

УДК 541.515

РЕАКЦИИ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ ДРУГ С ДРУГОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Е. Т. Денисов

В обзоре собраны и проанализированы результаты количественных кинетических исследований жидкофазных реакций атомов и свободных радикалов друг с другом. Рассмотрены такие вопросы, как диффузионный механизм рекомбинации атомов в растворе, конкуренция реакций рекомбинации и диспропорционирования алкильных радикалов в жидкой фазе, механизмы реакций вторичных и третичных перекисных радикалов, влияние вязкости, внутреннего давления и диэлектрической постоянной жидкости на константу скорости реакции радикалов между собой, а также роль радикальных водородных связей. Приведены значения констант скоростей для 142 реакций атомов и радикалов друг с другом в различных растворителях.

Библиография — 165 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	62
II. Рекомбинация атомов в растворе	63
III. Диспропорционирование и рекомбинация алкильных радикалов	64
IV. Реакции радикалов HO^\bullet и RO^\bullet	69
V. Реакции между перекисными радикалами	69
VI. Реакции радикалов со свободной валентностью на азоте и олове	86
VII. Реакции между свободными радикалами разных типов	86
VIII. Влияние растворителя. Вязкость растворителя	88

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции атомов и радикалов друг с другом играют важную роль в разнообразных свободно-радикальных превращениях. В цепных реакциях, таких, как полимеризация, окисление, галоидирование, элементарные акты между свободными радикалами ответственны за обрыв цепей (в отсутствие ингибиторов). Поэтому от констант скоростей этих реакций зависит концентрация свободных радикалов, а следовательно, и скорость цепного процесса. Атомы и радикалы возникают в жидкости при воздействии света и проникающего излучения. Очень часто в таких случаях реакции между свободными радикалами определяют не только скорость, но и состав образующихся продуктов.

Активные свободные радикалы и атомы реагируют друг с другом очень быстро, что в течение длительного времени сдерживало количественное изучение этих реакций. Разработка и распространение кинетических методов изучения быстрых реакций были важной предпосылкой интенсивного развития исследования радикальных реакций, которое наблюдается за последние 20 лет. В настоящее время в химической кинетике накоплен обширный материал по реакциям рекомбинации и диспропорционирования свободных радикалов. Интерес к этим реакциям не случаен, так как они являют собой пример взаимодействия химически высокоактивных частиц и вместе с тем занимают важное место в цепных процессах. Целью настоящего обзора является рассмотрение экспериментальных данных и теоретических концепций по реакциям атомов и радикалов друг с другом в растворе.

Измерение констант скоростей реакций атомов и радикалов проводится с помощью следующих методов: парамагнитного резонанса (ЭПР), методов нестационарной кинетики цепных реакций (НКР), метода прерывистого освещения (секторный метод) (ПО), флеш-метода (ФМ), импульсного радиолиза (ИР), струевых методов (СМ), метода фотохимической пространственной прерывности (ФПП), метода конкурирующих реакций (МКР). Эти методы описаны в монографиях и статьях¹⁻⁸.

II. РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ В РАСТВОРЕ

В газовой фазе рекомбинация атомов происходит при тройных столкновениях двух атомов с третьей частицей (молекулой, атомом), которая частично дезактивирует образующуюся из атомов возбужденную молекулу. В растворе третья частица в виде молекулы растворителя всегда присутствует. Поэтому скорость рекомбинации атомов в растворе лимитируется лишь их диффузией. Константы скорости рекомбинации атомов водорода, брома и иода близки друг к другу (табл. 1) и лежат в диапазоне $1-3 \cdot 10^{10}$ л/моль·сек. Поскольку в каждом элементарном акте рекомбинации исчезают 2 атома и образуется одна молекула, то в условиях стационарности $w_i = 2k[x]^2$, где w_i — скорость иницирования, k — константа скорости рекомбинации. В табл. 1 и в последующих таблицах приведены значения $\lg(2k)$, размерность k везде л/моль·сек.

Константа скорости диффузии связана с коэффициентом диффузии уравнением Смолуховского¹⁹: $k_D = 4\pi\sigma DN/1000$, где σ — диаметр диффундирующей частицы, см; N — число Авогадро; D — коэффициент диффузии, см²/сек; k_D выражена в л/моль·сек. Диаметр атома иода равен 4,3 Å. В табл. 2 приведены вычислительные из экспериментальных величин k коэффициенты диффузии атома иода¹⁴ и для сравнения приведены найденные экспериментально коэффициенты диффузии молекул иода^{20, 21}.

Используя уравнение Стокса — Эйнштейна: $D = kT/3\pi\eta\sigma$, можно выразить k_D через вязкость η : $k_D = 8RT/3000\eta$. В соответствии с этим выражением для различных растворителей произведение $k_D\eta T^{-1}$ должно

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости рекомбинации атомов в растворе
($0=4,57 \cdot T/1000$)

Атом	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg(2k)$	Метод	Ссылки на литературу
H	H ₂ O, pH=3	25	10,08	ИР	9
H	H ₂ O, pH=0,4—3	25	10,415	ИР	10
H	H ₂ O, pH=0,1—1,0	25	10,48	ИР	11
H	H ₂ O, pH=2	25	10,30	ИР	12
	Среднее значение		10,30±0,13		
Br	CCl ₄	25	10,6	ФМ	13
I	CCl ₄	15—35	14,40—5,6/0	ПО	14
I	CCl ₄	25	10,06	ФМ	15
I	CCl ₄	25—50	12,49—3,2/0	ФМ	16
I	CCl ₄	25	10,64	ФМ	17
I	CCl ₄	25	10,30	ФМ	18
	Среднее значение при	25	10,28±0,15		
I	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	15—35	12,20—2,4/0	ПО	14
I	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	25	10,30	ПО	18
I	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	25	10,64	ПО	17
I	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	25	10,56	ПО	16
I	Cl ₂ C=CCl—CCl=CCl ₂	15—35	12,50—3,3/0	ПО	14

ТАБЛИЦА 2

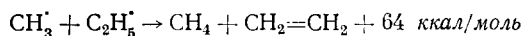
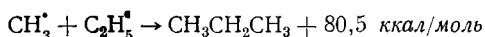
Коэффициенты диффузии атомарного¹⁴ и молекулярного иода^{20,21}

Растворитель	<i>t</i> , °C	$10^5 D_1$, см ² /сек	$10^5 D_{I_2}$, см ² /сек
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	15	3,5	—
<i>n</i> -C ₈ H ₁₄	25	4,0	4,05
CCl ₄	17,5	2,1	1,30
CCl ₄	25	2,5	1,50
CCl ₄	38	4,1	1,84
CCl ₂ =CCl—CCl=CCl ₂	15	1,4	—
CCl ₂ =CCl—CCl=CCl ₂	25	1,9	—
CCl ₂ =CCl—CCl=CCl ₂	35	2,1	—

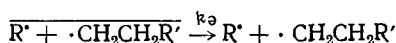
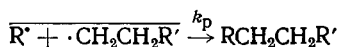
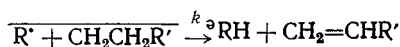
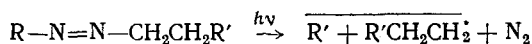
быть постоянным. На самом деле в случае атомов иода $k_D\eta/T$ меняется от растворителя к растворителю¹⁴: при 25° в *n*-C₆H₁₄ оно равно $1,29 \cdot 10^5$, в CCl₄— $2,22 \cdot 10^5$ и в C₄Cl₆— $6,15 \cdot 10^5$. Следовательно, уравнение Стокса—Эйнштейна строго не выполняется для диффузии атомов в жидкости. Это можно объяснить тем, что вязкость зависит от размеров и сил взаимодействия между молекулами растворителя, в то время как коэффициент диффузии определяется взаимодействием между диффундирующей частицей и молекулами растворителя.

III. ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ И РЕКОМБИНАЦИЯ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Алкильные радикалы реагируют друг с другом двумя способами: рекомбинируют с образованием новой C—C-связи и диспропорционируют по реакции отрыва атома H одним радикалом от другого с образованием олефина и парафина. В качестве примера можно привести реакцию метильного радикала с этильным:



Теплоты этих реакций рассчитаны на основании данных по теплотам образования радикалов, приведенным в справочнике²². Отношение констант скоростей диспропорционирования и рекомбинации алкильных радикалов было измерено экспериментально следующим образом. В растворителе проводился фотохимический распад азосоединения, в результате которого протекали следующие реакции:

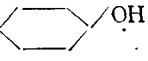


Диспропорционирование и рекомбинация радикалов протекали в клетке растворителя. Поскольку олефин $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ получался только по реакции диспропорционирования, а углеводород $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}'$ — по реакции рекомбинации, то на основании анализа продуктов по соотношению олефина и парафинового углеводорода определяют отношение констант скоростей: $k_d/k_p = [\text{CH}_2=\text{CHR}']/[\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}']$. Как видно из табл. 3, это отношение зависит от строения реагирующих радикалов и лежит в диапазоне 0,1—1. Разница

ТАБЛИЦА 3

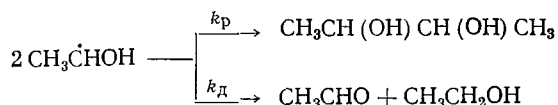
Соотношение между диспропорционированием и рекомбинацией радикалов со свободной валентностью на углеводе

$$(\theta = 4,57 \cdot T/1000)$$

Радикалы	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg (k_d/k_p)$	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3\dot{\text{C}} + \text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16} + \text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	-75—100	$\bar{2},416 \pm 0,40/\theta$	23
$\text{CH}_3\dot{\text{C}} + \text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0	$\bar{2},875$	24
$\text{CH}_3\dot{\text{C}} + \text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	0	$\bar{2},965$	24
$2\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	65	$\bar{1},16$	25
$2\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0	$\bar{1},25$	26
$2\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0	$\bar{1},27$	26
$2\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	0	$\bar{1},305$	26
$2\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	0	$\bar{1},415$	26
$2\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	65	$\bar{1},38$	25
$2\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$	газ. фаза	0	$\bar{1},115$	26
$2\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	-75—99	$\bar{2},94 \pm 0,37/\theta$	27
$2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	20—60	$\bar{2},73$	28
2 цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\dot{\text{C}}$	цикло- C_6H_{12}	23	0,04	29
$2\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{NOH}$	H_2O	23	$\bar{1},40$	30
	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	25	0,30	31
$2\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3^-$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	0—60	$\bar{1},99 - 2,26/\theta$	32

в энергиях активации рекомбинации и диспропорционирования для реакций $\text{CH}_3\dot{\text{C}} + \text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}} + \text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}$ составляет: $E_p - E_d = 0,4$ ккал/моль. При переходе от раствора к твердому состоянию $\lg(k_d/k_p)$ уже не зависит от температуры²⁶.

