

**РЕАКЦИИ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ ДРУГ С ДРУГОМ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

Е. Т. Денисов

В обзоре собраны и проанализированы результаты количественных кинетических исследований жидкокфазных 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^{\cdot} и RO^{\cdot}	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 являются 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 методом: 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 $w_i = 2 k [x]^2$, где w_i — скорость инициирования, 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			$10,30 \pm 0,13$		
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	$10,28 \pm 0,15$		
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

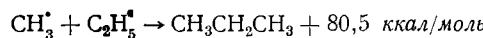
ТАБЛИЦА 2
Коэффициенты диффузии атомарного¹⁴ и молекулярного иода^{20,21}

Растворитель	<i>t</i> , °C	$10^5 D_I \cdot \text{см}^2/\text{сек}$	$10^5 D_{I_2} \cdot \text{см}^2/\text{сек}$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	15	3,5	—
<i>n</i> -C ₆ 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	—

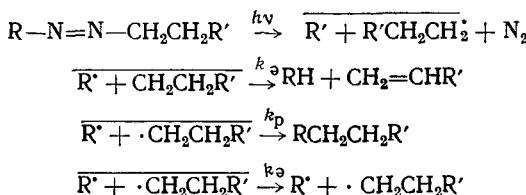
быть постоянным. На самом деле в случае атомов иода $k_D \eta/T$ меняется от растворителя к растворителю¹⁴: при 25° в *n*-C₆H₁₄ оно равно $1,29 \cdot 10^5$, в CCl₄— $2,22 \cdot 10^5$ и в C₄Cl₆— $6,15 \cdot 10^5$. Следовательно, уравнение Стокса — Эйнштейна строго не выполняется для диффузии атомов в 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 диффундирующими частицами 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 спад азосоединения, в результате которого протекали следующие реакции:

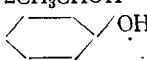


Диспропорционирование и рекомбинация радикалов протекали в клетке растворителя. Поскольку олефин $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ получался только по реакции диспропорционирования, а углеводород $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}'$ — по реакции рекомбинации, то на основании анализа продуктов по соотношению олефина 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

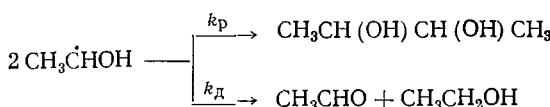
Соотношение между диспропорционированием и рекомбинацией радикалов со свободной валентностью на углероде

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

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

в энергиях активации рекомбинации и диспропорционирования для реакций $\text{CH}_3 + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$ и $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5$ 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.

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



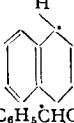
Отношения констант k_d/k_p вычислены на основании состава продуктов, образующихся при радиолизе соответствующих спиртов. Соотношение между диспропорционированием и рекомбинацией алкильных радикалов меняется от растворителя к растворителю. Это связано с влиянием внутреннего давления жидкости на k_d и 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°²⁶. 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 $V_p^* - V_d^* = 2,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 0°²⁶.

ТАБЛИЦА 4

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

Радикалы	Растворитель	<i>t</i> , °C	lg(2 <i>k</i>)	lg (2 <i>A</i>)	<i>E</i> , ккал/моль	Метод	Ссылки на литературу
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot$	C_2H_6	-140—170	9,51 (30°)	10,11	0,83	ИР	33
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\cdot$	<i>n</i> - C_8H_{12}	25	9,30	—	—	ПО	34
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (\text{CH}_2\text{OH})_2\text{СНОH}$	25	7,60	—	—	ИР	35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$	Парафин	23	7,90	—	—	ФМ	36
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	25	9,91	—	—	ПО	34
$\text{CCl}_3\cdot$	CHCl_3	24	7,845	—	—	ПО	37
$\text{CCl}_3\cdot$	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	25	8,025	—	—	НРК	38
$\text{CCl}_3\cdot$	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	25	7,725	—	—	ПО	38
$\text{CCl}_3\cdot$	CHCl_3	25	8,21	—	—	ПО	38
$\text{CCl}_3\cdot$	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	25	8,00	—	—	ПО	39
$\text{CCl}_3\cdot$		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
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}$							
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}$	RH	25	7,48	—	—	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
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$							
$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$	<i>цикло</i> - C_8H_{12}	25	9,30	—	—	ПО	44
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$	RH	60	~6,70	—	—	НРК	42

