бензола, имел изотопный состав, отвечающий объединению остатков C_6H_5 из соли и из растворителя. Следовательно, радикалы $C_6H_5\cdot$ не участвуют в разложении $C_6H_5N_2BF_4$. В нем, по-видимому, не участвуют и ионы $C_6H_5^+$ (реакции которых обнаруживали в некоторых случаях распада борфторида^{76, 77}), так как можно думать, что они, подобно ионам Alk^+ , отрываям водород от молекул $Alk-H$ ^{78, 79}, реагируют с растворителями, давая бензолы d_1 и d_0 . Разложение $C_6H_5N_2BF_4$ происходит в реакционном комплексе.

Разложение $C_6H_5N_2Cl$ в тех же растворителях, напротив, давало бензолы d_1 и d_0 , а дифенил, получавшийся в среде бензола, имел изотопный состав, характерный для свободнорадикальных реакций. Таким образом, в этом превращении участвуют свободные радикалы $C_6H_5\cdot$. Их выход, однако, значительно ниже, чем в других рассматриваемых реакциях, так как необычно мал выход бензолов ($d_1 + d_0$). Вероятно, процесс идет по двум направлениям — свободнорадикальному и в реакционном комплексе, со значительным преобладанием последнего направления.

При разложении $C_6H_5N_2BF_4$ в тяжелых пиридине и α - и β -пиколинах с дейтерием в метильной группе наблюдались все признаки участия свободных радикалов $C_6H_5\cdot$ (образование бензолов d_1 и d_0 , характерный изотопный состав фенилпиридина), а при разложении $C_6H_5N_2Cl$ они наблюдались лишь в среде пиколинов.

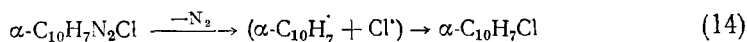
Фторбензол и хлорбензол, образовавшиеся при рассмотренных превращениях, дейтерия не содержали.

Промежуточное образование свободных радикалов было установлено при термическом разложении хлористого α -нафтилдиазония^{32, 33, 80} в тяжелых бензоле, циклогексане, нафталине. Реакция вела к образованию нафталинов d_1 и d_0 , которые получались прямым отрывом водорода от циклогексана и по схемам типа (11) и (13):



Последняя реакция аналогична схеме (4).

Хлорнафталин из этих опытов не содержал дейтерия и, следовательно, не был продуктом хлорирования нафталина атомарным хлором. Возможно, что хлорнафталин получался в «клетке растворителя»:

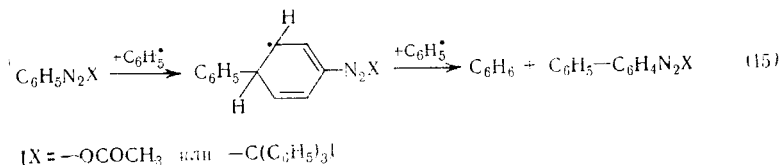


и незначительные его выходы связаны с тем, что большая часть радикалов выходит из «клетки» и не дает этого вещества.

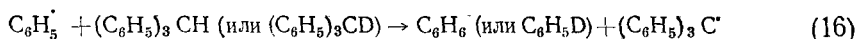
Не исключено, что часть хлорнафталина получается, как и галоидбензолы, по несвободнорадикальной реакции.

Для объяснения изложенных данных было предположено⁷⁵, что свободно-радикальный механизм разложения диазониевых солей играет тем большую роль, чем устойчивей образующиеся радикалы, и что эта устойчивость определяется не только их химической природой, но и сольватацией. Осталось, однако, невыясненным, почему разложение $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ в пиридине остается несвободнорадикальной реакцией.

Разложение НАА и ФАТ в тяжелых бензоле или циклогексане⁸¹ имеет свободнорадикальный механизм. Оно давало бензолы d_1 и d_0 , надо полагать, по реакциям (3), (5) и (15):



к которым в случае ФАТ прибавлялось взаимодействие с образовавшимися в опытах трифенилметанами:



Последние, очевидно, получались при отрыве радикалами $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\bullet}$ водорода или дейтерия от радикалов циклогексациенильного типа, по схемам вида (3) и (15) с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\bullet}$ вместо $\text{C}_6\text{H}_5^{\bullet}$ во вторых стадиях. Образование трифенилметанов косвенно подтвердило свободнорадикальное течение разложения ФАТ. Прямое подтверждение было получено методом ЭПР, позволившим идентифицировать трифенилметильные радикалы.

Однако Илиэл и сотр.⁸ нашли, что при разложении НАА и ФАТ в бензоле d_1 дифенил получается без кинетического изотопного эффекта, не содержит разновидности d_2 , а в продуктах реакций в инертной атмосфере нет дигидродифенила. Это отсутствие «признаков участия в реакциях свободных радикалов» (см. раздел II) было истолковано как доказательство несвободнорадикального механизма разложения НАА и ФАТ.

С таким толкованием нельзя согласиться. В работе⁶⁴ справедливо отмечалось, что все упомянутые «признаки» Илиэла и сотр. есть результат диспропорционирования радикалов циклогексациенильного типа (см.

раздел II). Их наличие доказывает свободнорадикальное течение реакций, а отсутствие свидетельствует лишь о том, что нет диспропорционирования.

В работе⁸¹ также было показано, что диспропорционирования нет, так как полученные в ней дифенилы содержали разновидности от d_5 до d_2 в соотношении, отвечающем рассчитанному по схеме (3).

По-видимому, диспропорционирование радикалов циклогексанильного типа подавляется более быстрыми реакциями их дегидрирования и объединения с радикалами $(C_6H_5)_3C\cdot$ или $C_6H_5-N=N-O\cdot$, образующимися в значительных концентрациях, благодаря относительной устойчивости^{64, 68}.

Дифенилы из обсуждаемых опытов работы⁸¹ содержали повышенные, по сравнению с рассчитанными по схеме (3), количества разновидностей d_1 и d_0 , источником которых, кроме реакций (3), служит термическое разложение молекул $C_6H_5C_6H_4N_2X$, образующихся по схеме (15), и отрыв возникающими при этом радикалами $C_6H_5C_6H_4\cdot$ водорода и дейтерия из среды (см. раздел II). Таким образом, изотопный состав дифенилов также указывает на свободнорадикальный механизм термического разложения НАА и ФАТ.