Оксиалкильные радикалы по реакции рекомбинации образуют диол, а по реакции диспропорционирования — спирт и карбонильное соединение, например:



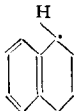
Отношения констант k_d/k_p вычислены на основании состава продуктов, образующихся при радиолизе соответствующих спиртов. Соотношение между диспропорционированием и рекомбинацией алкильных радикалов меняется от растворителя к растворителю. Это связано с влиянием внутреннего давления жидкости на k_d и k_p . По мере увеличения внутреннего давления в растворителе k_d/k_p для этильных радикалов растет от 0,13 в газовой фазе до 0,26 в этиленгликоле при 0° ²⁸. Хорошо выполняется линейное соотношение между $\lg(k_d/k_p)$ для этильных радикалов и $P_s^{1/2}$, где P_s — внутреннее давление растворителя²⁵:

$$\lg(k_d/k_p) = -1,08 + 4,76 \cdot 10^{-3}P_s^{1/2}$$

Это объясняется тем, что объем активированного комплекса в случае диспропорционирования несколько меньше, чем в случае рекомбинации. Для этильных радикалов $V_p^* - V_d^* = 2,4$ см³/моль при 0° ²⁶.

ТАБЛИЦА 4

Суммарные константы скорости реакций радикалов со свободной валентностью на углеводе друг с другом

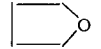
Радикалы	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg(2k)$	$\lg(2A)$	$E, \text{ ккал/моль}$	Метод	Ссылки на литературу
$\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$	C_2H_6	-140—170	9,51 (30°)	10,11	0,83	ИР	33
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2^\bullet$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	25	9,30	—	—	ПО	34
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHOH}$	25	7,60	—	—	ИР	35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$	Парафин	23	7,90	—	—	ФМ	36
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	25	9,91	—	—	ПО	34
CCl_3^\bullet	CHCl_3	24	7,845	—	—	ПО	37
CCl_3^\bullet	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	25	8,025	—	—	НРК	38
CCl_3^\bullet	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	25	7,725	—	—	ПО	38
CCl_3^\bullet	CHCl_3	25	8,21	—	—	ПО	38
CCl_3^\bullet	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	25	8,00	—	—	ПО	39
CCl_3^\bullet		25	8,00	—	—	НРК	40
	RH	25	6,85	—	—	ПО	41
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$	RH	60	8,30	—	—	НРК	42
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}$							
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}$	RH	25	7,18	—	—	НРК	43
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$	RH	25	8,415	—	—	НРК	43
$\text{CH}_2=(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$							
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$	цикло- C_6H_{12}	25	9,30	—	—	ПО	44
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	RH	60	~6,70	—	—	НРК	42

$(CH_3)_2\dot{C}CN$
 $(CH_3)_2\dot{C}CN$
 $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{C}CN$
 $CH_3\dot{C}HOH$
 $CH_3\dot{C}HOH$
 $CH_3\dot{C}HOH$
 $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{C}OH$
 $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{C}OH$
 $(C_6H_5)_2\dot{C}OH$
 $\sim CH_2-\dot{C}H_2$
 $\sim CH_2-\dot{C}H_2$
 $C_6H_5\dot{C}HCH_2 \sim$
 $C_6H_5\dot{C}HCH_2 \sim$
 $C_6H_5\dot{C}HCH_2 \sim$
 $C_6H_5\dot{C}HCH_2 \sim$
 $p-CH_3OC_6H_4\dot{C}H_2 \sim$
 $\sim CH_2\dot{C}HCOOCH_3$
 $\sim CH\dot{C}HCOOCH_3$
 $\sim CH_2\dot{C}HCOOCH_3$
 $\sim CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$
 $\sim CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$
 $\sim CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$
 $\sim CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$
 $\sim CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$
 $\sim CH_2\dot{C}(CH_3)COOCH_3$
 $\sim CH_2\dot{C}(CH_3)COOCH_3$
 $\sim CH_2\dot{C}(CH_3)COOCH_3$

C_6H_5Cl
 C_6H_6
 C_6H_6
 H_2O
 H_2O
 H_2O
 RH
 $RH+CH_2=C(CH_3)_2$
 $(CH_3)_2CHON$
 C_6H_6
 $CH_2=CH_2$
 $CH_2=CHC_6H_5$
 $CH_2=CHC_6H_5$
 $CH_2=CHC_6H_5$
 $CH_4=CHC_6H_5$
 $CH_2=CHC_6H_4OCH_3$
 $CH_3COOC_2H_5$
 $CH_3COOC_2H_5$
 $CH_3COOC_2H_5$
 $CH_2=CHCOOC_4H_9$
 $CH_2=CHCOOC_4H_9$
 $CH_2=CHCOOC_4H_9$
 $CH_2=CHCOOC_4H_9$
 $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$
 $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$
 $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$

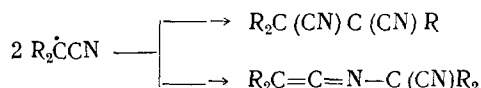
60	~8,30	—	—	НКР	42
25	9,64	—	—	ЭПР	45
25	9,64	—	—	ЭПР	45
23	9,04	—	—	ИР	30
23	9,15	—	—	ИР	46
23	9,30	—	—	ИР	47
25	8,53	—	—	ИР	31
25	8,32	—	—	ИР	31
25	7,77	—	—	ФМ	48
83	9,02	—	—	ПО	49
—20	8,66	—	—	ПО	50
0—25	6,45 (25°)	8,505	2,8	НКР	51
28	6,78	—	—	НКР	52
15—25	6,48 (25°)	7,875	1,9	НКР	53
0—60	7,86 (60°)	9,27	2,4	ПО	54
Среднее значение		8,85	1,5		3
0	6,025	—	—	НКР	55
26—50	6,55	—	—	ПО	56
30—60	6,63 (30°)	10,45	5,3	ПО	57
28	8,00	—	—	НКР	52
25	6,92	—	—	НКР	58
25	8,52	—	—	НКР	59
25	4,255	—	—	ПО	60
28	7,53	—	—	НКР	52
30—60	7,39 (30°)	9,41	2,8	ПО	61
24—50	7,82 (24°)	8,555	1,0	ПО	62
28	7,41	—	—	НКР	52
Среднее значение	7,69	7,69	0,4		3

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Радикалы	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg(2k)$	$\lg(2A)$	E , ккал/моль	Метод	Ссылки на литературу
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3) \text{COOC}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOC}_3\text{H}_7$	30	7,65	—	—	ПО	63
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3) \text{COOC}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{COOC}_4\text{H}_9$	28	8,255	—	—	НКР	52
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3) \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	20—90	7,15 (30°)	7,95	1,1	ПО	64
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3) \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	30	7,08	—	—	НКР	65
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3) \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	28	8,00	—	—	НКР	52
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCl}$		25—55	9,07 (30°)	12,115	4,2	ПО	66
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCN}$	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	13—40	6,26	—	—	НКР	67
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCN}$	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	0—60	7,94 (60°)	10,11	3,7	ПО	68
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCN}$	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	60	8,89	—	—	ПО	69
$\sim \text{CH}\dot{\text{C}}\text{HCN}$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	25	7,09	—	—	НКР	70
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3) \text{CN}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \text{CN}$	60—80	6,23 (30°)	9,855	5,00	ПО	71
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCONH}_2$	H_2O	25	7,16	—	—	ПО	72
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCONH}_2$	H_2O	10—40	7,21 (30°)	10,11	4,0	ПО	73
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{pyridine}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{pyridine}$	25	6,48	—	—	НКР	74
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{pyridine}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{pyridine}$	25	7,52	—	—	ПО	75
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{pyridine}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{pyridine}$	25	6,95	—	—	НКР	75
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{pyridine-2-CH}_3$	$\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$	25	6,545	—	—	НКР	67
$\sim \text{CF}_2-\text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{H}$	H_2O	30—70	1,12 (30°)	1,26	0,2	НКР	76
$\sim \text{CF}_2-\text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{H}$	H_2O	40—60	1,79 (30°)	4,14	3,25	метод янгиб.	77

Кинетические методы позволяют измерить суммарные константы скорости реакций алкильных радикалов друг с другом. В табл. 4 приведены значения таких суммарных констант [$k = k_d + k_p$, приведены $\lg(2k)$].