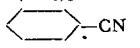
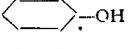
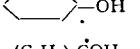
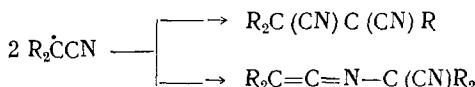
$(CH_3)_2\dot{C}CN$	C_6H_5Cl	60	$\sim 8,30$	—	—	НКР	42
$(CH_3)_2\dot{C}CN$	C_6H_6	25	9,64	—	—	ЭПР	45
	C_6H_6	25	9,64	—	—	ЭПР	45
$CH_3\dot{C}HOH$	H_2O	23	9,04	—	—	ИР	30
$CH_3\dot{C}HOH$	H_2O	23	9,15	—	—	ИР	46
$CH_3\dot{C}HOH$	H_2O	23	9,30	—	—	ИР	47
	RH	25	8,53	—	—	ИР	31
	$RH+CH_2=C(CH_3)_2$	25	8,32	—	—	ИР	31
$(C_6H_5)_2\dot{COH}$	$(CH_3)_2CHOH$	25	7,77	—	—	ФМ	48
$\sim CH_2-CH_2\dot{C}$	C_6H_6	83	9,02	—	—	ПО	49
$\sim CH_2-CH_2\dot{C}$	$CH_2=CH_2$	—20	8,66	—	—	ПО	50
$C_6H_5\dot{C}HCH_2 \sim$	$CH_2=CHC_6H_5$	0—25	6,45 (25°)	8,505	2,8	НКР	51
$C_6H_5\dot{C}HCH_2 \sim$	$CH_2=CHC_6H_5$	28	6,78	—	—	НКР	52
$C_6H_5\dot{C}HCH_2 \sim$	$CH_2=CHC_6H_5$	15—25	6,48 (25°)	7,875	1,9	НКР	53
$C_6H_5\dot{C}HCH_2 \sim$	$CH_2=CHC_6H_5$	0—60	7,86 (60°)	9,27	2,4	ПО	54
$p\text{-}CH_3OC_6H_4\dot{C}H_2 \sim$	Среднее значение		8,85	1,5	—	—	3
$\sim CH_2\dot{C}HCOOCH_3$	$CH_2=CHC_6H_4OCH_3$	0	6,025	—	—	НКР	55
$\sim CH_2\dot{C}HCOOCH_3$	$CH_3COOC_2H_5$	26—50	6,55	—	—	ПО	56
$\sim CH_2\dot{C}HCOOCH_3$	$CH_3COOC_2H_5$	30—60	6,63 (30°)	10,45	5,3	ПО	57
$\sim CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$	$CH_3COOC_2H_5$	28	8,00	—	—	НКР	52
$\sim CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	25	6,92	—	—	НКР	58
$\sim CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	25	8,52	—	—	НКР	59
$\sim CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	25	4,255	—	—	ПО	60
$\sim CH_2\dot{C}HCOOC_4H_9$	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	28	7,53	—	—	НКР	52
$\sim CH_2\dot{C}(CH_3)COOCH_3$	$CH_2=C(CH_3) COOCH_3$	30—60	7,39 (30°)	9,41	2,8	ПО	61
$\sim CH_2\dot{C}(CH_3)COOCH_3$	$CH_2=C(CH_3) COOCH_3$	24—50	7,82 (24°)	8,555	1,0	ПО	62
$\sim CH_2\dot{C}(CH_3)COOCH_3$	$CH_2=C(CH_3) COOCH_3$	28	7,41	—	—	НКР	52
	Среднее значение		7,69	7,69	0,4	—	3

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Радикалы	Растворитель	<i>t, °C</i>	<i>lg(2k)</i>	<i>lg(2A)</i>	<i>E, ккал/моль</i>	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
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	20—90	7,15 (30°)	7,95	1,1	ПО	64
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	30	7,08	—	—	НКР	65
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	28	8,00	—	—	НКР	52
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCl}$		25—55	9,07 (30°)	12,415	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
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCN}$	$\text{CH}_2=\text{C}\text{HCN}$	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
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$	H_2O	25	7,16	—	—	ПО	72
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{CONH}_2$	H_2O	10—40	7,21 (30°)	10,11	4,0	ПО	73
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$	25	6,48	—	—	НКР	74
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$	25	7,52	—	—	ПО	75
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$	25	6,95	—	—	НКР	75
$\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}$	$\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$	25	6,545	—	—	НКР	67
$\sim \text{CF}_2-\text{CF}_2^{\bullet}$	H_2O	30—70	1,12 (30°)	1,26	0,2	НКР	76
$\sim \text{CF}_2-\text{CF}_2^{\bullet}$	H_2O	40—60	1,79 (30°)	4,14	3,25	метод ингиб.	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 $\lg(2k)$].

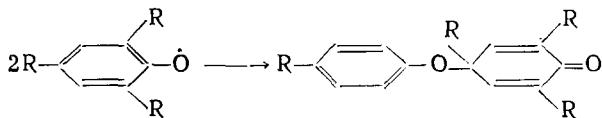
Как видно из табл. 4, радикалы $C_2H_5^{33}$, $(CH_3)_3C^{44}$, $C_6H_5CH_2^{34}$, $CH_3CH_2OH^{30, 46, 47}$ реагируют друг с другом с очень высокими константами скорости $1 \div 5 \cdot 10^9$ л/моль·сек, которые равны $\lg(2k)$ или близки к константам скорости диффузии радикалов. Радикалы R_2CCN присоединяются друг к другу с образованием C—C или C—N-связи⁷⁸:



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 обзоре⁸⁰.