Из реакций Гомберга — Бахмана было исследовано^{10, 12, 38, 39, 74} взаимодействие $C_6H_5N_2Cl$, α - $C_{10}H_7N_2Cl$ и p - $C_6H_5C_6H_4N_2Cl$ с водной щелочью в бензоле и циклогексане и доказан свободнорадикальный механизм этих превращений. Как и другие свободнорадикальные процессы, реакции вели к образованию бензолов d_1 и d_0 , нафталинов d_1 и d_0 и дифенилов d_1 и d_0 соответственно, которые получались при прямом отрыве радикалами водорода от циклогексана, по схемам типа (3), (11) и реакциям, аналогичным (13) и (15). В дифениле из опытов с $C_6H_5N_2Cl$ в бензоле было снижено, по сравнению с рассчитанным по схеме (3), содержание формы d_5 и повышено содержание разновидностей d_0 , d_1 , и d_2 , что также указывало на свободнорадикальное течение реакции. В опытах с $C_6H_5C_6H_4N_2Cl$, в соответствии со свободнорадикальной схемой, одним из продуктов был терфенил.

Взаимодействие ароматических аминов $ArNH_2$ с изоамилнитритом было исследовано в тяжелых бензоле, циклогексане или нафталине⁸² на примерах анилина, p -нитроанилина, p -анизидина, α - и β -нафтиламинов, p -аминодифенила и γ -аминопиридина. Для всех этих реакций был найден свободнорадикальный механизм: среди полученных продуктов содержались соединения ArD и ArH , образовавшиеся, как обычно, отрывом водорода радикалами $Ar\cdot$ от циклогексана, по реакциям типа (11) с бензолом или нафталином, а ArH — еще при отрыве радикалами водорода от изоамилнитрита, продуктов его превращений, а также по реакции, аналогичной (11), но с исходными аминами вместо бензола или нафталина. Последняя должна в случае анилина давать аминодифенил, который, реагируя с изоамилнитритом, ведет к образованию дифенилов d_1 и d_0 . Они действительно были найдены в опыте с анилином в бензоле в количествах, превосходящих рассчитанное по схеме (11). В остальных опытах изотопный состав продуктов арилирования бензола совпадал с рассчитанным по этой схеме. Следовательно, здесь, как и в случаях разложения ФАТ и НАА, несущественны процессы диспропорционирования радикалов циклогексанильного типа. По-видимому, они подавляются более быстрым дегидрированием, возможно под действием изоамилнитрита или продуктов его разложения.

Радикалы β - $C_{10}H_7\cdot$, p - $O_2NC_6H_4\cdot$, p - $CH_3OC_6H_4\cdot$, γ - $NC_5H_4\cdot$, получающиеся при взаимодействии соответствующих аминов с изоамилнитритом, были впервые исследованы в рассматриваемой работе с помощью комбинации изотопного и масс-спектрометрического методов. Из

сказанного выше следует, что их поведение в бензоле, циклогексане, нафталине не отличается от поведения других арильных или простых алкильных радикалов.

В рассматриваемой работе было предположено, что в промежуточных стадиях реакций образуются диазогидраты:

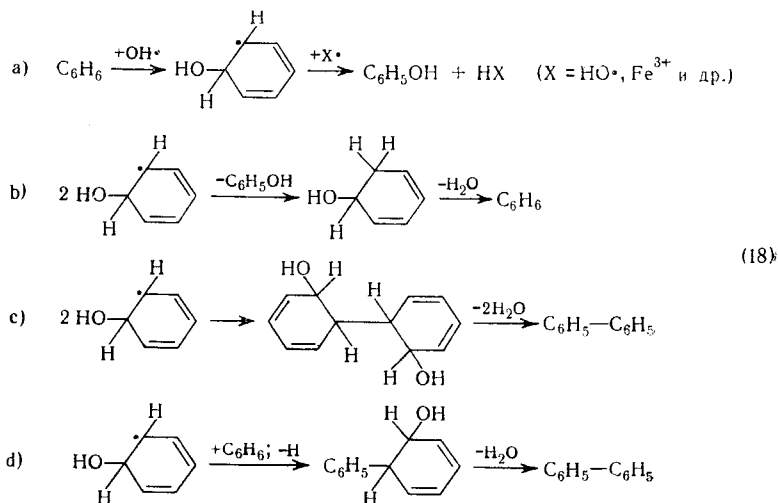


Эти же вещества получаются в первых стадиях реакции Гомберга — Бахмана. Сходство механизма обеих реакций было недавно⁸³ подтверждено тем, что при взаимодействии анилина с изоамилнитритом в бензоле были констатированы методом ЭПР те же радикалы $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{O}$, которые в последнее время принимают⁷² в качестве промежуточных участников реакции Гомберга — Бахмана.

VI. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

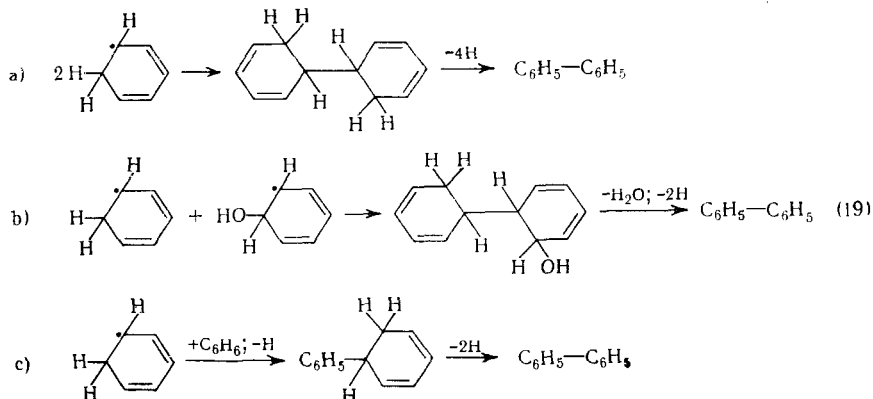
С помощью изотопного и масс-спектрометрического методов было показано^{12, 38, 84, 85}, что при окислении смеси бензолов C_6D_6 и C_6H_6 перманганатом калия в кислой среде или персульфатом аммония, при катализе ионами Ag^+ в непрореагировавшем остатке углеводорода не содержится бензол d_1 . В промежуточных стадиях окисления органических соединений перманганатом (например,^{86, 87}) и персульфатом (например,⁸⁸) предполагалось образование радикалов. Приведенные данные показывают, что в рассматриваемых случаях ими не могут быть радикалы $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$. Напротив, радиоллиз сухого бензола ($\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$) дал дифенил изотопного состава, отвечающего свободнорадикальной схеме образования, что подтвердило предполагавшееся и ранее (например,⁸⁹) участие радикалов $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$ в этой реакции.

Радикалы $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$ не получаются при окислении тяжелого бензола реактивом Фентона, надзотистой кислотой и при радиоллизе обезгаженной водно-бензольной смеси^{12, 84, 85, 90}. Эти данные опровергли распространенные схемы радиолиза и окисления по Фентону с участием фенильных радикалов (например,⁹¹⁻⁹⁴), получавшихся, как предполагалось, в результате отрыва водорода от бензола радикалами OH^\cdot . Ниже приведены альтернативные схемы (например,⁹³⁻⁹⁶), в которых OH^\cdot , как и другие радикалы, не отрывают водород от бензола, а присоединяются к нему:



Изотопный состав продуктов обсуждаемых превращений позволил уточнить эти схемы и получить новые данные о механизме.