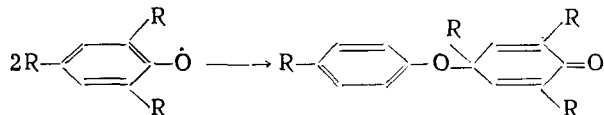
Как видно из табл. 4, радикалы $C_2H_5^{\cdot 33}$, $(CH_3)_3C^{\cdot 44}$, $C_6H_5CH_2^{\cdot 34}$, $CH_3\dot{C}NOH^{30, 46, 47}$ реагируют друг с другом с очень высокими константами скорости $1 \div 5 \cdot 10^9$ л/моль·сек, которые равны $\lg(2k)$ или близки к константам скорости диффузии радикалов. Радикалы $R_2\dot{C}CN$ присоединяются друг к другу с образованием C—C или C—N-связи ⁷⁸:



Тетралильный, кумильный, трихлорметильный радикалы реагируют друг с другом с константами скорости, которые существенно меньше констант скоростей диффузии. Вопросы, касающиеся реакций макрорадикалов друг с другом в процессе полимеризации, рассмотрены в монографиях ^{3, 79} и в обзоре ⁸⁰.

IV. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ NO^{\cdot} И RO^{\cdot}

Гидроксильные радикалы рекомбинируют друг с другом с диффузионной константой скорости (табл. 5). Феноксильные радикалы, замещенные в положении 2, 4, 6, наоборот, рекомбинируют весьма медленно. Рекомбинация замещенных феноксильных радикалов происходит главным образом по типу «голова к хвосту» ⁸¹:

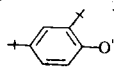
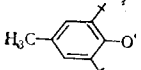
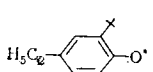
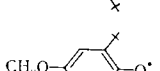
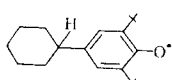
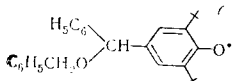
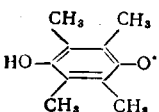


V. РЕАКЦИИ МЕЖДУ ПЕРЕКИСНЫМИ РАДИКАЛАМИ

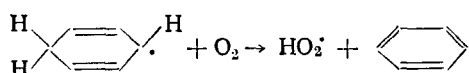
1. Гидроперекисный радикал

Радикал HO_2^{\cdot} обладает амфотерными свойствами и в водном растворе в зависимости от pH может находиться в виде HO_2^{\cdot} , $O_2^{\cdot -}$ и $H_2O_2^{\cdot +}$. При $pH \geq 5$ равновесие: $HO_2^{\cdot} \rightleftharpoons H^+ + O_2^{\cdot -}$ сдвинуто вправо ⁹²; $pK_{HO_2^{\cdot}} = 4,4 \pm 0,4$ при 23° ⁹². Константа скорости реакции $O_2^{\cdot -} + O_2^{\cdot -} \rightarrow O_2 + O_2^{\cdot -}$ равна $1,5 \cdot 10^7$ л/моль·сек при 23° ⁹². При $pH \leq 2$ равновесие сдвинуто влево, и в этих условиях идет реакция диспропорционирования радикалов $HO_2^{\cdot} : HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + H_2O_2$, $k = 2,2 \cdot 10^6$ л/моль·сек при 23° ⁹². Интересно отметить, что реакция переноса электрона между двумя одноименно заряженными ион-радикалами $O_2^{\cdot -}$ протекает быстрее, чем адиабатическая реакция с переносом атома H между двумя нейтральными радикалами HO_2^{\cdot} . В сильно кислых средах при $pH < 1$ происходит протонизация $HO_2^{\cdot} : HO_2^{\cdot} + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2^{\cdot +}$, при 23° $pK \sim 1,0 \pm 0,4$ ⁹³. В этой области pH константа скорости реакции радикалов HO_2^{\cdot} зависит от ионной силы раствора, что характерно для реакции типа ион—ион. Константы скорости реакций равны ⁹³: для реакции $HO_2^{\cdot} + H_2O_2^{\cdot +} k \approx 3 \cdot 10^6$, для $H_2O_2^{\cdot +} + H_2O_2^{\cdot +} k \approx 0,5 \cdot 10^6$ л/моль·сек.

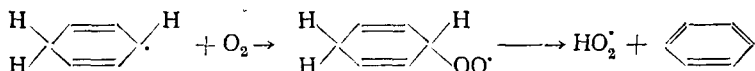
ТАБЛИЦА 5

Радикал	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg (2k)$	$\lg (2A)$	$E, \text{ккал/моль}$	Метод	Ссыл на литер туру
HO^\bullet	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH}=7$	25	9,9	—	—	МКР	82
HO^\bullet	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH}=0,4\div 3$	25	10,08	—	—	ИР	83
$(\text{CH}_2)_5\text{CO}^\bullet$	CCl_4	10—55	8,32	8,32	0	ПО	84
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$	H_2O	20	9,03	—	—	ФМ	85
$(\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^\bullet$	$\text{цикло-}\text{C}_6\text{H}_{12}$	25	0,92	—	—	Кинетика	86
$p\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet$	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH}=7$	25	9,34	—	—	ИР	87
	Парафин	20	7,60	—	—	ФМ	85
	CCl_4	20	8,48	—	—	ФМ	85
	CCl_4	20	7,42	—	—	ФМ	85
	CHCl_3	—30	5,70	—	—	ЯМР	88
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}^\bullet$	C_6H_6	10—50	0,41 (10°)	5,24	6,23	Кинетика	89
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}^\bullet$	$\text{цикло-}\text{C}_6\text{H}_{12}$	10—50	0,75 (10°)	4,91	5,50	То же	89
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}^\bullet$	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	10—50	0,55 (10°)	6,13	7,20	» »	89
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}^\bullet$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	10—50	0,70 (10°)	7,02	8,16	» »	89
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}^\bullet$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	10—50	0,50 (10°)	5,88	6,94	» »	89
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}^\bullet$	C_6H_6	10—50	1,78 (10°)	5,22	7,04	» »	90
	C_6H_6	10—50	0,10 (10°)	6,23	7,93	» »	90
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}^\bullet$	$\text{цикло-}\text{C}_6\text{H}_{12}$	25	0,62	—	—	» »	86
	$\text{цикло-}\text{C}_6\text{H}_{12}$	25	0,145	—	—	» »	86
	Парафин	25	9,00	—	—	ФМ	91
	$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25	9,20	—	—	ФМ	91

В органических растворителях образование гидроперекисных радикалов предполагается при окислении циклогексадиена, дигидронафталина, 9,10-дигидрофенантрена:



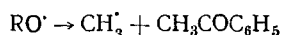
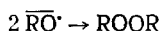
или



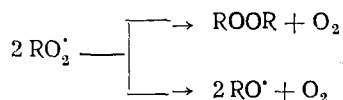
Доказательством этому служит тот факт, что при окислении перечисленных выше углеводородов образуется перекись водорода, а также близкие значения констант скоростей диспропорционирования перекисных радикалов для перечисленных выше углеводородов. Например, в хлорбензоле при 30° при окислении циклогексадиена $k = 6,3 \cdot 10^8$, а при окислении дигидронафталина $k = 3,5 \cdot 10^8$ л/моль · сек. Резкое отличие констант скоростей диспропорционирования гидроперекисных радикалов в органических растворителях от таковых в воде объясняется тем, что в воде радикалы HO_2^\cdot связаны водородными связями типа $\text{HO}_2^\cdot \dots \text{HONH}$ и $\text{O}_2\text{H} \dots \text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$, а это резко снижает скорость реакции между ними. В углеводородном растворе HO_2^\cdot реагируют друг с другом с константой скорости, близкой к диффузионной (см. табл. 7).

2. Третичные перекисные радикалы

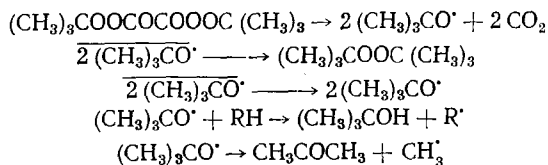
Реакция между третичными перекисными радикалами подробно изучена на примере кумилпероксирадикалов. Среди продуктов инициированного окисления кумола Бланшар⁹⁴ обнаружил перекись и ацетофенон и предложил следующий механизм реакции:



Образование кислорода по реакции $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}^\cdot \rightarrow \text{ROO}^\cdot + \text{OO}^\cdot$ было доказано Бартлетом и Трэйлором^{95, 96} в опытах с тяжелым кислородом ^{18}O . Через окисляющийся кумол пропускали кислород, содержащий наряду с молекулами $^{16}\text{O} = ^{16}\text{O}$ молекулы $^{18}\text{O} = ^{18}\text{O}$ (1—6%). На выходе из реактора кислород анализировали масс-спектрометрически, и было установлено наличие молекул $^{16}\text{O} = ^{18}\text{O}$, что доказывает протекание реакции: $\text{R}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}^\cdot + ^{18}\text{O}-^{18}\text{O}-\text{R} \rightarrow \text{R}^{16}\text{O}^\cdot + ^{16}\text{O} = ^{18}\text{O} + \text{R}^{18}\text{O}^\cdot$. В опытах по инициированному окислению кумола в условиях, когда цепи короткие, было установлено, что количество кислорода, выделившегося по реакции между двумя перекисными радикалами, в 1,7—2,6 раза больше числа элементарных актов исчезновения свободных радикалов по этой реакции⁹⁶. Следовательно, для взаимодействия двух третичных перекисных радикалов справедлива следующая схема:



Рекомбинация и выход в объем алкоксирадикалов изучали на примере распада ди-*трет.*-бутилпероксиоксалата⁹⁷:



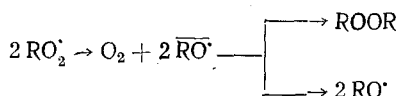
Продукты распада — перекись и спирт. Как видно из табл. 6, с увеличением вязкости растворителя увеличивается выход перекиси за счет снижения выхода спирта (температура 45°)⁹⁷.