IV. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ HO^\cdot И RO^\cdot

Гидроксильные радикалы рекомбинируют друг с другом с диффузационной 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:

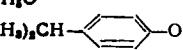
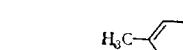
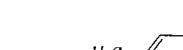
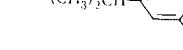
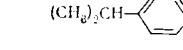
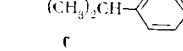
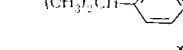
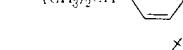
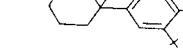
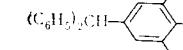
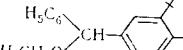
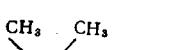


V. РЕАКЦИИ МЕЖДУ ПЕРЕКИСНЫМИ РАДИКАЛАМИ

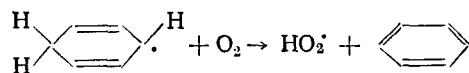
1. Гидроперекисный радикал

Радикал HO_2^\cdot обладает амфотерными свойствами и в водном растворе в зависимости от pH может находиться в виде HO_2^\cdot , O_2^- и $H_2O_2^+$. При $pH \geq 5$ равновесие: $HO_2^\cdot \rightleftharpoons H^+ + O_2^-$ сдвинуто вправо⁹²; $pK_{HO_2^\cdot} = 4,4 \pm 0,4$ при 23° ⁹². Константа скорости реакции $O_2^- + O_2^- \rightarrow O_2 + O_2^-$ 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^- 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 : $HO_2^\cdot + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2^+$, 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 равны⁹³: для реакции $HO_2^\cdot + H_2O_2^+$ $k \approx 3 \cdot 10^6$, для $H_2O_2^+ + H_2O_2^+$ $k \approx 0,5 \cdot 10^6$ л/моль·сек.

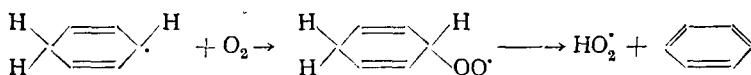
ТАБЛИЦА 5

Радикал	Растворитель	<i>t, °C</i>	<i>lg (2k)</i>	<i>lg (2A)</i>	<i>E, ккал/моль</i>	Метод	Ссылка на литературу
HO [·]	H ₂ O, pH=7	25	9,9	—	—	МКР	82
HO [·]	H ₂ O, pH=0,4÷3	25	10,08	—	—	ИР	83
(CH ₃) ₂ CO [·]	CCl ₄	10—55	8,32	8,32	0	ПО	84
C ₆ H ₅ O [·]	H ₂ O	20	9,03	—	—	ФМ	85
(CH ₃) ₂ CH— 	цикло-C ₆ H ₁₂	25	0,92	—	—	Кинетика	86
<i>p</i> -HOCH ₂ H ₄ O [·]	H ₂ O, 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
CH ₃ O— 	CHCl ₃	-30	5,70	—	—	ЯМР	88
(CH ₃) ₂ CH— 	C ₆ H ₆	10—50	0,41 (10°)	5,24	6,23	Кинетика	89
(CH ₃) ₂ CH— 	цикло-C ₆ H ₁₂	10—50	0,75 (10°)	4,91	5,50	То же	89
(CH ₃) ₂ CH— 	<i>p</i> -CH ₃ OCH ₂ H ₄ OH	10—50	0,55 (10°)	6,13	7,20	» »	89
(CH ₃) ₂ CH— 	C ₆ H ₅ CN	10—50	0,70 (10°)	7,02	8,16	» »	89
(CH ₃) ₂ CH— 	C ₆ H ₅ Cl	10—50	0,50 (10°)	5,88	6,94	» »	89
G ₂ H ₅ (CH ₃) ₂ CH— 	C ₆ H ₆	10—50	1,78 (10°)	5,22	7,04	» »	90
	C ₆ H ₆	10—50	0,10 (10°)	6,23	7,93	» »	90
(C ₆ H ₅) ₂ CH— 	цикло-C ₆ H ₁₂	25	0,62	—	—	» »	86
	цикло-C ₆ H ₁₂	25	0,145	—	—	» »	86
	Парафин	25	9,00	—	—	ФМ	91
	H ₂ O+C ₂ H ₅ OH	25	9,20	—	—	ФМ	91

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



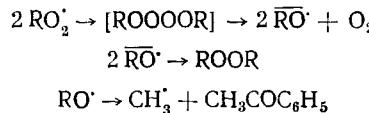
или



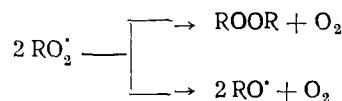
Доказательством этому служит тот факт, что при окислении перечисленных выше углеводородов образуется перекись водорода, а также близкие значения констант скоростей диспропорционирования перекисных радикалов для перечисленных выше углеводородов. Например, в хлорбензоле при 30° при окислении циклогексадиена $k=6,3 \cdot 10^8$, а при окислении дигидроафталина $k=3,5 \cdot 10^8$ 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 $\text{HO}_2^{\cdot} \cdots \text{HO}$ и $\text{O}_2^{\cdot} \cdots \text{O}_2^{\cdot}$, 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

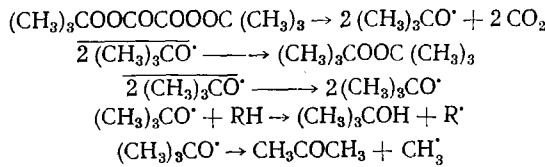
Реакция между третичными перекисными радикалами подробно изучена на примере кумилпероксирадикалов. Среди продуктов инициированного окисления кумола Бланшар⁹⁴ обнаружил перекись и ацетофенон и предложил следующий механизм реакции:



Образование кислорода по реакции $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RO}^{\cdot} \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$ 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 алcoxирадикалов изучали на примере распада ди-*трит.*-бутилпероксиоксалата⁹⁷:



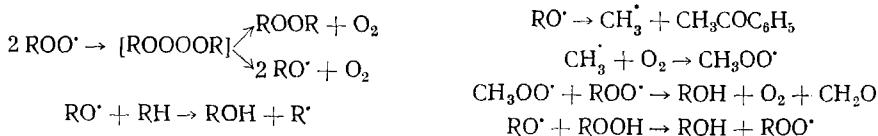
Продукты распада — перекись и спирт. Как видно из табл. 6, с увеличением вязкости растворителя увеличивается выход перекиси за счет снижения выхода спирта (температура 45°)⁹⁷.

ТАБЛИЦА 6
Продукты распада
ди-*трит.*-бутилпероксалата в разных
растворителях

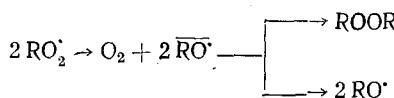
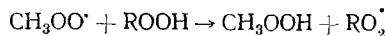
Растворитель	Вязкость, см ² /с	Выход ROOR, %	Выход ROH, %
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	2,20	3,9	94,6
C ₆ H ₆	5,6	5,5	53
(CH ₃) ₃ COH	46	10	..
Нуйол	1000	76,8	23,2

распада *трит.*-бутилгидроперекиси, инициированного динитрилом азотизомасляной 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 $2\text{RO}_2^\cdot \rightarrow 2\text{RO}^\cdot + \text{O}_2$ равна $19,5 \cdot 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ при 22°, $E = 15,5 \text{ ккал/моль}$, а для реакции $2\text{RO}_2^\cdot \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2 \cdot k = 3,9 \cdot 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ (22°), $E = 10,2 \text{ ккал/моль}$.

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 $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$, 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-кумоле. 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:



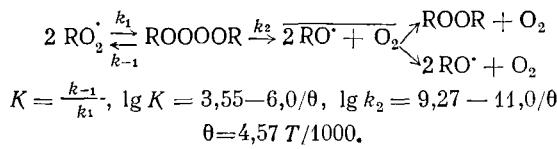
Можно избежать участия метилпероксирадикалов в обрыве цепей, если ввести в кумол гидроперекись кумола в такой концентрации, при которой будет протекать быстрый обмен¹⁰¹:



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

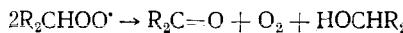
Константы скорости реакций третичных пероксирадикалов лежат в диапазоне 10^3 — 10^5 л/моль·сек.

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:

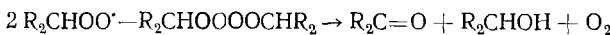


3. Вторичные перекисные радикалы

В элементарном акте между двумя вторичными перекисными радикалами принимает участие С—Н-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 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3,9$ (30°), $E_{\text{D}} - E_{\text{H}} = -1,9$ 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:



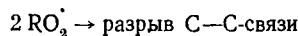
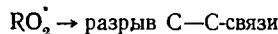
Этот механизм подтвердили недавно Говард и Игольд ¹⁰⁵ следующим образом. В соответствии с таким механизмом и правилом сохранения спина в результате реакции между двумя перекисными радикалами должен образовываться синглетный кислород. Известно, что синглетный кислород быстро реагирует с 9,10-дифенилантраценом 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:



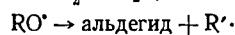
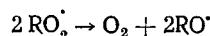
Если вместо вторичной ввести третичную гидроперекись, то эндо-перекись не образуется, что согласуется с механизмом:



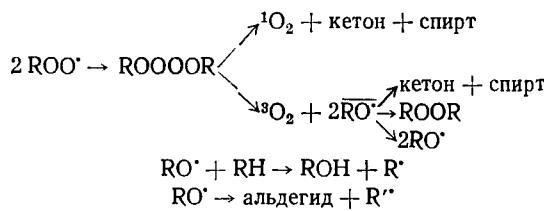
Вторичные перекисные радикалы реагируют с константами скорости порядка 10^7 — 10^8 л/моль·сек. Небольшое уточнение в эту схему следует ввести на основании данных по распаду перекисных макро-радикалов полиэтилена¹⁰⁶. Было установлено, что разрыв связи при инициированном окислении линейного полиэтилена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



Разрыв C—C-связи вслед за реакцией $RO_2^{\cdot} + RC_2^{\cdot}$ можно объяснить, допустив образование алкоксимакрорадикалов, которые затем распадаются с разрывом C—C-связи:

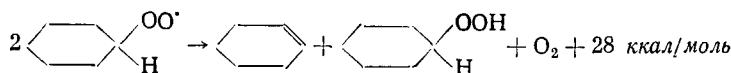


Линейный полиэтилен практически не содержал третичных С—Н-связей, и, следовательно, алcoxисирадикалы получались по реакции между вторичными перекисными радикалами, для взаимодействия между которыми можно предложить следующую общую схему:



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

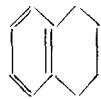
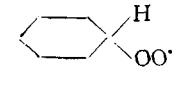
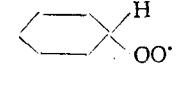
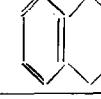
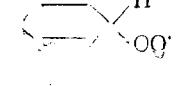
Среди продуктов превращения циклогексилпероксирадикалов, полученных импульсным радиолизом в циклогексане при 25° , наряду со спиртом и кетоном были обнаружены циклогексен и гидроперекись с радиационно-химическими выходами 1,14 и 1,10 соответственно³¹. В этих условиях (низкая температура, высокая концентрация RO_2) 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:

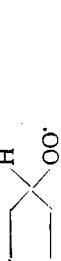


Константы скоростей реакций перекисных радикалов друг с другом

Радикал	Растворитель	<i>t</i> , °C	<i>lg</i> (2 <i>k</i>)	<i>lg</i> (2 <i>A</i>)	<i>E</i> , ккал/моль	Метод	Ссылки на литературу
HO_2^{\cdot}	H_2O , pH=0,5—1,5	1—43	6,82 (30°)	11,08	5,9	СМ	107
HO_2^{\cdot}	H_2O , pH=2,7	25	6,40	—	—	ФМ	108
HO_2^{\cdot}	H_2O , pH=2	23	6,64	—	—	ИР	90
HO_2^{\cdot}	H_2O , pH=2	23	6,74	—	—	ИР	109
HO_2^{\cdot}	H_2O , 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	9,40	—	—	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}	<i>n</i> - $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	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	<i>t</i> , °C	lg (2 <i>k</i>)	lg (2 <i>A</i>)	<i>E</i> , ккал/моль	Метод	Ссылки на литературу
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{OO}^* \end{array}$	RH	30	5,805	—	—	ПО	113
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OO}^*$	RH	30	8,48	—	—	ПО	112
<i>m</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OO}^*$	RH	30	8,48	—	—	ПО	112
<i>o</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OO}^*$	RH	30	8,18	—	—	ПО	112
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OO}^*$	RH	30	8,48	—	—	ПО	112
$\begin{array}{c} \text{OO}^* \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$		30	6,48	—	—	ПО	113
$\begin{array}{c} \text{OO}^* \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	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	4,6	НКР	116
	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	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· (CH ₃) ₂ C=CHCHC ₂ H ₆	RH	40—60	6,48 (30°)	7,445	4,2	HKP	117
OO· CH ₂ =CHCH(CH ₂) ₄ CH ₃	RH	25	7,08	—	—	IP	31
OO· CH ₂ =CHCH(CH ₂) ₄ CH ₃	RH	30	8,44	—	—	PO	113
OO· CH ₂ =CHCH(CH ₂) ₄ CH ₃	RH	25—40	5,3	—	—	HKP	118
OO· CH ₂ =CHCHCH=CH ₂	RH	30	9,03	—	—	PO	119
OO· C ₂ H ₅ CH=CHCHC ₂ H ₅	RH	30	6,84	—	—	PO	119
OO· CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH C ₂ H ₅ OOC(CH ₂) ₇ CH=CH	RH	11	5,70	—	—	PO	118
OO· CH ₃ (CH ₂) ₇ CHCH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₃	RH	25	5,48	—	—	HKP	118
OO· (CH ₃) ₂ C=CHCHCH ₂ C=CHCH ₃	RH	30	6,02	—	—	PO	119
OO· (CH ₃) ₂ C=CHCHCH ₂ C=CHCH ₃	RH	0	5,59	—	—	HKP	118

Paraffin	Pactroopterins	t_c , °C	$lg(2\Delta)$	$lg(2\Delta)$	kkal/moab	Metroz	Chemik hrys	Interparty by
118	OO. CH_3 $CH_3-C=CHCH_2-C=CHCH_3$	RH	15	5,72	—	—	118	
118	OO. CH_3 $CH_3-C=CHCH_2-C=CHCH_3$	RH	25	5,72	—	—	118	
119	$CH_3OOC(CH_2)_2CH=CH$ $CH_3OOC(CH_2)_2CH=CH$	RH	30	6,945	—	—	119	
119	$CH_3OOC(CH_2)_2CH=CH$ $CH_3OOC(CH_2)_2CH=CH$	RH	30	7,555	—	—	119	
118	$CH_3=C(CH_3)(CH_2)_3CH=CH-CH_2$ $CH_3=C(CH_3)(CH_2)_3CH=CH-CH_2$	RH	{ 25 5,45	5,00	—	—	118	
118	$CH_2=C(CH_3)C(CH_3)=CH-CH_2$ $CH_2=C(CH_3)C(CH_3)=CH-CH_2$	RH	{ 40 5,00	5,00	—	—	118	
118	$CH_3(CH_2)_3C\equiv CCH_2(CH_2)_2CH_3$ $CH_3(CH_2)_3C\equiv CCH_2(CH_2)_2CH_3$	RH	30	7,145	—	—	118	
100	CH_3 $CH_3-OO.$	CH_3OH	30	7,175	—	CM	100	
119	—	—	30	6,79	—	TO	119	
119	—	—	30	9,03	—	TO	119	
118	—	—	15	5,98	—	TO	118	