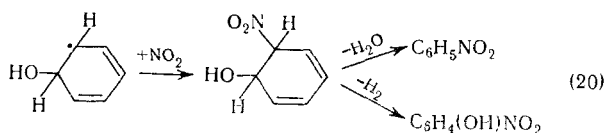
Состав дифенилов совпадал с рассчитанным по реакциям (18, с) или (18, d). В случае радиолиза он позволил опровергнуть еще один возможный вариант механизма — образование дифенила из радикалов $C_6H_7^{\cdot}$ ($C_6D_7^{\cdot}$), получающихся, как полагают ^{97, 98}, присоединением атомов водорода из воды к бензолу:



так как изотопный состав дифенила резко отличался от рассчитанного по схемам (19). Не протекает и диспропорционирование радикалов $C_6H_7^{\cdot}$ и $C_6D_7^{\cdot}$. Оно давало бы (после дегидрирования продукта диспропорционирования C_6H_7D) бензол d_1 , который не был обнаружен.

Фенол, полученный при окислении по Фентону, имел изотопный состав, близкий к рассчитанному по схеме (18, а), но резко отличался от состава, отвечающего схеме (18, б), с учетом дегидрирования дигидрофенола. Следовательно, диспропорционирование гидрофенольных радикалов (18, б), если и происходит, то не существенно. Это, по-видимому, связано с высокой концентрацией окислителей (Fe^{3+} , H_2O_2) в реакционной системе, быстро дегидрирующих радикалы по реакции (18, а). Приведенные данные подтверждают схемы (18, а), (18, с) и (18, d).

Предполагали ⁹⁹, что при взаимодействии бензола с надзотистой кислотой нитробензол и нитрофенол образуются по схеме:

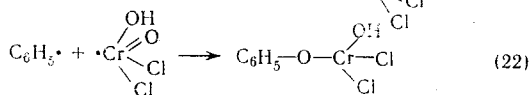
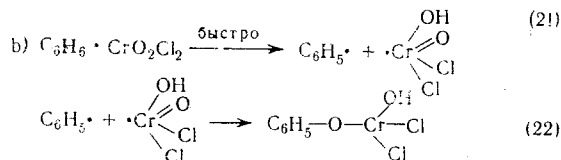
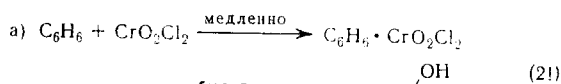


Изотопный состав продуктов реакции показал, что отщепление воды и водорода идет с кинетическим изотопным эффектом и, следовательно, происходит в медленных стадиях реакций (20). Еще один возможный механизм образования нитрофенола — гидроксирование нитробензола — нельзя отличить от механизма (20) на основании обсуждаемых данных. Следует заметить, что для окисления надзотистой кислотой возможен и несвободнорадикальный механизм ¹² и что рассмотренные данные не позволяют сделать выбор между ним и схемой (20).

В механизме окисления углеводов хлористым хромилом (реакция Этара) оставался неясным вопрос о природе первой, наиболее важной окислительной стадии, завершающейся образованием нерастворимого комплекса углеводорода с CrO_2Cl_2 . Для этой стадии предполага-

лось ионное (например, ¹⁰⁰), радикальное ^{101–103} или молекулярное ¹⁰⁴ течение. Недавно было показано ¹⁰³, что свободнорадикальная схема хорошо согласуется со всеми литературными данными, но ее прямое подтверждение было дано лишь в работах ^{9, 10, 12, 32, 38, 105}. В них подвергались неполному окислению смеси легких и тяжелых бензола, толуола, нафталина или же растворы толуола, дифенилметана, дифенила, нафталина, антрацена, фенантрена в тяжелом бензоле или в тяжелом циклогексане. Оказалось, что в непрореагировавших остатках окислявшихся углеводородов содержались их изотопные разновидности *d*₁, что указывало на промежуточное образование радикалов, отвечающих углеводородам. При окислении толуола и дифенилметана в бензоле было получено еще одно доказательство промежуточного образования бензильных и дифенилметильных радикалов — выделены бензофенон и трифенилкарбинол — продукты окисления дифенилметана и трифенилметана, образовавшихся присоединением радикалов C₆H₅CH₂[•] или (C₆H₅)₂CH[•] к бензолу по схеме (11).

В рассматриваемых работах и в работе ¹⁰⁶ было установлено, что при окислении CrO₂Cl₂ бензола и нафталина не наблюдается кинетический изотопный эффект, а при окислении толуола и трифенилметана он имеет место. В итоге была предложена схема реакции, которая приводится ниже на примере бензола:



Аналогичные реакции идут и со второй молекулой окислителя. Процесс (22) конкурирует с обычными превращениями радикалов C₆H₅[•] в бензоле — реакцией (3), дающей бензол *d*₁, и реакцией (7). В некоторых случаях, например при окислении толуола и трифенилметана, медленной делается стадия (21, b), что и ведет к кинетическому изотопному эффекту.

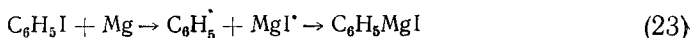
Участие свободных радикалов в реакции Этара было недавно прямо подтверждено и методом ЭПР ¹⁰⁷.

VII. РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДОВ С МЕТАЛЛАМИ

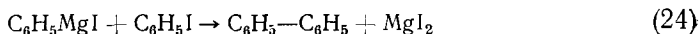
В механизме реакций органических галогенидов с металлами часто предполагается участие свободных радикалов, но лишь в немногих работах оно было обосновано убедительно. Ниже излагаются исследования взаимодействия магния, лития, натрия, калия и меди с органическими галогенидами, выполненные с помощью комбинации изотопного и масс-спектрометрического методов. В них не только доказано свободнорадикальное течение этих реакций, но и выяснены многие вопросы их механизма.

Ряд авторов (например, ^{108, 109}), на основании косвенных данных, предполагал свободнорадикальный механизм рассматриваемых реакций с магнием. Позднее ^{110, 111} были получены более убедительные его подтверждения, но оставалось неясным, насколько общее значение имеет этот механизм и сохраняется ли он в присутствии эфира, в котором обычно проводят препаративные синтезы.