ТАБЛИЦА 6

Продукты распада
ди-*трет.*-бутилпероксалата в разных
растворителях

Растворитель	Вязкость, спуаз	Выход ROOR, %	Выход ROH, %
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	2,20	3,9	94,6
C ₆ H ₆	5,6	5,5	53
(CH ₃) ₃ COH	46	10	...
Нуйол	1000	76,8	23,2

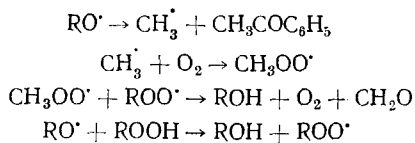
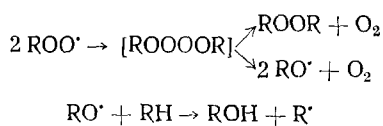
Очевидно, аналогичная картина имеет место в реакциях между перекисными радикалами:



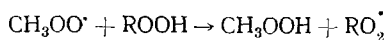
Такой механизм взаимодействия третичных перекисных радикалов был доказан на примере *трет.*-бутилпероксирадикалов⁹⁸ при изучении

распада *трет.*-бутилгидроперекиси, инициированного динитрилом азоизомасляной кислоты. Было установлено, что скорость распада гидроперекиси ω , измеренная по выделению кислорода, прямо пропорциональна скорости инициирования ω_i , а отношение ω/ω_i существенно больше единицы: при 65° оно равно 9, при 36° — 4. Константа скорости реакции $2\text{RO}_2^\bullet \rightarrow 2\text{RO}^\bullet + \text{O}_2$ равна $19,5 \cdot 10^2$ л/моль·сек при 22°, $E = 15,5$ ккал/моль, а для реакции $2\text{RO}_2^\bullet \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2 \cdot k = 3,9 \cdot 10^2$ л/моль·сек (22°), $E = 10,2$ ккал/моль.

В некотором противоречии с приведенным выше механизмом находились данные по изотопному эффекту при окислении кумола, дейтерированного по метильным группам⁹⁹. Исходя из приведенного выше механизма следует ожидать, что замена CH₃-группы в кумоле на CD₃-группу не отразится на скорости реакции $\text{RO}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$, а следовательно, и на скорости окисления. Однако на опыте было обнаружено, что CD₃-кумол окисляется несколько быстрее, и это связано с более медленной реакцией обрыва цепи в CD₃-кумол. Это противоречие объясняется более сложной картиной обрыва цепей в окисляющемся кумоле, в частности участием в этих процессах радикалов CH₃OO[•] (и CD₃OO[•]). Механизм обрыва цепей в окисляющемся кумоле в целом выглядит следующим образом¹⁰⁰:

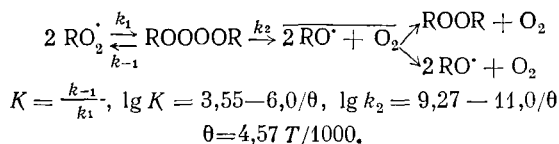


Можно избежать участия метилпероксирадикалов в обрыве цепей, если ввести в кумол гидроперекись кумола в такой концентрации, при которой будет протекать быстрый обмен¹⁰¹:



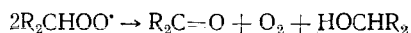
Константы скорости реакций третичных пероксирадикалов лежат в диапазоне 10^3 — 10^5 л/моль·сек.

Воздействием озона на $\text{KOOC}(\text{CH}_3)_3$ при -78° получено твердое вещество ¹⁰², растворимое в пентане, которое при -30° разлагается с образованием перекиси *трет.*-бутила и O_2 . Предполагается, что это тетраокись ROOOOR . Реакцией гидроперекиси *трет.*-бутила с тетраацетатом свинца в CH_2Cl_2 при низкой температуре ¹⁰³ получается вещество, которое при повышении температуры в интервале от -110 до -85° обратимо распадается на перекисные радикалы. При более высокой температуре (выше -82°) наблюдается его распад с выделением O_2 и необратимой гибелью свободных радикалов. Предложена следующая интерпретация полученных результатов ¹⁰³:

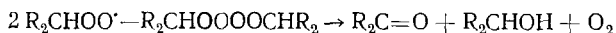


3. Вторичные перекисные радикалы

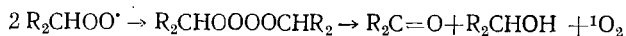
В элементарном акте между двумя вторичными перекисными радикалами принимает участие C—H-связь ¹⁰⁴. Об этом свидетельствуют продукты реакции и изотопный эффект. В результате реакции друг с другом двух перекисных радикалов этилбензола образуется одна молекула ацетофенона ¹⁰⁴, при взаимодействии циклогексилпероксирадикалов в качестве главных продуктов образуются циклогексанол и циклогексанон в равных количествах ³¹. Изотопный эффект реакции $\text{RO}_2 \cdot + \text{RO}_2 \cdot$ в случае этилбензола равен 1,9 (60°) ¹⁰⁴, в случае перекисных радикалов стирола и α -дейтеростирола $k_H/k_D = 3,9$ (30°), $E_D - E_H = 1,9$ ккал/моль ¹⁰⁵. Эти результаты хорошо согласуются с механизмом, который предложил Рассел ¹⁰⁴:



Такая реакция может осуществляться двумя способами: через циклический активированный комплекс или через промежуточное образование тетраокиси. Как показывает расчет ², образование циклического активированного комплекса должно происходить со значительной отрицательной энтропией активации, что приводит по расчету к величине $k \approx 1$. Более быстрым должен быть путь через промежуточное образование тетраокиси:



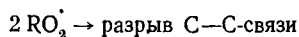
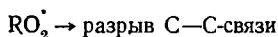
Этот механизм подтвердили недавно Говард и Ингольд ¹⁰⁵ следующим образом. В соответствии с таким механизмом и правилом сохранения спина в результате реакции между двумя перекисными радикалами должен образовываться синглетный кислород. Известно, что синглетный кислород быстро реагирует с 9,10-дифенилантраценом с образованием *эндо*-перекиси. Вторичные перекисные радикалы получались в растворе бензола по реакции *втор.*-бутилгидроперекиси с Ce^{4+} . Если в такую систему ввести 9, 10-дифенилантрацен, то наблюдается образование *эндо*-перекиси. Это доказывает образование синглетного кислорода по реакции:



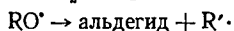
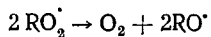
Если вместо вторичной ввести третичную гидроперекись, то *эндо*-перекись не образуется, что согласуется с механизмом:



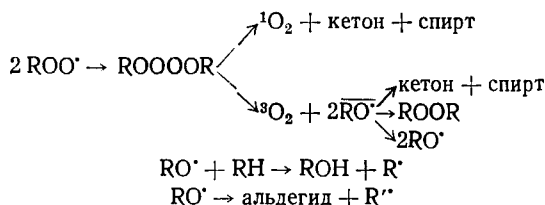
Вторичные перекисные радикалы реагируют с константами скорости порядка 10^7 — 10^8 л/моль·сек. Небольшое уточнение в эту схему следует ввести на основании данных по распаду перекисных макро-радикалов полиэтилена¹⁰⁶. Было установлено, что разрыв связи при инициированном окислении линейного полиэтилена происходит на стадии перекисного радикала по реакциям:



Разрыв C—C-связи вслед за реакцией $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RC}_2^{\cdot}$ можно объяснить, допустив образование алкоксимакрорадикалов, которые затем распадаются с разрывом C—C-связи:

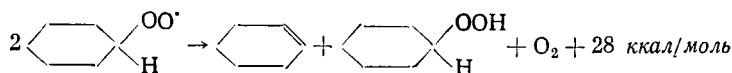


Линейный полиэтилен практически не содержал третичных C—H-связей, и, следовательно, алкоксирадикалы получались по реакции между вторичными перекисными радикалами, для взаимодействия между которыми можно предложить следующую общую схему:



Количественные измерения показывают, что в окисляющемся полиэтилене при 115° в хлорбензоле на 100 элементарных актов $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RO}_2^{\cdot}$ приходится 6 актов разрыва C—C-связи¹⁰⁶. Таким образом, и для макрорадикалов реакция: $2 \text{RO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{спирт} + \text{кетон} + {}^1\text{O}_2$ является, по-видимому, преобладающей.

Среди продуктов превращения циклогексилпероксирадикалов, полученных импульсным радиолизом в циклогексане при 25°, наряду со спиртом и кетоном были обнаружены циклогексен и гидроперекись с радиационно-химическими выходами 1,14 и 1,10 соответственно³¹. В этих условиях (низкая температура, высокая концентрация RO_2^{\cdot}) гидроперекись не могла образоваться в сколько-нибудь заметном количестве по реакции перекисного радикала с циклогексаном. Можно предположить образование циклогексена по реакции диспропорционирования между двумя циклогексильными радикалами. В этом случае с таким же радиационно-химическим выходом должен образоваться дициклогексил, для которого $k_d/k_p = 1$ (см. табл. 7). Однако на опыте установлено, что для дициклогексила $G = 0,3$, т. е. в 4 раза меньше, чем для циклогексена. Это дает основание предположить новую реакцию диспропорционирования перекисных радикалов:



Константы скоростей реакций перекисных радикалов друг с другом

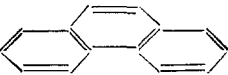




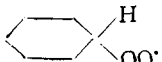

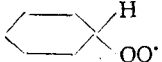

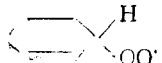
Радикал	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg (2k)$	$\lg (2A)$	$E, \text{ ккал/моль}$	Метод	Ссылки на литературу
HO_2^\cdot	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH}=0,5-1,5$	1—43	6,82 (30°)	11,08	5,9	СМ	107
HO_2^\cdot	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH}=2,7$	25	6,40	—	—	ФМ	108
HO_2^\cdot	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH}=2$	23	6,64	—	—	ИР	90
HO_2^\cdot	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH}=2$	23	6,74	—	—	ИР	109
HO_2^\cdot	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH}=2$	—10—50	6,40 (30°)	9,8	4,7	СМ	110
HO_2^\cdot	CCl_4	30	10,05	—	—	ПО	111
HO_2^\cdot	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	30	9,10	—	—	ПО	111
HO_2^\cdot	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	30	8,85	—	—	ПО	111
HO_2^\cdot	CH_3CN	30	6,935	—	—	ПО	111
HO_2^\cdot	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	30	9,43	—	—	ПО	111
HO_2^\cdot		30	7,78	—	—	ПО	112
HO_2^\cdot		30	7,82	—	—	ПО	111
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OO}^\cdot$	CH_3OH	7	7,48	—	—	СМ	110
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OO}^\cdot$		30	7,60	—	—	ПО	113