TABLA 7 (Apéndice)

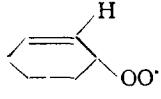
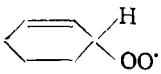
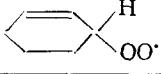
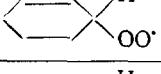
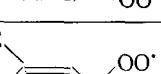
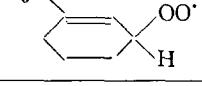
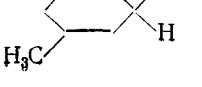
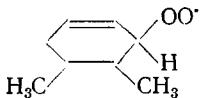
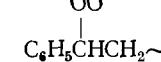
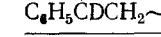
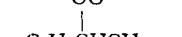
	RH	20–50	6,20	—	—	HKP	121
	RH	56	6,30	—	—	PO	122
	RH	15	5,855	—	—	PO	123
		30	6,75	—	—	PO	120
	RH	30	6,42	—	—	HKP	124
	RH	Среднее значение	6,25	—	—		
	CH ₃ OH	30	6,45	10,8	6,0	CM	110
	RH	45	5,70	—	—	PO	118
	RH	40	5,935	—	—	HKP	121
	RH	40	6,52	—	—	HKP	125

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

Радикал	Растворитель	<i>t</i> , °C	lg (2 <i>k</i>)	lg (2 <i>A</i>)	<i>E</i> , ккал/моль	Метод	Ссылки на литературу
	RH	40	6,43	—	—	НКР	125
C ₆ H ₅ CH(CH ₃)OO·	RH	50—90	7,28	—	—	ПО	126
C ₆ H ₅ CH(CH ₃)OO·	RH	30	7,60	—	—	ПО	120
C ₆ H ₅ CH(CH ₃)OO·	RH	30	7,60	—	—	НКР	127
	C ₆ H ₅ Cl	43—50	7,71 (30°)	9,01	1,8	ПО	128
	C ₆ H ₅ Cl	43—50	7,42 (30°)	9,80	3,7	ПО	105
	C ₆ H ₅ Cl	40	7,64	—	—	ПО	105
	C ₆ H ₅ Cl	40	7,75	—	—	ПО	105
	C ₆ H ₅ Cl	40	7,86	—	—	ПО	105
	C ₆ H ₅ Cl	40	7,99	—	—	ПО	105

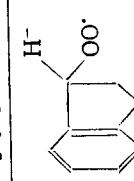
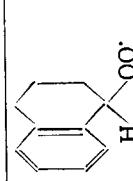
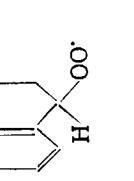
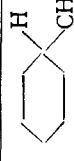
OO^\cdot $p\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\sim$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	40	9,45	—	—	ПО	105
OO^\cdot $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}(\text{CH}_3)\sim$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	30	7,505	—	—	ПО	129
OO^\cdot $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	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

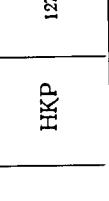
ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

Радикал	Растворитель	<i>t</i> , °C	lg (2 <i>k</i>)	lg (2 <i>A</i>)	<i>E</i> , ккал/моль	Метод	Ссылки на литературу
	RH	40	6,98	—	—	HKP	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 (n-C ₃ H ₇)CHOO [•]	RH	30	7,70	—	—	ПО	112
	CH ₃ OH	—40—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	HKP	116
	RH	35—75	6,32 (30°)	7,48	1,6	HKP	116
	RH	75	6,43	—	—	HKP	131
(CH ₃) ₃ COO [•]	CH ₃ OH	—10—50	3,54 (30°)	10,4	9,2	СМ	110

$(CH_3)_3COO'$	CH ₃ OH	36—65	2,59 (22°)	10,56	10,2	CM	98
$(CH_3)_3COO'$	C ₆ H ₆	—40—50	3,11 (30°)	6,4	4,5	CM	110
$(CH_3)_3COO'$	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	25—65	3,15 (35°)	9,8	7,0	HKP	132
$(CH_3)_3COO'$	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	—41	4,145	9,445	7,2	ЭПР	133
$(CH_3)_3COO'$		÷48— —24	4,06 (41°)	9,99	8,5	ЭПР	133
$(CH_3)_3COO'$		÷48— —24	4,19 (41°)	10,42	8,5	ЭПР	133
$(CH_3)_3COO'$	C ₂ H ₆ CH(CH ₃)C ₂ H ₆	÷48— —24	4,26 (41°)	10,12	8,4	ЭПР	133
$(CH_3)_3COO'$	(CH ₃) ₃ COOH	—38—0	4,00 (41°)	9,79	8,3	ЭПР	101
$(CH_3)_3COO'$	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	30	3,41	—	—	ПО	101
$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2OO'$	C ₆ H ₆ CH(CH ₃) ₂	30	4,01	—	—	ПО	101
$C_6H_5(CH_3)_2COO'$	RH	56	5,155	—	—	HKP	122
$C_6H_5(CH_3)_2COO'$	RH	50	4,45	—	—	ПО	134
$C_6H_5(CH_3)_2COO'$	RH	65	4,52	—	—	ПО	134
$C_6H_5(CH_3)_2COO'$	RH	23	4,64	—	—	ЭПР	135
$C_6H_5(CH_3)_2COO'$	RH	40	4,38	—	—	HKP	124
$C_6H_5(CH_3)_2COO'$	RH	60	4,68	—	—	HKP	127
$C_6H_5(CH_3)_2COO'$	RH	30	4,175	—	—	ПО	112