При исследовании взаимодействия магния с иодбензолом в тяжелом бензоле или циклогексане ^{9, 10, 12, 38, 39, 112} отдельно анализировались вещества А, прямо выделенные из реакционной смеси, и вещества В, полученные действием воды на остаток от полного отделения соединений А. Среди соединений А были обнаружены бензолы d_0 и d_1 , что указывало на участие в реакциях свободных радикалов $C_6H_5\cdot$. Образование радикалов было объяснено схемой:

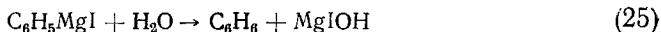


а образование бензолов d_1 и d_0 — обычными схемами (3), (4) и (5). В дифениле А из опытов в бензоле доли разновидностей от d_5 до d_2 отвечали рассчитанным по схеме (3), а разновидностей d_1 и d_0 оказалось значительно больше. Следовательно, реакции типа (3) служат главным источником дифенилов от d_5 до d_2 , и диспропорционирование (7) несущественно. Образование дифенила d_0 было объяснено реакцией:



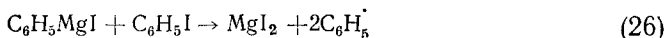
а дифенилов d_1 и части d_0 , как и в других случаях превращений с участием фенильных радикалов в бензоле, — отрывом водорода или дейтерия из среды радикалами $C_6H_5C_6H_4\cdot$. Последние возникали из иоддифенила [получавшегося по реакции (4)] по схеме, подобной (23) или (26) (см. ниже).

Бензол В образовывался по реакции



Он не содержал дейтерия, что указывало на отсутствие изотопного обмена между C_6H_5MgI и бензолом (известное, впрочем, и ранее ¹¹³). Дифенил В из опыта в бензоле, по-видимому, получался аналогичным образом из $C_6H_5C_6H_4MgI$. Он содержал немного дейтерия, вероятно в результате изотопного обмена между $C_6H_5C_6H_4MgI$ и дифенилом А в жестких условиях отделения последнего. В числе соединений В в бензоле или циклогексане получался водород ($H_2 + HD$). Образование молекул HD было объяснено дегидрированием радикалов гидродифенильного типа частицами $MgI^{\cdot-}$ или отрывом ими водорода от циклогексана и взаимодействием получавшихся при этом молекул $MgID$ с водой. Укажем, что недавно появились подтверждения существования соединений вида $MgIH$ ¹¹⁴. Дифенилы А и В из опытов в циклогексане не содержали дейтерия, так как получались по реакции (24) и при взаимодействии $C_6H_5C_6H_4MgI$ с водой.

Заметим, что возможность образования радикалов по реакциям типа (23) ставилась под сомнение (например, ^{109, 110}) и предполагалось, что радикалы получают в процессах, выражаемых суммарными уравнениями вида (24). Специальная проверка ¹¹⁵ подтвердила свободнорадикальное течение процесса (24). Это не меняет сущности приведенной трактовки механизма взаимодействия иодбензола с магнием, а лишь видоизменяет стадию (24), придавая ей радикальную интерпретацию:



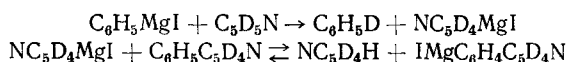
Нужно думать, что большая часть радикалов $C_6H_5\cdot$, образующихся по этой схеме, объединяется в «клетке растворителя», что объясняет высокий процент разновидности d_0 в дифениле, получаемом в бензоле C_6D_6 по реакции (26) и в дифениле А.

Возвращаясь к процессу (23) и аналогичному превращению $C_6H_5C_6H_4I$, заметим, что их свободнорадикальное течение было принято¹² потому, что без участия радикалов $MgI\cdot$ не удалось объяснить образование водорода HD. Но радикалы $MgI\cdot$ могут получаться и при термическом распаде магнийорганических соединений (см. ниже и ¹¹⁶). Таким образом, свободнорадикальная природа реакции (23) и ее аналогов остается недоказанной.

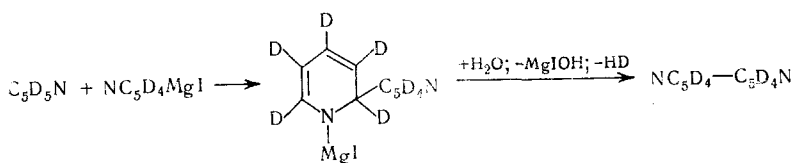
В работах^{33, 115} было показано, что свободнорадикальный механизм реакции магния с иодбензолом сохраняется в присутствии эфира. Свободнорадикальными оказались и процессы взаимодействия магния с α -иоднафталином в тяжелом бензоле, с p -иоддифенилом в тяжелом бензоле в смеси с эфиром и в тяжелом циклогексане в смеси с эфиром, с хлористым бензилом в тяжелом бензоле в смеси с эфиром. Эти реакции давали нафталины d_1 и d_0 , дифенилы d_1 и d_0 , толуолы d_1 и d_0 соответственно. Кроме того, в опытах с иоддифенилом в (бензоле+эфир) получался терфенил, а в опытах с хлористым бензилом — дифенилметан и дибензил.

Механизм названных превращений аналогичен рассмотренному выше: углеводороды RD и RH получались по схемам (11), типа (5), типа (4) с легкими ароматическими соединениями и путем отрыва радикалами водорода от эфира. Терфенил и дифенилметан образовывались по схемам типа (11), дибензил — объединением бензильных радикалов. Источником радикалов, по-видимому, служили реакции, аналогичные (26) и, возможно, типа (23).

Своеобразно течет реакция иодбензола с магнием в тяжелом пиридине²⁸. При 60° изотопный состав ее продуктов и механизм аналогичны составу продуктов и механизму разложения перекиси бензоила и фотолиза дифенилртути в пиридине (разделы II и IV). Однако при 120° в растворителе меняется соотношение изотопных разновидностей, образуются фенилпиридины с более чем четырьмя атомами дейтерия и тяжелые дипиридилы. Эти особенности были объяснены начинающимися при нагревании процессами обмена остатков MgI из магнийорганических соединений на водород пиридина и фенилпиридина:



а образование дипиридилов — реакцией:



или присоединением к пиридину пиридных радикалов термического происхождения.

Приведенные объяснения были подтверждены тем, что реакция между C_6H_5MgI и тяжелым пиридином давала при 120° те же продукты и с теми же особенностями изотопного состава, что и взаимодействие C_6H_5I с магнием.

В работе¹¹⁷ были исследованы реакции C_6H_5MgBr с $CoCl_2$, $AgBr$, $CuCl_2$, $PtCl_4$, $HgBr_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ и $CrCl_3$ в среде тяжелого бензола в смеси с эфиром. Литература о механизме превращений этого типа (например, ¹¹⁸⁻¹²⁴) содержит ряд противоречий. Оставалось неясным также, участвуют ли в реакциях свободные радикалы.

Их образование было установлено во всех перечисленных случаях, так как получались бензолы d_1 и d_0 и дифенилы, содержавшие дейтерий. Главную часть дифенилов составляла разновидность d_0 . В ряде случаев их изотопный состав нельзя было объяснить без предположения о диспропорционировании радикалов гидродифенильного типа, получавшихся в промежуточных стадиях образования дифенилов.