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

Радикал	Растворитель	t , °C	$\lg (2k)$	$\lg (2A)$	$-E$, ккал/моль	Метод	Ссылки на литературу
$(CH_3)_2C=CHCH_2OO^\bullet$	RH	30	5,805	—	—	ПО	113
$C_6H_5CH_2OO^\bullet$	RH	30	8,48	—	—	ПО	112
$m\text{-}CH_3C_6H_4CH_2OO^\bullet$	RH	30	8,48	—	—	ПО	112
$o\text{-}CH_3C_6H_4CH_2OO^\bullet$	RH	30	8,48	—	—	ПО	112
$p\text{-}CH_3C_6H_4CH_2OO^\bullet$	RH	30	8,48	—	—	ПО	112
$CH_3\overset{OO^\bullet}{\underset{ }{CH}}CH_2CH_3$		30	6,48	—	—	ПО	113
$(CH_3)_2\overset{OO^\bullet}{\underset{ }{C}}CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	RH	42—78	5,545	—	—	ПО	114
	RH	23	6,505	—	—	ИР	115
		30	6,30	—	—	ПО	113
		40—70	6,68 (30°)	7,84	1,6	НКР	116
	$CH_3COOC_2H_5$	40—70	5,37 (30°)	9,64	5,9	НКР	116


	CH ₃ COOH	40—70	5,31 (30°)	9,72	6,4	HKP	116
OO^{\cdot} (CH ₃) ₂ C=CHCHC ₂ H ₅	RH	40—60	6,48 (30°)	7,415	1,2	HKP	117
OO^{\cdot} CH ₂ =CHCH(CH ₂) ₄ CH ₃	RH	25	7,08	—	—	ИР	31
OO^{\cdot} CH ₂ =CHCH(CH ₂) ₄ CH ₃	RH	30	8,41	—	—	ПО	113
OO^{\cdot} CH ₂ =CHCH(CH ₂) ₄ CH ₃	RH	25—40	5,3	—	—	HKP	118
OO^{\cdot} CH ₂ =CHCHCH=CH ₂	RH	30	9,03	—	—	ПО	119
OO^{\cdot} C ₂ H ₅ CH=CHCHC ₂ H ₅	RH	30	6,84	—	—	ПО	119
OO^{\cdot} CH ₂ (CH ₂) ₁ CH=CHCH	RH	41	5,70	—	—	ПО	118
OO^{\cdot} C ₂ H ₅ COOC(CH ₂) ₇ CH=CH	RH	25	5,48	—	—	HKP	118
OO^{\cdot} CH ₃ (CH ₂) ₇ CHCH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₃	RH	30	6,02	—	—	ПО	119
OO^{\cdot} (CH ₃) ₂ C=CHCHCH ₂ C=CHCH ₃	RH	0	5,59	—	—	HKP	118

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

Формулы	Расторопитель	t, °C	lg (2k)	lg (2A)	F _{ккал/моль}	Метод	Ссылки на литературу
	RH	15	5,72	—	—	ПО	118
	RH	25	5,72	—	—	HKP	118
	RH	30	6,945	—	—	ПО	119
	RH	30	7,555	—	—	ПО	119
	RH	25	5,45	—	—	HKP	118
	RH	40	5,00	—	—	HKP	118
	RH	30	7,145	—	—	ПО	118
	CH3OH	30	7,175	—	—	CM	100
	RH	30	6,79	—	—	ПО	119
	RH	30	9,03	—	—	ПО	119
	RH	15	5,98	—	—	ПО	118

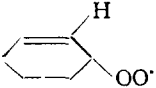
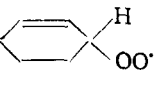
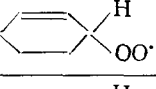
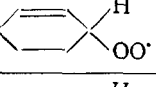
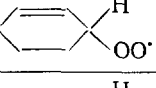
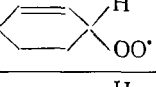
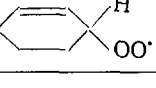
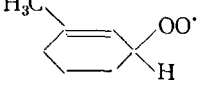
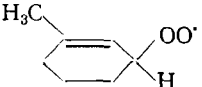
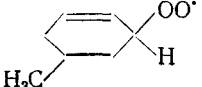
	RH	20—50	6,20	—	—	НҚР	121
	RH	56	6,30	—	—	ПО	122
	RH	15	5,855	—	—	ПО	123
		30	6,75	—	—	ПО	120
	RH	30	6,42	—	—	НҚР	124
	RH	Среднее значение	6,25	—	—		
	CH ₃ OH	30	6,45	10,8	6,0	СМ	110
	RH	15	5,70	—	—	ПО	118
	RH	40	5,935	—	—	НҚР	121
	RH	40	6,52	—	—	НҚР	125

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

Радикал	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg (2k)$	$\lg (2A)$	$E, \text{ ккал/моль}$	Метод	Ссылки на литературу
	RH	40	6,43	—	—	НКР	125
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OO}^\bullet$	RH	50—90	7,28	—	—	ПО	126
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OO}^\bullet$	RH	30	7,60	—	—	ПО	120
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OO}^\bullet$	RH	30	7,60	—	—	НКР	127
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	13—50	7,71 (30°)	9,01	1,8	ПО	128
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	13—50	7,12 (30°)	9,80	3,7	ПО	105
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	40	7,64	—	—	ПО	105
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	40	7,75	—	—	ПО	105
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	40	7,86	—	—	ПО	105
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	40	7,99	—	—	ПО	105
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	40	8,03	—	—	ПО	105

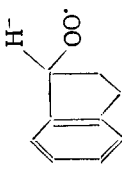
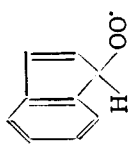
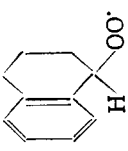
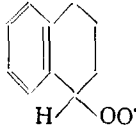
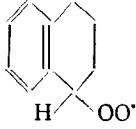
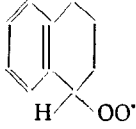
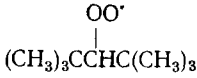
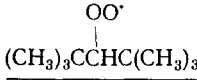
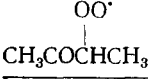
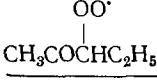
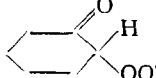
OO^{\cdot} $p\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\sim$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	40	9,45	—	—	ПО	105
OO^{\cdot} $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}(\text{CH}_3)\sim$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	30	7,505	—	—	ПО	129
OO^{\cdot} $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	30	8,645	—	—	ПО	120
OO^{\cdot} $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$	RH	30	6,58	—	—	ПО	119
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOO}^{\cdot}$	RH	30	8,20	—	—	ПО	120
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CDOO}^{\cdot}$	RH	30	8,06	—	—	ПО	120
OO^{\cdot} $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	RH	30	7,30	—	—	ПО	112
	RH	30	6,91	—	—	ПО	112
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	30	7,70	—	—	ПО	129
	RH	25	7,33	—	—	ПО	130

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

Радикал	Растворитель	t , °C	$\lg (2k)$	$\lg (2A)$	E , ккал/моль	Метод	Ссылки на литературу
	RH	40	6,98	—	—	НКР	124
	RH	13—50	6,82 (30°)	9,93	4,3	ПО	120
	CH ₃ OH	—10—50	6,67 (30°)	10,0	4,6	СМ	110
C ₆ H ₅ (<i>n</i> -C ₃ H ₇)CHOO [•]	RH	30	7,70	—	—	ПО	112
	CH ₃ OH	—10—50	3,92 (30°)	11,0	9,8	СМ	110
	C ₆ H ₆	—10—50	4,18 (30°)	9,2	7,0	СМ	110
	RH	35—75	6,35 (30°)	7,48	1,7	НКР	116
	RH	35—75	6,32 (30°)	7,48	1,6	НКР	116
	RH	75	6,43	—	—	НКР	131
(CH ₃) ₃ COO [•]	CH ₃ OH	—10—50	3,54 (30°)	10,4	9,2	СМ	110


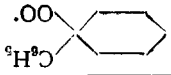
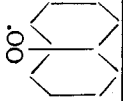


$(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$	CH_3OH	36—65	2,59 (22°)	10,56	10,2	CM	98
$(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$	C_6H_6	—10—50	3,11 (30°)	6,4	4,5	CM	110
$(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	25—65	3,15 (35°)	9,8	7,0	HKP	132
$(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	—41	4,115	9,145	7,2	ЭПР	133
$(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$		÷48— —24	4,06 (41°)	9,99	8,5	ЭПР	133
$(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$		÷48— —24	4,19 (41°)	10,12	8,5	ЭПР	133
$(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	÷48— —24	4,26 (41°)	10,12	8,4	ЭПР	133
$(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	—38—0	4,00 (41°)	9,79	8,3	ЭПР	101
$(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	30	3,11	—	—	ПО	101
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}^\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	30	4,01	—	—	ПО	101
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COO}^\cdot$	RH	56	5,155	—	—	HKP	122
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COO}^\cdot$	RH	50	4,45	—	—	ПО	134
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COO}^\cdot$	RH	65	4,52	—	—	ПО	134
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COO}^\cdot$	RH	23	4,64	—	—	ЭПР	135
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COO}^\cdot$	RH	40	4,38	—	—	HKP	124
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COO}^\cdot$	RH	60	4,68	—	—	HKP	127
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COO}^\cdot$	RH	30	4,175	—	—	ПО	112