Paraffinakai	Pactsopterejib	t_c , °C	$lg(2\alpha)$	$lg(2A)$	$k_{kraa}/m_{0,6}$	Metora	Cesurka ha intepatby
$C_6H_5(CH_3)_2COO.$	CH_3OH	-10-50	5,09 (30°)	10,7	7,8	CM	110
$C_6H_5(CH_3)_2COO.$	C_6H_6	-10-50	4,57 (30°)	8,8	5,8	CM	110
$C_6H_5(CH_3)_2COO.$	RH	25-65	4,27 (30°)	8,58	5,96	HO	132
$C_6H_5(CH_3)_2COO.$	RH	30	4,08			HO	136
$p\text{-}CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2OO.$	RH	30	4,60			HO	136
$m\text{-}CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2OO.$	RH	30	4,90			HO	136
$n\text{-}CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2OO.$	RH	30	4,48			HO	136
$(C_6H_5)_2CH_3COO.$	RH	30	4,97			HO	112
$(C_6H_5)_2CH_3COO.$	RH	30	4,81			HO	101
$(C_6H_5)_2CH_3COO.$	RH	50-88	5,98 (30°)	11,04	7,0	3TP	137
$(C_6H_5)_2CH_3COO.$	C_6H_6	-10-50	6,34 (30°)	8,1	2,5	CM	110
$C_6H_5(CH_3)(C_6H_5)COO.$	CH_3OH	-10-50	5,46 (30°)	9,4	5,5	CM	110
$C_6H_5(CH_3)(C_6H_5)COO.$	RH	30-56	4,43 (30°)	8,48	5,6	HO	101
$C_6H_5(CH_3)(n\text{-}C_3H_7)COO.$	RH		5,64	-	-	HO	112
$C_6H_5(CH_3)C_6H_5COO.$							00.

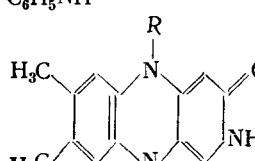
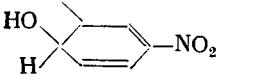
ТАБЛІЦА 7 (окорякне)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\sim$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	43—50	5,82 (30°)	8,50	3,7	ПО	129
	RH	60	5,18	—	—	НКР	127
O^{\bullet} $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	80	7,20	—	—	НКР	138
$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{OO}^{\bullet}$	RH	35—75	6,32 (30°)	7,48	1,6	НКР	116
$n\text{-C}_9\text{H}_{10}\text{C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{OO}^{\bullet}$	$n\text{-C}_9\text{H}_{10}\text{H}_{22}$	5	7,53	—	—	ПО	139
$n\text{-C}_9\text{H}_{10}\text{C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{OO}^{\bullet}$	RH	5	6,875	—	—	ПО	139
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{OO}^{\bullet}$	RH	5	8,32	—	—	ПО	140
$\text{CH}_3\text{CH}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{OO}^{\bullet}$	RH	23	8,08	—	—	ИР	141
	RH	23	7,255	—	—	ИР	31
	RH	75—90	5,37 (30°)	7,40	2,4	НКР	142

VI. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ СО СВОБОДНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ НА АЗОТЕ И ОЛОВЕ

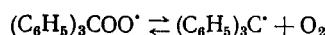
Ароматические радикалы со свободной валентностью на азоте реагируют друг с другом очень быстро (табл. 8). Весьма высокие константы скорости реакции получены для радикалов R_3Sn^{\cdot} ⁴⁴.

ТАБЛИЦА 8
**Константы скорости реакций друг с другом радикалов со свободной валентностью
на азоте и олове**

Радикал	Расгвритель	<i>t</i> , °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 $H^{\cdot} + OH^{\cdot}$, $H^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ и $HO^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ 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:

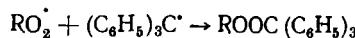
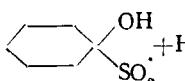
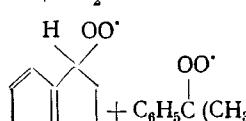
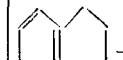


ТАБЛИЦА 9

Константы скорости реакций разнотипных радикалов друг с другом

Реакция	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg k$	Метод	Ссылки на литературу
$\text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot$	H_2O	25	10,08	ИР	9
$\text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot$	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH} = 0,4 \div 3$	25	10,505	ИР	10
$\text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot$	$\text{H}_2\text{O}, 0,8 \text{ N H}_2\text{SO}_4$	25	9,85	ИР	149
$\text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot$	$\text{H}_2\text{O}, 0,4 \text{ N H}_2\text{SO}_4$	25	10,65	ИР	15
$\text{H}^\cdot + \text{HO}_3^\cdot$	H_2O , кислая среда	25	10,30	ИР	151
$\text{HO}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH} = 0,4 \div 3$	25	10,175	ИР	10
$\text{HO}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$	H_2O	25	10,04	ИР	151
$\text{HO}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH} = 0,5 \div 6,7$	25	9,85	ИР	152
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\cdot + \text{CH}_3\text{CHOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	25	8,30	ИР	35
 + HSO_3^\cdot	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	25	8,45	ИР	31
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\cdot + (\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}^\cdot$	цикло- C_6H_{12}	25	9,30	ПО	44
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\cdot + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COO}^\cdot$	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	30	8,175	ПО	101
$\text{R}^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$	(в этиллиноволеате)	25	7,70	НКР	118
$\text{R}^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$	(в дигераниле)	25	7,00	НКР	118
 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	90	6,78	МКР	153
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOO}^\cdot + \text{n-C}_8\text{H}_{16}\text{COOO}^\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{n-C}_8\text{H}_{16}\text{CHO}$	5	7,93	МКР	154
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	60	5,87	МКР	155
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	80	5,945	МКР	155
$\rho - \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}^\cdot + \text{O}-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	24	7,725	ЦИНР	156
$\rho - \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}^\cdot + \text{O}-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	24	8,00	ЦИНР	156

VIII. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ

Если атомы или свободные радикалы реагируют друг с другом очень быстро, так что $k > k_p$, 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 $\Delta \lg (k_d/k_p)$ и $\Delta P_s^{1/2}$, где P_s — внутреннее давление растворителя.

2. Неспецифическая сольватация

Свободный радикал, обладающий дипольным моментом, сольвирован 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:

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

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 (бензolem, четыреххлористым углеродом, уксусной кислотой, деканом и пара-дихлорбензolem) с ростом ϵ наблюдается увеличение константы скорости реакции между перекисными радикалами метилэтилкетона, причем хорошо выполняется формула Кирквуда:

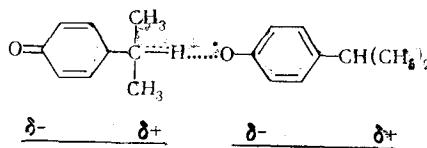
$$\lg k = A + B \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

при 60° $A = 3,36$; $B = 6,0$. 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 $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon}$ ⁸⁹:

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

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 $\epsilon = 1$ к $\epsilon = \epsilon$ и $\mu_A = \mu_B$ получаем:

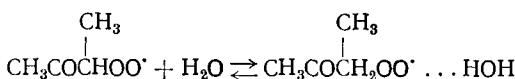
$$\Delta E = \frac{28,9 \mu^2 (\epsilon - 1)}{\epsilon r^2}$$

что согласуется с экспериментальной зависимостью.

3. Специфическая сольватация

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

Согласно данным работы¹⁶² константа равновесия

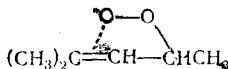


равна $\lg K = 4,88 + 4,8/\theta$, $\theta = 4,57 \cdot T/1000$, K л/моль.

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

В случае перекисного радикала метилэтилкетона¹⁶³ $2k(\text{RO}_2 + \text{RO}_2^{\cdot}) = 18 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$, а $2k(\text{RO}_2 \dots \text{НОН} + \text{RO}_2^{\cdot} \dots \text{НОН}) = 0,70 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ при 60° , $E_{\text{RO}_2^{\cdot}} = 1,6$, а $E_{\text{РО} \dots \text{НОН}} = 4,6 \text{ ккал/моль}$, $\lg 2A_{\text{RO}_2^{\cdot}} = 7,30$, а $\lg 2A_{\text{РО} \dots \text{НОН}} = 7,86$. 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: $2k_{\text{RO}_2^{\cdot}} = 5,0 \cdot 10^6$, $2k_{\text{RO}_2 \dots \text{MOR}^{\cdot}} = 1,6 \cdot 10^6$. 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 окисление 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. Карпухин, 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. Friche, J. K. Thomas, Rad. Res. Suppl., **4**, 35 (1964).
11. H. A. Schwartz, 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. Strong, 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. Stefan, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3344, 1963.
 25. A. P. Stefan, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1694 (1968).
 26. P. S. Dixon, A. P. Stefan, M. Szwarc, *Там же*, **85**, 2551 (1963).
 27. S. Kodama, S. Fujita, J. Takeishi, 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. Burkhart, *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 углеводородов*, 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. Überreiter, *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. З. А. Синицына, Х. 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*, **249A**, 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, Х. 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. экспер. 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. Schwarcz, 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. Taylor, P. D. Bartlett, Tetrahedron Letters, **1960**, 30.
96. P. D. Bartlett, T. G. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2407 (1963).
97. R. Hiaft, T. G. Taylor, 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. Taylor, 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, Высокомол. соед., **A11**, 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. Зайков, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических веществ, Докт. дис., ИХФ АН СССР, М., 1968.
117. Г. Е. Зайков, 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. A **198**, 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. Symonds, *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. Cooperg, 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. A. 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**, 4176 (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 ПэйХуан, *ЖФХ*, **38**, 52 (1964).
156. L. R. Mahoney, M. A. DaRooge, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5619 (1967).
157. С. Глесстон, К. Лейблер, 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. экспер. 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