Источник радикалов обнаружился в опытах с HgBr_2 и SnCl_4 , основными продуктами которых были устойчивые дифенилртуть и тетрафенилолово. Надо полагать, что радикалы получались на стадии образования этих металлоорганических соединений, так как их распад не шел. Возможно, что и другие металлоорганические соединения, которые считают промежуточными продуктами рассматриваемых реакций¹¹⁸, получают по свободнорадикальной схеме. Распад, по крайней мере, некоторых из них^{119–121, 125}, также, вероятно, идет с участием радикалов.

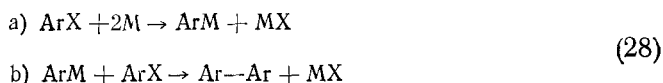
Преобладание разновидности d_0 в дифенилах, получавшихся в описываемых опытах, можно объяснить тем, что большая часть дифенилов получалась из фенильных остатков, не ставших свободными радикалами. Эти остатки объединялись в реакционном комплексе, в «клетке растворителя» или на поверхности металлов. Освобождалось лишь несколько процентов остатков C_6H_5 , которые и давали дейтерированные дифенилы.

В обсуждаемой работе было показано также, что бензолы d_1 и d_0 образуются при нагревании до 50° и при окислении кислородом воздуха раствора $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ в смеси тяжелого бензола с эфиром.

Участие свободных радикалов в реакциях органических галогенидов со щелочными металлами оставалось плохо изученным. Давно предложенная¹²⁶ простая радикальная схема:



сейчас не может быть принята, так как установлено, что в стадиях реакции Фиттига образуются металлоорганические соединения. Альтернативная схема^{127, 128}



не исключает возникновения радикалов как при образовании металлоорганических соединений, так и при их взаимодействии с арилгалогенидами¹²⁹. Радикалы были найдены в некоторых случаях реакции Бюрца^{130, 131}, но не в реакции Фиттига^{9, 112}.

Исследование взаимодействия лития с фторбензолом в тяжелом бензоле^{132, 133} показало, что при реакции получают бензолы d_1 и d_0 , а соотношение остальных разновидностей бензола не меняется. Этим было доказано участие в превращении радикалов $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$, так как фениллитий не вступает в изотопный обмен с бензолом¹³⁴. Участие радикалов подтвердил изотопный состав дифенила, оказавшийся характерным для свободнорадикального механизма (см. разделы II–IV). В тяжелом циклогексане при нагревании образуются бензолы d_1 и d_0 и дифенил. При 20° дифенил не получается, и, следовательно, процесс останавливается на стадии образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$. В этих условиях бензол d_1 также не получался.

Приведенные данные показывают, что радикалы $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ возникают при взаимодействии $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ с $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, дающем дифенил, а не в процессе образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$.

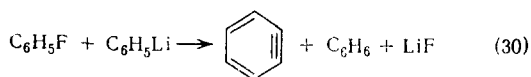
Течение рассматриваемой реакции было изображено схемами (28, а), вида (26) с участием C_6H_5Li и C_6H_5F , реакцией:



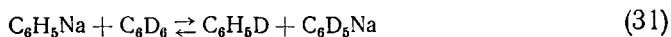
и схемами (3), (5) и типа (4), а также аналогичными превращениями фтордифенила, образующегося по последней схеме.

Радикалы $C_6H_5\cdot$, получающиеся по реакции вида (26), по-видимому, рекомбинируются главным образом в «клетке растворителя». Поэтому большую часть дифенила составляет разновидность d_0 .

В бензолах ($d_1 + d_0$) доля бензола d_1 значительно меньше, чем в других реакциях, идущих с участием радикалов $C_6H_5\cdot$. Это было объяснено тем, что сверх обычных путей образования бензола d_0 он получается по реакции:



Исследование механизма взаимодействия иодбензола с натрием осложняется изотопным обменом фенилнатрия с бензолом^{19, 112}:



который, как и превращения фенильных радикалов, ведет к бензолу d_1 . Аналогичные процессы с участием дифенила искажают его изотопный состав.

В работах^{132, 133} было, однако, показано, что за несколько часов при комнатной температуре, без перемешивания, обмен не наблюдается, но что и в этих условиях в бензоле после опыта появляются разновидности d_1 и d_0 , соотношение остальных не меняется, а в получающемся дифениле соотношение изотопных разновидностей оказывается характерным для радикального механизма процесса. Все это показывает, что в реакции участвуют свободные радикалы $C_6H_5\cdot$. Этот вывод подтвердили и опыты в тяжелом циклогексане.

Механизм реакции следует изобразить схемами, аналогичными принятым для взаимодействия фторбензола с литием. Как и в опытах с литием, в образующихся бензолах ($d_1 + d_0$) необычно снижена доля разновидности d_1 , что было объяснено реакцией типа (30) с участием иодбензола и фенилнатрия. Течение таких процессов было убедительно доказано¹³⁵.

Рассмотренные данные показали, что та часть работы¹¹², в которой был сделан вывод о несвободнорадикальном механизме реакции натрия с иодбензолом, неверна.

Выше говорилось, что изотопный обмен водорода между C_6H_5Na и C_6D_6 не наблюдается в отсутствие перемешивания. Это было объяснено тем, что бензол не проникает или очень медленно проникает в толщу слоя из фенилнатрия и NaI , окружающую зерна металла или во внутренние слои кристаллов фенилнатрия. Поэтому обмен идет лишь на поверхности и остается незамеченным. Такую трактовку подтверждает то, что перемешивание, ведущее к механическому разрушению упомянутого слоя и к дроблению кристаллов фенилнатрия, а также увеличение времени контакта C_6H_5Na и C_6D_6 и нагревание способствуют обмену. Последний обнаруживается по появлению дейтерия в бензойной кислоте, полученной из фенилнатрия, и по перераспределению дейтерия (часто доходящему до статистического распределения) между изотопными разновидностями бензола и дифенила. Обмен фенилнатрия с бензолом не доходит, однако, до равновесия даже в жестких условиях, и часть бензойной кислоты остается легкой. Другая ее часть состоит из набора

изотопных разновидностей, отвечающего статистическому распределению.

Эти наблюдения подтвердили давно предполагавшееся^{127, 128, 136, 137} существование упомянутого выше плохопроницаемого слоя на поверхности зерен натрия и показали плохую проницаемость кристаллов C_6H_5Na для бензола.

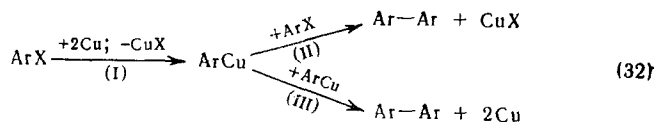
В рассматриваемых работах^{132, 133} были еще исследованы реакции фторбензола с натрием и калием и показан их свободнорадикальный механизм.