ТАБЛИЦА 7 (окончание)

Радикалы	Растворитель	t, °C	lg (2k)	lg (2A)	E _{акт./моль}	Метод	Ссылки на литературу
$C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$	CH_3OH	-10—50	5,09 (30°)	10,7	7,8	CM	110
$C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$	C_6H_6	-10—50	4,57 (30°)	8,8	5,8	CM	110
$C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$	RH	25—65	4,27 (30°)	8,58	5,96	ПО	132
$C_6H_5C(CD_3)_2COO\cdot$	RH	30	4,08			ПО	136
$p-CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2COO\cdot$	RH	30	4,60	—	—	ПО	136
$m-CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2COO\cdot$	RH	30	4,90	—	—	ПО	136
$n-CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2COO\cdot$	RH	30	4,48	—	—	ПО	136
$(C_6H_5)_2(CH_3)COO\cdot$	RH	30	4,97	—	—	ПО	112
$(C_6H_5)_2(CH_3)COO\cdot$	RH	30	4,81	—	—	ПО	101
$(C_6H_5)_2(CH_3)COO\cdot$	RH	50—88	5,98 (30°)	11,04	7,0	ЭПР	137
$(C_6H_5)_2(CH_3)COO\cdot$	C_6H_6	-10—50	6,34 (30°)	8,1	2,5	CM	110
$C_6H_5(CH_3)(C_2H_5)COO\cdot$	CH_3OH	-10—50	5,46 (30°)	9,4	5,5	CM	110
$C_6H_5(CH_3)(C_2H_5)COO\cdot$	RH	30—56	4,43 (30°)	8,48	5,6	ПО	101
$C_6H_5(CH_3)(n-C_3H_7)COO\cdot$	RH	30	5,64	—	—	ПО	112
	RH	30	5,20	—	—	ПО	112

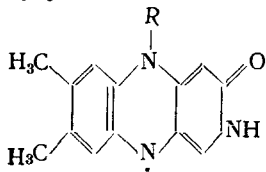
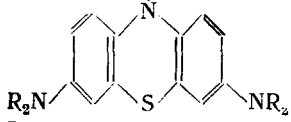
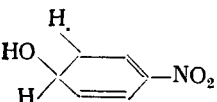
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\sim$ OO^\bullet	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	13—50	5, 82 (30°)	8, 50	3, 7	ПО	129
 OO^\bullet	RH	60	5, 18	—	—	HKP	127
$(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ OO^\bullet	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	80	7, 20	—	—	HKP	138
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{OO}^\bullet$	RH	35—75	6, 32 (30°)	7, 48	4, 6	HKP	116
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{C}(=\text{O})\text{OO}^\bullet$	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	5	7, 53	—	—	ПО	139
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{C}(=\text{O})\text{OO}^\bullet$	RH	5	6, 875	—	—	ПО	139
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{OO}^\bullet$	RH	5	8, 32	—	—	ПО	140
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OO}^\bullet)\text{OH}$	RH	23	8, 08	—	—	ИР	141
 OH OO^\bullet	RH	23	7, 255	—	—	ИР	31
 OH OO^\bullet	RH	75—90	5, 37 (30°)	7, 10	2, 4	HKP	142

VI. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ СО СВОБОДНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ НА АЗОТЕ И ОЛОВЕ

Ароматические радикалы со свободной валентностью на азоте реагируют друг с другом очень быстро (табл. 8). Весьма высокие константы скорости реакции получены для радикалов R_3Sn^{44} .

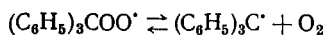
ТАБЛИЦА 8

Константы скорости реакций друг с другом радикалов со свободной валентностью на азоте и олове

Радикал	Растворитель	$t, ^\circ C$	$lg (2k)$	Метод	Ссылки на литературу
$C_6H_5\dot{N}H$	H_2O	25	9,18	ФМ	143
	H_2O	25	8,48	ФМ	144
	H_2O	25	9,38	ФМ	145
Семихинон метиленовый синий	H_2O	25	9,18	ФМ	146
	H_2O	25	8,78	ИР	147
$(C_6H_5)_3Sn^{\cdot}$	цикло- C_6H_{12}	25	9,48	ПО	44
$(n-C_4H_9)_3Sn^{\cdot}$	цикло- C_6H_{12}	25	9,18	ПО	44

VII. РЕАКЦИИ МЕЖДУ СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ РАЗНЫХ ТИПОВ

Реакции $H^{\cdot} + \cdot OH$, $H^{\cdot} + \cdot NO_2$ и $\cdot NO + \cdot NO_2$ протекают чрезвычайно быстро и лимитируются диффузией (табл. 8). Рекомбинация алкильных радикалов с перекисными не контролируется диффузией, но протекает, как правило, с более высокими константами скорости, чем реакция между двумя перекисными радикалами (табл. 9). Это обстоятельство является, в частности, причиной тормозящего действия трифенилметана, если его ввести, например, в окисляющийся кумол. В перекисном радикале $(C_6H_5)_3COO^{\cdot}$ связь $C-O_2^{\cdot}$ слабая — всего 9 ккал/моль¹⁴⁸ — и в условиях окисления имеет место равновесие:



Поэтому в окисляющемся углеводороде всегда присутствует достаточно высокая концентрация трифенилметильных радикалов (чем выше температура, тем выше концентрация) и происходит быстрый обрыв цепей по реакции:

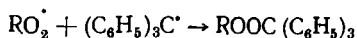
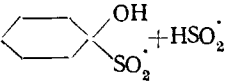
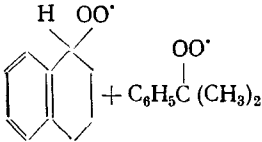

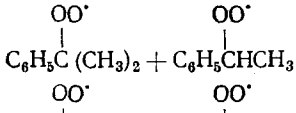
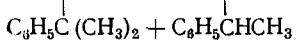
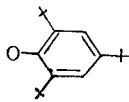
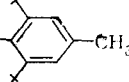


ТАБЛИЦА 9

Константы скорости реакций разнотипных радикалов друг с другом

Реакция	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg k$	Метод	Ссылка на литературу
$\text{H}^\bullet + \cdot\text{OH}$	H_2O	25	10,08	ИР	9
$\text{H}^\bullet + \cdot\text{OH}$	H_2O , $\text{pH} = 0,4 \div 3$	25	10,505	ИР	10
$\text{H}^\bullet + \cdot\text{OH}$	H_2O , 0,8 N H_2SO_4	25	9,85	ИР	149
$\text{H}^\bullet + \cdot\text{OH}$	H_2O , 0,4 N H_2SO_4	25	10,65	ИР	15
$\text{H}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$	H_2O , кислая среда	25	10,30	ИР	151
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$	H_2O , $\text{pH} = 0,4 \div 3$	25	10,175	ИР	10
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$	H_2O	25	10,04	ИР	151
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$	H_2O , $\text{pH} = 0,5 \div 6,7$	25	9,85	ИР	152
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet + \text{CH}_3^\bullet\text{CHOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	25	8,30	ИР	35
 $+\text{HSO}_2^\bullet$	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	25	8,45	ИР	31
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet + (n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}^\bullet$	цикло- C_6H_{12}	25	9,30	ПО	44
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\bullet + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COO}^\bullet$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	30	8,175	ПО	101
$\text{R}^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$	(в этиллинолеате)	25	7,70	НКР	118
$\text{R}^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$	(в дигераниле)	25	7,00	НКР	118
 $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}^\bullet$	 $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	90	6,78	МКР	153
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\bullet + n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{COOO}^\bullet$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{CHO}$	5	7,93	МКР	154
 $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OO}^\bullet$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	60	5,87	МКР	155
 $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OO}^\bullet$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	80	5,945	МКР	155
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet +$ 	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	24	7,725	ЦИНР	156
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet +$ 	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	24	8,00	ЦИНР	156

VIII. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ

Если атомы или свободные радикалы реагируют друг с другом очень быстро, так что $k > k_D$, то диффузия лимитирует процесс и на опыте измеряется константа скорости диффузии k_D . В этом случае вязкость растворителя влияет на k_D : чем она выше, тем меньше k_D . Для низкомолекулярных радикалов $k_D \approx 10^9 - 10^{10}$ л/моль·сек. Макрорадикалы диффундируют гораздо медленнее, вследствие чего даже в не очень вязких средах диффузия может оказаться процессом, лимитирующим реакцию между двумя макрорадикалами. Поскольку вязкость раствора растет по мере протекания полимеризации, то при этом наблюдается уменьшение константы скорости обрыва цепей⁷⁹. В качестве примера можно привести данные по фотополимеризации метилметакрилата при 32°⁵⁹:

% полимера	0	15	25	35
k , л/моль·сек, 10^{-4}	570	140	35	8,8

1. Внутреннее давление жидкости

Поскольку соединение двух радикалов в одну молекулу сопровождается уменьшением свободного объема, то следует ожидать увеличения константы скорости реакции между двумя свободными радикалами с увеличением внутреннего давления жидкости. К сожалению, систематические измерения в этом направлении отсутствуют. Отчетливое влияние внутреннего давления жидкости на реакцию между двумя радикалами установлено на примере конкуренции диспропорционирования и рекомбинации этильных радикалов²⁵, где показана линейная зависимость между $\lg(k_d/k_p)$ и $\Delta P_s^{1/2}$, где P_s — внутреннее давление растворителя.