В последующих работах^{133, 138} были исследованы различные случаи реакции Фиттига и Вюрца и найдено, что свободнорадикальный механизм весьма вероятен для взаимодействия натрия с *p*-иоддифенилом, α -иоднафталином, 9-иодфенантроном, иодмезитиленом, 2,4,6-триэтил-иодбензолом, 2,4,6-триизопропилбромбензолом, бромистым бензилом, дифенилбромметаном и трифенилхлорметаном в тяжелых бензоле или циклогексане и для реакции натрия с иодистым этилом в среде тяжелого нафталина. Во всех этих превращениях получались углеводороды RD и RH , отвечающие взятым галогенидам, и не было обнаружено признаков изотопного обмена соединений $R-Na$ с растворителями, который, как и реакции радикалов R^\cdot , мог бы давать молекулы RD .

В рассматриваемой работе было показано также, что трифенилметильные радикалы, подобно многим арильным и алкильным радикалам, отрывают водород от бензола. Это превращение идет, по-видимому, с промежуточной стадией присоединения — по типу реакций (3).

В трактовках механизма взаимодействия арилгалогенидов с медью (реакции Ульмана) предполагалось, что галогенид образует на поверхности металла полярный комплекс, атакующий вторую молекулу галогенида^{139, 140}, или что под действием меди получают свободные радикалы, превращения которых и дают продукты реакции^{141, 142}, или, наконец, что в стадиях процесса образуются медьорганические соединения¹³⁹. Последний взгляд недавно получил веские подтверждения.

Участие радикалов было доказано в работах^{133, 143} на примерах взаимодействия меди с иодбензолом, *p*-иоддифенилом и α -иоднафталином в растворе тяжелого бензола или циклогексана. В реакциях получались бензолы, дифенилы, нафталины d_1 и d_0 , а дифенил, выделенный в опытах с C_6H_5I в бензоле, имел изотопный состав, согласующийся со свободнорадикальной схемой образования. Углеводороды ($d_1 + d_0$), получавшиеся в бензоле, содержали значительно больше разновидности d_0 , чем при других свободнорадикальных превращениях. По-видимому, здесь, как при взаимодействии арилгалогенидов с литием или натрием, наряду с обычными источниками углеводородов d_1 и d_0 (процессами типов (3), (4), (5), (11)), углеводороды d_0 получают по реакциям вида (30), которые при высокой температуре опытов (210—230°) делаются возможными для медьорганических соединений. В рассматриваемых работах была принята предложенная ранее¹⁴⁴ схема реакции Ульмана с участием медьорганических соединений:



с тем лишь уточнением, что в ее стадиях I, II или в обеих имеет место промежуточное образование арильных радикалов. Эти процессы, по-видимому, протекают так, что с поверхности в раствор уходит лишь часть радикалов. Поэтому большая часть образующихся диариллов не содержит дейтерия. Реакции III, вероятно, идут в реакционном комплексе¹⁴⁴.

VIII. ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ МЕТОДА

В заключение нам остается выяснить, насколько общее значение имеют закономерности поведения радикалов и критерии свободнорадикального механизма, о которых шла речь в обзоре.

Эти закономерности и критерии были установлены для различных углеводородных радикалов — алкильных, арильных с различным числом ядер, аралкильных (в том числе столь устойчивых, как трифенилметил), пространственно-затрудненных. Можно думать, что аналогично ведет себя огромное большинство углеводородных радикалов. Различий в поведении можно ожидать лишь у наиболее пространственно-затрудненных радикалов (например, 2,4,6-три-трет.-бутилфенила), так как для них должно быть затруднено присоединение к ароматическим ядрам, дегидрирование и диспропорционирование продуктов присоединения. Этого же следует ожидать для радикалов, не способных присоединяться к ароматическим системам по каким-либо другим причинам.

Дегидрирование типа (11) может осуществляться не только радикалами R^{\cdot} , но и другими присутствующими в системе радикалами или окислителями X . Эта конкуренция может приводить к тому, что образование соединений RD подавляется преимущественным образованием XD , и один из критериев свободнорадикального механизма не обнаруживается. Такая возможность, по-видимому, реализуется редко и ни разу не наблюдалась в рассмотренных выше работах, даже в случаях окисления углеводородов хлористым хромилом (раздел VI), когда концентрация сильного окислителя была высока.

Вероятность осложнений этого рода особенно велика в случае малоактивных радикалов R^{\cdot} .

Образованию молекул RD может препятствовать взаимодействие радикалов R^{\cdot} с одновременно возникающими радикалами X^{\cdot} . Однако это требует столкновения двух короткоживущих частиц, и такой процесс обычно не может конкурировать с реакцией типа (11), в которой R^{\cdot} присоединяется к растворителю, присутствующему в большой концентрации, и реагирует с относительно устойчивыми радикалами циклогексацидильного типа. Взаимодействие R^{\cdot} с X^{\cdot} (и подавление одного из критериев свободнорадикального механизма) может играть существенную роль в случаях, когда радикалы X^{\cdot} малоактивны и концентрация их высока.

Еще одно осложнение связано с тем, что диспропорционирование типа (1, b) всегда конкурирует с дегидрированием вида (11) под действием радикалов R^{\cdot} или других радикалов или окислителей. Результатом конкуренции может быть подавление диспропорционирования. При этом не обнаруживаются его следствия, например снижения содержания формы d_5 и повышения содержания формы d_2 в соединениях типа $R-C_6H_5$, образующихся при взаимодействии радикалов R^{\cdot} с бензолом. В разделах V и VII было рассмотрено несколько таких примеров, но показано, что и в этих случаях можно уверенно делать выводы о свободнорадикальном механизме реакций по изотопному составу соединений вида $R-C_6H_5$.

Подавление диспропорционирования, как уже говорилось, приводит к исчезновению критериев свободнорадикального механизма, предложенных Илиэлом и сотр., так как все они — следствие процессов диспропорционирования.

Выше было показано, что большинство исследованных радикалов отрывает дейтерий от тяжелого циклогексана и метильной группы тяжелого толуола, давая углеводороды RD (и RH). Этот критерий свободнорадикального механизма пригоден для наиболее реакционноспо-

собных радикалов, но не годится, например, в случае бензильных радикалов.

Весь материал настоящего обзора показывает, что изложенный в нем метод индикации свободных радикалов и изучения механизма свободнорадикальных превращений дает надежные результаты для широкого круга реакций с участием или предполагаемым участием углеродородных радикалов в растворителях различной природы. Применимость этого метода для изучения радикалов других типов пока остается невыясненной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Семенов, М. Я. Туркина, Зав. лаб., **24**, 1084 (1958).
2. Г. А. Семенов, М. Я. Туркина, В. В. Торшина, В. И. Карпунин, Сб. трудов ГИПХ'а, Л., 1960, вып. 45, 133.
3. О. А. Реутов, Усп. химии, **23**, 426 (1954).
4. R. Huisgen, G. Horeld, Lieb. Ann., **562**, 137 (1949).
5. R. Huisgen, G. Sorge, там же, **566**, 162 (1950).
6. E. L. Eliel, S. Meyerson, Z. Welvart, S. H. Wilen, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2936 (1960).
7. D. F. De Tar, R. A. J. Long, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4742 (1958).
8. E. L. Eliel, M. Eberhardt, O. Simamura, Tetrahedron Letters, **1962**, 749.
9. И. П. Грагеров, М. Я. Туркина, ДАН СССР, **140**, 1317 (1961).
10. J. P. Gragerov, M. J. Turkina, Kernenergie, **5**, 365 (1962).
11. И. П. Грагеров, М. Я. Туркина, ЖОХ, **33**, 1894 (1963).
12. И. П. Грагеров, Докт. диссерт., Ин-т физич. химии АН УССР, Киев 1963.
13. A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxids, N. Y.—London, 1954.
14. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960.
15. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, **90**, 569 (1953).
16. Г. А. Разуваев, М. А. Шубенко, ДАН, **67**, 1049 (1949); ЖОХ, **20**, 175 (1950).
17. J. M. Blair, D. Bryce-Smith, B. W. Pengilly, J. Chem. Soc., **1959**, 3174.
18. J. M. Blair, D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., **1960**, 1788.
19. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, М. А. Шубенко, В. А. Войтович, Укр. хим. ж., **22**, 45 (1956).
20. Г. Г. Петухов, Усп. химии, **30**, 1433 (1961).
21. И. А. Коршунов, А. А. Орлова, ЖОХ, **28**, 45 (1958).
22. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Б. Г. Затеев, ДАН, **127**, 348 (1959).
23. Г. А. Разуваев, Б. Г. Затеев, Г. Г. Петухов, ДАН, **130**, 336 (1960).
24. Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян, Е. А. Израилевич, ЖФХ, **31**, 1019 (1957).
25. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Э. А. Тросман, В. А. Боровикова, Труды по химии и хим. технологии, Горький, 1961, № 1, 12.
26. И. П. Грагеров, А. Ф. Левит, ЖОрХ, **3**, 1530 (1967).
27. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Л. Ф. Кудрявцев, М. А. Шубенко, ЖОХ, **33**, 2764 (1963).
28. М. Я. Туркина, И. П. Грагеров, ЖОрХ, **5**, 585 (1969).
29. E. Olearts, J. C. Jungers, Disc. Faraday Soc., **2**, 222 (1947).
30. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, М., 1948.
31. И. П. Грагеров, Б. В. Чижев, ЖОрХ, **1**, 578 (1965).
32. I. P. Gragerov, Isotopenpraxis, **3**, 141 (1967).
33. Б. В. Чижев, Кандид. диссерт., Ин-т физич. химии АН УССР, Киев, 1964.
34. Б. В. Чижев, И. П. Грагеров, ЖОрХ, **4**, 1309 (1968).
35. И. П. Грагеров, И. З. Коростышевский, М. П. Пономарчук, Б. В. Чижев, ЖОрХ, **4**, 537 (1968).
36. И. П. Грагеров, Б. В. Чижев, ЖОрХ, **1**, 838 (1965).
37. И. П. Грагеров, М. Я. Туркина, ЖОХ, **33**, 1910 (1963).
38. И. П. Грагеров, М. Я. Туркина, Тр. конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1962, т. I, 373.
39. М. Я. Туркина, Кандид. диссерт., ЛГУ, Ленинград, 1964.
40. Ю. А. Каплин, Л. Ф. Кудрявцев, Г. Г. Петухов, ЖОХ, **36**, 1061 (1966).
41. Ю. А. Каплин, Кандид. диссерт., ГГУ, Горький, 1968.
42. Б. А. Долгопосок, Б. А. Ерусалимский, В. А. Король, Л. М. Романов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 810.

43. A. S. Gordon, S. R. Smith, J. R. McNesby, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5059 (1959).
44. W. Th. Nauta, D. Mulder, *Rec. trav. chim.*, **58**, 1070 (1939).
45. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Ю. А. Каплин, *ДАН*, **135**, 342 (1960).
46. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, *Тр. по химии и химической технологии, Горький*, 1961, вып. 1, 150.
47. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Ю. А. Каплин, Л. Ф. Кудрявцев, *ДАН*, **141**, 371 (1961).
48. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Ю. А. Каплин, О. Н. Дружков, *ДАН*, **152**, 1122 (1963).
49. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, В. А. Титов, О. Н. Дружков, *ЖОХ*, **35**, 481 (1965).
50. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Р. Ф. Галиулина, Н. Н. Шабанова, *ЖОХ*, **34**, 3812 (1964).
51. Р. Ф. Галиулина, Кандид. диссерт., ГГУ, Горький, 1968.
52. D. R. Augood, G. H. Williams, *Chem. Rev.*, **57**, 123 (1957).
53. O. C. Dermer, M. T. Edmison, Там же, **57**, 77 (1957).
54. G. H. Williams, *Homolytic Aromatic Substitution*, Pergamon Press, 1960.
55. D. H. Hey, W. A. Waters, *Chem. Rev.*, **21**, 169 (1937).
56. W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 2007; **1939**, 864.
57. C. S. Marvel, H. Z. Friedlander, S. Svain, мл., H. K. Inskip, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3846 (1953).
58. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Б. Г. Затеев, *ДАН*, **127**, 803 (1959).
59. D. H. Hey, J. Porter, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 79, 88.
60. W. A. Waters, Там же, **1937**, 113.
61. A. T. Blomquist, J. R. Johnson, H. S. Sykes, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2446 (1963).
62. D. H. Hey, G. S. Mirsa, *Disc. Faraday Soc.*, **2**, 279 (1947).
63. D. F. De Tar, C. S. Savat, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5116 (1953).
64. D. H. Hey, M. J. Perkins, G. H. Williams, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 445.
65. R. A. Abramovitch, W. A. Hymers, J. B. Rajan, R. Wilsom, Там же, **1963**, 1507.
66. J. F. Garst, R. S. Cole, Там же, **1963**, 679.
67. G. A. Russell, F. K. Bridger, Там же, **1963**, 737.
68. C. Rüchardt, B. Freudenberg, Там же, **1964**, 3623.
69. D. B. Denney, N. E. Gershman, A. Applebaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3180 (1964).
70. E. L. Eliel, J. G. Saha, Там же, **86**, 3581 (1964).
71. В. Е. Бахман, Р. А. Гофман, *Сб. Органические реакции*, ИЛ, М., 1950, т. 2, стр. 244.
72. C. Rüchardt, E. Merz, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2431.
73. J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4257.
74. И. П. Грагеров, М. Я. Туркина, *ЖОХ*, **33**, 1907 (1963).
75. М. Я. Туркина, А. Ф. Левит, Б. В. Чижов, И. П. Грагеров, *ЖОрХ*, **5**, 1237 (1969).
76. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1947**, 213.
77. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, *Ученые записки МГУ*, **132**, 109 (1950).
78. Г. П. Миклухин, *Изотопы в органической химии*, Изд. АН УССР, Киев, 1961, стр. 253.
79. Д. Н. Курсанов, В. В. Воеводский, *Усп. химии*, **23**, 641 (1954).
80. И. П. Грагеров, Б. В. Чижов, *ЖОрХ*, **1**, 1264 (1965).
81. И. П. Грагеров, А. Ф. Левит, *ЖОрХ*, **3**, 550 (1967).
82. И. П. Грагеров, А. Ф. Левит, *ЖОрХ*, **4**, 10 (1968).
83. А. Ф. Левит, И. П. Грагеров, *ЖОрХ*, **5**, 310 (1969).
84. И. П. Грагеров, А. Ф. Левит, Ю. А. Зонов, М. Я. Туркина, *ДАН*, **150**, 109 (1963).
85. А. Ф. Левит, Канд. диссерт., Ин-т физич. химии АН УССР, Киев, 1962.
86. W. A. Waters, *Quart. Rev.*, **12**, 277 (1958).
87. J. W. Ladbury, C. F. Cullis, *Chem. Rev.*, **58**, 403 (1948).
88. D. A. House, Там же, **62**, 185 (1962).
89. S. Gordon, A. R. Van Dyken, T. F. Doumani, *J. Phys. Chem.*, **62**, 20 (1958).
90. И. П. Грагеров, А. Ф. Левит, *ЖОрХ*, **4**, 749 (1968).
91. J. H. Merz, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2427.
92. G. Stain, J. Weiss, Там же, **1949**, 3245, 3254.
93. J. H. Baxendale, J. Magee, *Disc. Faraday Soc.*, **14**, 160 (1953).
94. J. H. Baxendale, J. Magee, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 205 (1955).
95. W. A. Waters, *Progress in Organic Chemistry*, **5**, 1, London, Butterworth, 1961.
96. Л. И. Карташова, З. С. Булановская, Е. В. Барелко, Я. М. Варшавский, М. А. Проскурнин, *ДАН*, **136**, 143 (1961).
97. М. А. Проскурнин, *ДАН*, **116**, 74 (1957).