2. Неспецифическая сольватация

Свободный радикал, обладающий дипольным моментом, сольватирован в полярном растворителе, т. е. окружен «рубашкой» из полярных молекул растворителя. Если молекулы растворителя не образуют со свободным радикалом водородных связей или π -комплексов (специфическая сольватация), то сольватация полярного радикала обусловлена силами электростатического взаимодействия частицы — диполя с полярной средой. Константа скорости реакции между полярными частицами зависит от диэлектрической постоянной среды. Если дипольный момент активированного комплекса больше, чем у исходных частиц, то реакция идет быстрее в более полярных средах. Количественная связь между константой скорости реакции, дипольными моментами исходных частиц и активированного комплекса и диэлектрической постоянной среды выражается следующей формулой Кирквуда¹⁵⁷:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\pm}^2}{r_{\pm}^3} \right),$$

где k — константа Больцмана, ϵ — диэлектрическая постоянная среды, r_A , r_B и r_{\pm} — радиусы исходных частиц и активированного комплекса, а μ_A , μ_B и μ_{\pm} — их дипольные моменты. Эта формула выведена в предположении, что окружающая частицу среда является изотропной, а макроскопическая величина ϵ сохраняет свое значение и при взаимодействии частицы с молекулами растворителя. Поскольку, строго говоря, это не так, приведенная выше формула является приближенной. Влияние неспецифической сольватации на взаимодействие между свободными ра-

дикалами было подробно исследовано в работах Заикова, Майзус и Эмануэля на примере перекисных радикалов^{116, 158–160}. Было установлено, что при разбавлении метилэтилкетона различными растворителями (бензолом, четыреххлористым углеродом, уксусной кислотой, деканом и пара-дихлорбензолом) с ростом ϵ наблюдается увеличение константы скорости реакции между перекисными радикалами метилэтилкетона, причем хорошо выполняется формула Кирквуда:

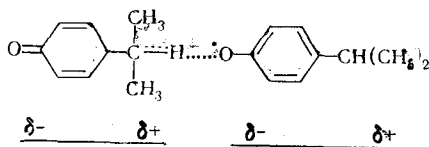
$$\lg k = A + B \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

при $60^\circ A=3,36$; $B=6,0$. Для энергии активации E путем экстраполяции к $\epsilon=0$ и $\frac{1}{\epsilon} \rightarrow 0$ получены значения: $E_{\epsilon \rightarrow 0}=6,5$ ккал/моль и $E_{\epsilon \rightarrow \infty}=1,2$ ккал/моль.

В случае реакции диспропорционирования 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-изопропилфеноксильных радикалов выполняется линейная зависимость между E и $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}$ ⁸⁹:

$$E = E_0 + A \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}$$

Эта зависимость согласуется с теоретическим расчетом. Реакция двух феноксильных радикалов представляет собой, с точки зрения электростатики, взаимодействие двух диполей типа «голова — хвост»:



Энергия такого взаимодействия при изменении диэлектрической постоянной от ϵ_1 до ϵ_2 изменяется на величину:

$$\Delta E = - \frac{28,9 \mu_A \mu_B \Delta \epsilon}{\epsilon_1 \epsilon_2 r^3},$$

или при переходе от $\varepsilon=1$ к $\varepsilon=\varepsilon$ и $\mu_A=\mu_B$ получаем:

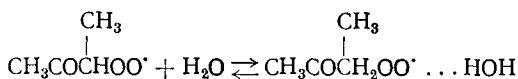
$$\Delta E = \frac{28,9 \mu^2 (\varepsilon - 1)}{\varepsilon r^2}$$

что согласуется с экспериментальной зависимостью.

3. Специфическая сольватация

Радикалы со свободной валентностью на азоте и кислороде могут образовывать водородную связь типа $Y..N-X$, что должно отразиться на их реакционной способности. Водородная связь для перекисных радикалов $ROO..N-X$ была предположена в работе¹⁶¹ и доказана в работах Зайкова, Майзус и Эмануэля^{116, 162-164}.

Согласно данным работы¹⁶² константа равновесия

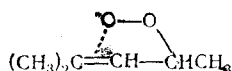


равна $\lg K = 4,88 + 4,8/\theta$, $\theta = 4,57 \cdot T/1000$, K л/моль.

Радикальная водородная связь существенно замедляет реакцию между двумя перекисными радикалами^{162, 163}.

В случае перекисного радикала метилэтилкетона¹⁶³ $2k(\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot) = 18 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$, а $2k(\text{RO}_2^\cdot \dots \text{НОН} + \text{RO}_2^\cdot \dots \text{НОН}) = 0,70 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ при 60° , $E_{\text{RO}_2^\cdot} = 1,6$, а $E_{\text{RO}_2^\cdot \dots \text{НОН}} = 4,6 \text{ ккал/моль}$, $\lg 2A_{\text{RO}_2^\cdot} = 7,30$, а $\lg 2A_{\text{RO}_2^\cdot \dots \text{НОН}} = 7,86$. Водородная связь доказана кинетически для циклогексилпероксирадикала и *трет.*-бутилового спирта¹¹⁶, константа равновесия равна: $\lg K = 3,69 + 3,5/\theta$, $\theta = 4,57 \cdot T/100$, K в л/моль.

Константы скорости реакции циклогексилпероксирадикалов друг с другом отличаются для сольватированного и несольватированного радикала не сильно¹¹⁶: $2k_{\text{RO}_2^\cdot} = 5,0 \cdot 10^6$, $2k_{\text{RO}_2^\cdot \dots \text{НОН}} = 1,6 \cdot 10^6$. Таким образом, водородная связь со свободным радикалом снижает скорость его расходования по реакции с другими радикалами и, следовательно, повышает стационарную концентрацию радикалов в системе. Однако суммарная скорость цепной реакции обычно снижается в присутствии растворителя, образующего водородные связи, так как водородная связь замедляет и реакцию продолжения цепи. Таким образом, в системе вследствие образования водородных связей свободные радикалы становятся менее активными, но их стационарная концентрация возрастает. Интересным исключением являются перекисные радикалы 2-метилпентена-2¹⁶⁵, которые по мере добавления к углеводороду спирта реагируют с углеводородом и друг с другом с более высокими константами скорости. Это объяснено существованием внутримолекулярной π -связи:



которая в присутствии спирта разрушается вследствие образования водородной связи, а перекисные радикалы, связанные водородной связью, видимо, более активны, чем радикалы с внутримолекулярной π -связью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворе, «Мир», М., 1966.
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
4. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, М., 1961.
5. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
6. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпукhin, Л. М. Постников, Н. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», М., 1966.
7. А. К. Пикаев, Импульсный радиолиз воды и водных растворов, «Наука», М., 1965.
8. R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., **81**, 566 (1959).
9. J. K. Thomas, J. Phys. Chem., **67**, 2593 (1963).
10. H. Fricke, J. K. Thomas, Rad. Res. Suppl., **4**, 35 (1964).
11. H. A. Schwarz, J. Phys. Chem., **67**, 2827 (1963).
12. J. P. Sweet, J. K. Thomas, Там же, **68**, 1363 (1964).
13. R. L. Strong, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3563 (1965).
14. H. Rosman, R. M. Noyes, Там же, **80**, 1410 (1958).
15. R. L. Stronge, J. E. Willard, Там же, **79**, 2098 (1957).
16. S. Aditya, J. E. Willard, Там же, **79**, 2680 (1957).
17. R. Marshall, N. Davidson, J. Chem. Phys., **21**, 1086 (1953).
18. J. Zimmerman, R. M. Noyes, Там же, **18**, 658 (1950).
19. M. Smoluchowski, Ztschr. Phys. Chem., **92**, 129 (1917).

20. R. H. Stokes, P. J. Dunlop, J. R. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 886 (1953).
21. E. W. Haycock, B. J. Alder, J. H. Hildebrand, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1601 (1953).
22. Справочник «Энергии разрыва химических связей, Потенциалы ионизации и сродство к электрону», Изд. АН СССР, М., 1962.
23. S. Fujita, S. Kodama, O. Toyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1323, 1966.
24. P. S. Dixon, A. P. Stefani, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3344, 1963.
25. A. P. Stefani, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1694 (1968).
26. P. S. Dixon, A. P. Stefani, M. Szwarc, Там же, **85**, 2551 (1963).
27. S. Kodama, S. Fujita, J. Takeiski, O. Toyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1009 (1966).
28. S. F. Nelsen, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 137 (1966).
29. W. A. Cramer, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1171 (1967).
30. I. A. Taub, L. M. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4053 (1962).
31. R. L. McCarthy, A. MacLachlan, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1107 (1961).
32. J. C. Bevington, H. W. Melville, R. P. Taylor, *J. Polymer Sci.*, **12**, 449 (1954); **14**, 463 (1954).
33. R. F. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1508 (1964).
34. R. D. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 273 (1968).
35. R. L. McCarthy, A. MacLachlan, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1187 (1960).
36. G. Porter, M. W. Windsor, *Nature*, **180**, 187 (1957).
37. D. J. Carlsson, J. A. Howard, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4726 (1966).
38. W. I. Bengough, R. A. M. Thomson, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1928 (1961).
39. H. W. Melville, J. C. Robb, R. C. Tutton, *Disc. Faraday Soc.*, **14**, 150 (1953).
40. X. С. Багдасарьян, А. Ф. Ревзин, *Кинетика и катализ*, **4**, 844 (1963).
41. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, *Proc. Roy. Soc.*, **198A**, 252 (1949).
42. А. А. Вичутинский, Хемилюминесцентные методы количественного исследования жидкофазного окисления углеводов. Кандид. диссерт. ИХФ АН СССР, М., 1965.
43. L. Bateman, J. L. Bolland, G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 274 (1951).
44. D. J. Carlson, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1055 (1968).
45. S. Weiner, G. S. Hammond, Там же, **90**, 1659 (1968).
46. L. M. Dorfman, I. A. Taub, Там же, **85**, 2370 (1963).
47. W. A. Seddon, A. O. Allen, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1914 (1967).
48. A. Beckett, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2038 (1963).
49. Z. Laita, *J. Polym. Sci.*, **38**, 247 (1959); Z. Laita, Z. Machacek, Там же, **38**, 459, 1959.
50. W. Rabel, K. Uberreiter, *Ber. Buns. Phys. Chem.*, **67**, 514, 710 (1963).
51. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, *Proc. Roy. Soc.*, **A192**, 308 (1948).
52. К. И. Гибов, Г. П. Гладышев, *Изв. АН КазССР, сер. хим.*, **1967**, 53.
53. G. M. Barnett, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 772 (1950).
54. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1700 (1951).
55. R. Axford, *Proc. Roy. Soc.*, **A197**, 374 (1949).
56. Э. А. Синицына, X. С. Багдасарьян, *ЖФХ*, **32**, 1319 (1958).
57. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5395 (1951).
58. W. Bengough, H. Melville, *Proc. Roy. Soc.*, **225A**, 330 (1954).
59. W. I. Bengough, H. W. Melville, Там же, **249 A**, 445 (1959).
60. H. W. Melville, A. F. Bickel, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1049 (1949).
61. M. S. Matheson, E. B. Bevilacqua, E. E. Auer, E. J. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 497 (1949).
62. M. H. Mackay, H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 323 (1949).
63. G. Burnett, P. Evans, H. Melville, Там же, **49**, 1096, 1105 (1953).
64. D. H. Grant, N. Grassie, Там же, **55**, 1042 (1959).
65. A. M. North, G. A. Reed, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1311 (1963).
66. G. Burnett, W. Wright, *Proc. Roy. Soc.*, **221A**, 28, 37, 41 (1954).
67. А. Ф. Ревзин, X. С. Багдасарьян, *ЖФХ*, **38**, 1020 (1964).
68. N. Colebourne, E. Collinson, D. J. Currie, F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1357 (1963).
69. C. Bamford, A. Jenkins, R. Johnston, *Proc. Roy. Soc.*, **241A**, 364 (1957).
70. W. Bengough, *J. Polym. Sci.*, **28**, 475 (1958).
71. N. Grassi, E. Vance, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 727 (1957).
72. E. Collinson, F. Dainton, G. McNaughton, Там же, **53**, 476, 499 (1957).
73. F. S. Dainton, W. D. Siley, Там же, **59**, 1369 (1963).
74. P. Onyon, Там же, **51**, 400 (1955).

75. W. I. Bengough, W. Henderson, Там же, 61, 141 (1965).
76. Э. Ф. Носов, Кинетика и катализ, 8, 680 (1967).
77. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Теор. эксперим. хим., 2, 777 (1966).
78. Chin-Hua S. Wu, G. S. Hammond, J. M. Wright, J. Am. Chem. Soc., 82, 5386 (1960).
79. Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука», КазССР, Алма-Ата, 1968.
80. А. Ф. Ревзин, Усп. химии, 35, 173 (1966).
81. Л. М. Стригун, Л. С. Вартанян, Н. М. Эмануэль, Там же, 37, 969 (1968).
82. H. A. Schwarz, J. Phys. Chem., 66, 255 (1962).
83. J. K. Thomas, Там же, 67, 2593 (1963).
84. D. J. Carlsson, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc., 89, 4891 (1967).
85. E. J. Land, G. Porter, Trans. Faraday Soc., 59, 2016 (1963).
86. A. Hubele, H. Suhr, U. Heilmann, Ber., 95, 639 (1962).
87. G. E. Adams, B. D. Michael, Trans. Faraday Soc., 63, 1171 (1967).
88. D. J. Williams, R. Kreilick, J. Am. Chem. Soc., 89, 3408 (1967).
89. C. D. Cook, B. E. Norcross, Там же, 81, 1176 (1959).
90. C. D. Cook, N. D. Gilmour, J. Org. Chem., 25, 1428 (1960).
91. N. K. Bridge, G. Porter, Proc. Roy. Soc., A 244, 276 (1958).
92. G. Czapski, B. H. J. Bielski, J. Phys. Chem., 67, 2180 (1963).
93. B. H. J. Bielski, A. O. Allen, Proc. Sec. Tihany Symp. on Radiation Chem. Budapest, 1967, стр. 81.
94. H. S. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 81, 4548 (1959).
95. T. G. Traylor, P. D. Bartlett, Tetrahedron Letters, 1960, 30.
96. P. D. Bartlett, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 85, 2407 (1963).
97. R. Hiaft, T. G. Traylor, Там же, 87, 3766 (1965).
98. J. R. Thomas, Там же, 87, 3935 (1965).
99. C. E. Boozer, B. W. Ponder, J. C. Trisler, C. E. Wightman, Там же, 78, 1506 (1956).
100. T. G. Traylor, C. A. Russell, Там же, 87, 3698 (1965).
101. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 46, 2655 (1968).
102. N. A. Milas, S. M. Djokic, Chem. a. Ind., 1962, 405.
103. P. D. Bartlett, G. Guaraldi, J. Am. Chem. Soc., 89, 4799 (1967).
104. G. A. Russell, Там же, 79, 3871 (1957).
105. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 43, 2737 (1965); J. Am. Chem. Soc., 90, 1056 (1968).
106. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Высокомолекуляр. соед., А11, 1622 (1969).
107. B. H. J. Bielski, E. Saito, J. Phys. Chem., 66, 2266 (1962).
108. J. H. Baxendale, Rad. Res., 17, 312 (1962).
109. G. Czapski, L. M. Dorfman, J. Phys. Chem., 68, 1169 (1964).
110. J. R. Thomas, K. U. Ingold, Adv. Chem. Series, 75, 258 (1968).
111. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 45, 785 (1967).
112. J. A. Howard, K. U. Ingold, Там же, 45, 793 (1967).
113. J. A. Howard, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc., 90, 1058 (1968).
114. А. Л. Бучаченко, К. Я. Каганская, М. Б. Нейман, Кинетика и катализ, 2, 44 (1961).
115. R. L. McCarthy, A. MacLachlan, J. Chem. Phys., 35, 1625 (1961).
116. Г. Е. Заиков, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических веществ, Докт. дис., ИХФ АН СССР, М., 1968.
117. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2265.
118. L. Bateman, G. Gee, Trans. Faraday Soc., 47, 155 (1951).
119. J. R. Thomas, K. U. Ingold, Symp. on Oxidation, San Francisco, 1967, стр. 1.
120. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 44, 1119 (1966).
121. J. C. Robb, M. Shahin, J. Inst. Petrol., 44, 283 (1958).
122. J. H. Howard, J. C. Robb, Trans. Faraday Soc., 59, 1590 (1963).
123. L. Bateman, G. Gee, Proc. Roy. Soc., 195A, 391 (1948).
124. H. Berger, A. M. W. Blaauw, M. M. Al, P. Smael, Adv. Chem. Series, 75, 346 (1968).
125. J. C. Robb, M. Shahin, Trans. Faraday Soc., 55, 1753 (1959).
126. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Кинетика и катализ, 3, 870 (1962).
127. А. А. Вичутинский, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1965.
128. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 43, 2729 (1965).
129. J. A. Howard, K. U. Ingold, Там же, 44, 1113 (1966).
130. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc., A198, 252 (1949).
131. А. Л. Александров, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 10, 912 (1969).
132. D. J. Hendry, J. Am. Chem. Soc., 89, 5433 (1967).

133. W. J. Maguire, R. C. Pink, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1097 (1967).
134. H. W. Melville, S. Richards, *J. Chem. Sci.*, **1954**, 944.
135. J. J. Zwolenik, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2464 (1967).
136. J. A. Howard, K. U. Ingold, M. Symods, *Canad. J. Chem.*, **46**, 1017 (1968).
137. А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, В. Ф. Шувалов, В. Я. Шляпинтох, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2250.
138. В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, *ДАН*, **164**, 860 (1965).
139. H. R. Cooper, H. W. Melville, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1984.
140. T. A. Ingles, H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc.*, **A218**, 175 (1953).
141. A. MacLachlan, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 960 (1965).
142. А. Л. Александров, Е. Т. Денисов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 1737.
143. E. J. Land, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2027 (1963).
144. B. Hölmström, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **71**, 869 (1962).
145. C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1093 (1961).
146. C. A. Parker, *J. Phys. Chem.*, **63**, 26 (1959).
147. K. D. Asmus, B. Cercek, M. Ebert, H. Henglein, A. Wigger, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2435 (1967).
148. E. G. Janzen, E. J. Johnston, C. L. Ayers, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1176 (1967).
149. J. K. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 702 (1965).
150. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын, *ДАН*, **150**, 1077 (1963).
151. H. W. Schwarz, *Rad. Res. Suppl.*, **4**, 89 (1964).
152. K. Sehested, O. L. Rasmussen, *J. Phys. Chem.*, **72**, 626 (1968).
153. G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4583 (1955).
154. T. A. Ingles, H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc.*, **218A**, 163 (1953).
155. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Чжоу Пэй Хуан, *ЖФХ*, **38**, 52 (1964).
156. L. R. Mahoney, M. A. DaRooge, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5619 (1967).
157. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, *Теория абсолютных скоростей реакций*, ГНИЛ, М., 1948.
158. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, *Кинетика и катализ*, **7**, 401 (1966).
159. Г. Е. Заиков, А. А. Вичутинский, З. Н. Майзус, Н. М. Эмануэль, *ДАН*, **168**, 1096 (1966).
160. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, *Теор. эксперим. химия*, **3**, 612 (1967).
161. Е. Т. Денисов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 53.
162. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, *ДАН*, **173**, 859 (1967).
163. Г. Е. Заиков, Л. М. Андронов, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, *Там же*, **174**, 127 (1967).
164. Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, *ЖФХ*, **41**, 1122 (1967).
165. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2265.

Филиал Института химической физики
АН СССР,
Черноголовка