98. В. А. Толкачев, Ю. Н. Молин, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, ДАН, **140**, 991 (1961).
99. E. Halfpenny, P. L. Robinson, J. Chem. Soc., **1952**, 928, 939.
100. J. Necsoiu, A. T. Balaban, I. Pascaru, E. Sliam, M. Elian, C. D. Nemitescu, Tetrahedron, **19**, 1133 (1963).
101. K. B. Wiberg, B. Marshall, G. Fester, Tetrahedron Letters, **1962**, 345.
102. K. B. Wiberg, P. A. Lapse, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2612 (1964).
103. K. B. Wiberg, R. Eisenhal, Tetrahedron, **20**, 1151 (1964).
104. R. A. Stairs, Canad. J. Chem., **40**, 1656 (1962); **42**, 550 (1964).
105. И. П. Грагеров, М. П. Пономарчук, ЖОрХ, **3**, 458 (1967).
106. И. П. Грагеров, М. П. Пономарчук, ЖОХ, **32**, 3568 (1962).
107. М. П. Пономарчук, Канд. диссерт., Ин-т физич. химии АН УССР, Киев, 1969.
108. H. Gilman, R. E. Forthergill, J. Am. Chem. Soc., **50**, 3334 (1928), **51**, 3149 (1929).
109. M. S. Kharasch, O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, главы V и XIV, Prentice-Hill, N. Y., 1954.
110. D. Bryce-Smith, G. F. Cox, J. Chem. Soc., **1958**, 1050.
111. C. Rüchardt, H. Trautwein, Ber., **95**, 1197 (1962).
112. И. П. Грагеров, М. Я. Туркина, ЖОХ, **33**, 1901 (1963).
113. И. А. Коршунов, А. П. Баталов, ЖОХ, **29**, 4048 (1959).
114. R. A. Firestone, Tetrahedron Letters, **1967**, 2629.
115. М. М. Алексанкин, Б. В. Чижев, И. В. Гольденфельд, И. П. Грагеров, ЖОрХ, **1**, 1909 (1965).
116. M. S. Kharasch, W. H. Urry, J. Org. Chem., **13**, 101 (1948).
117. М. М. Алексанкин, Л. И. Филелеева, И. П. Грагеров, ЖОрХ, **4**, 1439 (1968).
118. H. Gilman, M. Lichtenwalter, J. Am. Chem. Soc., **61**, 957 (1939).
119. M. S. Kharasch, E. K. Fields, Там же, **63**, 2316 (1941).
120. A. L. Wilds, W. B. Mc Cormack, J. Org. Chem., **14**, 45 (1939).
121. F. W. Frey мл., Там же, **26**, 5187 (1961).
122. W. M. Smith, J. Org. Chem., **26**, 4206 (1961).
123. M. Tsutsui, H. Leiss, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1367 (1959).
124. L. H. Slauch, Там же, **83**, 2734 (1961).
125. C. E. H. Bawn, F. J. Whitby, Disc. Faraday Soc., **2**, 228 (1947).
126. W. E. Bachman, H. T. Clarke, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2089 (1927).
127. A. A. Morton, J. B. Davidson, H. A. Newey, Там же, **64**, 2240 (1942).
128. A. A. Morton, J. B. Davidson, B. L. Hakan, Там же, **64**, 2242 (1942).
129. O. Blum-Bergmann, Там же, **60**, 1999 (1938).
130. D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., **1956**, 1603.
131. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, ЖОХ, **33**, 406 (1963).
132. И. П. Грагеров, Л. Ф. Касухин, ЖОХ, **38**, 2393 (1968).
133. Л. Ф. Касухин, Кандид. диссерт., Ин-т физич. химии АН УССР, Киев, 1969.
134. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Р. Ф. Галиулина, Т. Н. Бревнова, ЖОХ, **31**, 2347 (1961).
135. G. Ehrhart, Chem. Ber., **96**, 2042 (1963).
136. A. A. Morton, J. R. Stevens, J. Am. Chem. Soc., **53**, 4028 (1931).
137. W. E. Bachmann, F. J. Wiselogle, Там же, **58**, 1943 (1936).
138. И. П. Грагеров, Л. Ф. Касухин, ЖОрХ, **5**, 9 (1969).
139. P. E. Fanta, Chem. Rev., **38**, 139 (1946); **64**, 613 (1964).
140. J. Forrest, J. Chem. Soc., **1960**, 566; 574, 581, 589, 592, 594.
141. W. S. Rapson, R. G. Schuttleworth, Nature, **147**, 675 (1941).
142. H. E. Norsten, J. Chem. Soc., **1955**, 3081.
143. И. П. Грагеров, Л. Ф. Касухин, ЖОрХ, **5**, 3 (1969).
144. A. H. Lewin, T. Cohen, Tetrahedron Letters, **1965**, 4531.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев