

УДК 541.515

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ С ИОНАМИ В РАСТВОРЕ

*E. T. Денисов*

В обзоре собраны результаты исследования реакций атомов водорода и различных радикалов ( $\text{HO}^{\cdot}$ ,  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{RO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{RO}^{\cdot}$ ,  $\text{R}^{\cdot}$ , дифенилпирогидразина) с катионами и комплексами металлов переменной валентности, а также с анионами в растворе. Обсуждается механизм этих реакций. В таблицах приведены значения констант скоростей такого рода реакций.

Библиография — 130 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	43
2. Реакции атомов водорода . . . . .	44
3. Окисление ионов свободным гидроксилом . . . . .	45
4. Реакции алкильных и арильных радикалов с солями металлов переменной валентности . . . . .	48
5. Реакции макрорадикалов с ионами металлов переменной валентности . . . . .	53
6. Реакции перекисных радикалов с соединениями металлов переменной валентности . . . . .	54
7. Окисление ионов железа дифенилпирогидразилом . . . . .	57
8. Реакции других радикалов с ионами . . . . .	59

### 1. Введение

Внимание исследователей, изучающих превращения свободных радикалов, длительное время было сконцентрировано на реакциях радикалов с молекулами — реакциях замещения и присоединения. Реакции радикалов с ионами металлов — реакции с переносом электрона — стали предметом количественного исследования лишь в 60-х годах. Если до 1960 г. по этому вопросу было опубликовано около 20 статей, то за 60-е годы число публикаций превысило 100.

Повышенный интерес исследователей к реакциям свободных радикалов с ионами обусловлен активной ролью этих процессов в разнообразных цепных и свободно-радикальных химических реакциях. Окислительно-восстановительные реакции атомов водорода и гидроксильных радикалов с различными ионами протекают при фотохимических и радиационно-химических превращениях<sup>1</sup>. При распаде перекиси водорода образуются гидроксильные и гидроперекисные радикалы, которые реагируют с ионами металлов<sup>2</sup>. Введение ионов металлов переменной валентности в систему, где протекает радикальная полимеризация, приводит к обрыву цепей в результате реакций ионов металлов с макрорадикалами полимера<sup>3</sup>. Реакции перекисных радикалов с соединениями металлов переменной валентности играют важную роль в процессах катализического жидкофазного окисления углеводородов<sup>4</sup>. Реакции алкильных радикалов с солями тяжелых металлов лежат в основе различных органических синтезов.

Свободный радикал обладает неспаренным электроном и может окислить ион-восстановитель, отняв у него один электрон, например:  $\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^{\cdot} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$ , но может и восстановить ион-окислитель, отдав ему свой электрон, например:  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}^{\cdot} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$ .

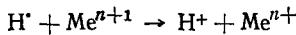
Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов с ионами зачастую протекают очень быстро. Так, например, радикал поликариламида реагирует с ионами трехвалентного железа с константой скорости порядка  $10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ , атом водорода, гидроксил и гидроперекисный радикал в воде реагируют с ионами металлов переменной валентности с константами скоростей порядка  $10^8\text{--}10^{10} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ . Механизмы реакций атомов и радикалов с ионами металлов переменной валентности могут быть разными: в одном случае радикал замещает молекулу растворителя во внутренней координационной сфере иона, в другом случае — происходит перенос электрона через среду с иона на радикал или обратно, в третьем случае — радикал реагирует с лигандом комплекса с последующей перестройкой электронной структуры комплекса.

Количественное изучение реакций атомов и радикалов с ионами и комплексами осуществляется методами, разработанными для измерения констант скоростей быстро протекающих реакций<sup>5</sup>: струевыми методами (СМ), флеш-методом (ФМ), при помощи импульсного радиолиза (ИР), по ингибирующему действию реагента на цепную реакцию.

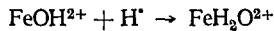
Однако наиболее распространенным является метод конкурирующих реакций (МКР), позволяющий измерить отношение констант скоростей двух параллельных реакций одной и той же частицы (например, атома водорода) на основании состава образующихся продуктов.

## 2. Реакции атомов водорода

Атом водорода — активный восстановитель, который быстро реагирует с ионами окислителями по реакции типа:



Такая реакция осуществляется или через присоединение атома водорода к одному из лигандов с перестройкой электронной структуры комплекса, например:

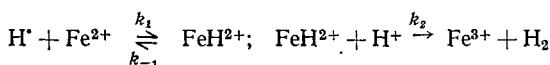


или в результате переноса электрона с атома водорода на центральный атом комплекса.

Константа скорости реакции атомов водорода с ионами металлов переменной валентности практически не зависит от окислительно-восстановительного потенциала иона. Так, например, для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ag}^+$  окислительно-восстановительный потенциал и  $\lg k(\text{H}^{\cdot} + \text{ион})$  соответственно равны: 0,15 и 7,77 ( $\text{Cu}^{2+}$ ), 0,36 и 9,60 ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ), 0,77 и 7,34 ( $\text{Fe}^{3+}$ ), 0,8 и 10 ( $\text{Ag}^+$ ). С  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Ag}^+$  атом водорода реагирует с диффузионной константой скорости порядка  $10^{10} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ .

Атом водорода в реакциях с ионами-восстановителями проявляет себя как окислитель. Так, например, атомы водорода окисляют  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  и т. д.

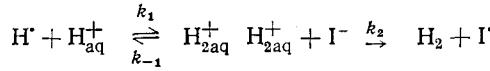
Предложен<sup>6</sup> следующий механизм окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  атомами водорода:



Ориентировочные значения констант скоростей<sup>6</sup> составляют  $k_1 \approx 10^3$ ,  $k_{-1}/k_2 \approx 0,02$ .

Для реакции атома водорода с  $\text{I}^-$  предложен иной механизм<sup>7</sup>, согласно которому атом водорода присоединяется к иону водорода с

образованием  $\text{H}_{2\text{aq}}^+$ , а эта частица окисляет ион иода:



$$k_1 \approx 10^2 \div 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

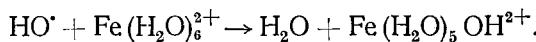
В табл. 1 приведены значения констант скоростей окислительно-восстановительных реакций атомов водорода с различными катионами и анионами. В тех случаях, когда использовался метод конкурирующих реакций, указано конкурирующее соединение. Атомы водорода получались при радиационно-химическом воздействии на водный раствор или путем пропускания электрического разряда через водород с последующим барботированием  $\text{H}_2 + \text{H}^\cdot$  через водный раствор.

### 3. Окисление ионов свободным гидроксилом

Радикал гидроксил — очень активный окислитель. Он быстро окисляет не только катионы металлов переменной валентности ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ), но и такие анионы, как  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

Константа скорости окисления иона  $\text{Fe}^{2+}$  гидроксилом равна  $3 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  и на 2—3 порядка выше скорости замещения молекулы воды во внутренней координационной сфере иона  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .

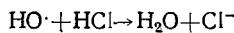
Следовательно, окисление  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$  происходит без вхождения гидроксила во внутреннюю координационную сферу  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ . Можно предложить два альтернативных механизма для этого процесса — перенос электрона с  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$  на  $\text{OH}^\cdot$  через среду либо отрыв атома водорода гидроксилом от молекулы воды, входящей во внутреннюю координационную сферу  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ :



Ион  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  — окисляется гидроксилом с диффузионной константой скорости  $\sim 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ; окисление, по-видимому, происходит в результате переноса электрона с  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  на гидроксил. Ион  $\text{Cu}^{2+}$  окисляется гидроксилом до трехвалентной меди. Константа скорости реакции гидроксила с ионом хлора зависит от pH:

pH = 0	1	2	3
$\lg k = 9,60$	8,60	7,60	7,20
$k/[\text{H}^+] = 4 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^{10}$

Это можно объяснить тем, что окисление  $\text{Cl}^-$  осуществляется по реакции:



В какой-то степени аналогичная реакция имеет место при окислении ионов брома, так как в этом случае наблюдается увеличение  $k$  с ростом  $[\text{H}^+]$ :

pH = 0	2	3	7
$\lg k = 10,20$	9,70	9,34	9,00

Окисление  $\text{I}^-$  гидроксилом не зависит от pH:



В табл. 2 приведены значения констант скоростей окисления ионов радикалом гидроксилом. Радикалы  $\cdot\text{OH}$  получались фотохимически и радиационно-химически. В большинстве случаев измерение констант скоростей проводили методом конкурирующих реакций.

ТАБЛИЦА 1

Реакции атомов водорода с ионами в водном растворе при комнатной температуре  
(20—25°)

Ион	Условия	$\lg k$	Метод	Ссылки на литературу
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	pH=5	6,255	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$	pH=5	7,30	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{Mn}^{2+}$	pH=6	7,40	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{Fe}^{3+}$	pH=0,4 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	7,20	MKP, $\text{O}_2$	9
$\text{Fe}^{2+}$	pH=2,1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	7,115	MKP, $\text{O}_2$	9
$\text{Fe}^{2+}$	pH=2,1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	7,13	MKP,	10
$\text{Fe}^{2+}$	0,4 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	7,30	ИР	11
$\text{Fe}^{3+}$	0,4 M HCl	7,90	MKP, $\text{O}_2$	12
$\text{Fe}^{3+}$	pH=0,4	6,08	MKP, $\text{O}_2$	9
$\text{Fe}^{3+}$	pH=1,57	7,34	MKP, $\text{O}_2$	9
$\text{Fe}^{3+}$	pH=2,1	7,98	MKP, $\text{O}_2$	9
$\text{Fe}^{3+}$	0,01 N $\text{H}_2\text{SO}_4$	7,98	MKP, $\text{D}_2$	10
$\text{Fe}^{3+}$	0,4 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	6,20	MKP, $\text{Fe}^{2+}$	13
$\text{Fe}^{3+}$	pH=2 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	7,955	ИР	14
$\text{FeOH}^{2+}$	pH=0,7÷2,7	8,88	MKP, $\text{CH}_3\text{OH}$	15
$\text{FeCl}^{2+}$	pH=0,4	9,655	MKP, $\text{O}_2$	12
$\text{FeCl}_2^{+}$	pH=0,4	9,955	MKP, $\text{O}_2$	12
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	pH=1÷3	9,60	MKP, $\text{HCOO}^-$	16
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	pH=7	9,60	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	17
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	pH=7	9,48	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	pH=1,1	9,68	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	кисл.	9,56	MKP $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	19
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	pH=4÷6	6,27	MKP, $\text{H}^\cdot$	20
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	pH=4—6	6,20	MKP, $\text{CD}_3\text{OH}$	21
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$	pH=4—6	5,65	MKP, $\text{H}^\cdot$	20
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$	pH=4—6	7,40	MKP $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	21
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$	pH=4÷6	7,49	MKP, $\text{H}^\cdot$	20
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$	pH=4÷6	6,08	MKP, $\text{CD}_3\text{OH}$	21
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$	pH=4÷6	6,04	MKP, $\text{H}^\cdot$	20
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$	0,1 M $\text{HClO}_4$	≤6,30	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	pH=4÷6	7,86	MKP, $\text{H}^\cdot$	20
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	pH=4—6	8,34	MKP $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	21
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	pH=1	9,20	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	pH=4÷6	8,66	MKP, $\text{H}^\cdot$	20
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	pH=1	10,15	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	pH=4—6	9,00	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	21
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}^{2+}$	pH=4—6	9,48	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	21
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}^{2+}$	pH=4÷6	9,52	MKP, $\text{H}^\cdot$	20
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}^{2+}$	pH=1	10,52	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}^{2+}$	pH=4—6	7,57	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	21
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}^{2+}$	pH=1	7,785	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CNS}^{2+}$	pH=1	9,80	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3^{2+}$	pH=4—6	8,59	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	21
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3^{2+}$	pH=1	9,04	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}$	pH=1	8,20	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_3$	pH=1	8,98	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{PO}_4$	pH=1	≤5,88	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OCOCH}_3^{2+}$	pH=1	≤6,11	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OCOCF}_3^{2+}$	pH=1	≤5,43	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5$ фумарат— $\text{H}^{2+}$	pH=1	9,785	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	pH=1	7,30	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22

Moh	Yagihara	Ig_k	Method	Catalytic ha irreversibility
$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	pH=5	8,955	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_3^+$	pH=5	8,84	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3^+$	pH=5	<5,0	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{Ni}^{2+}$	pH=7	7,77	NP	8
$\text{Cu}^{2+}$	pH=7	<5,0	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18
$\text{Cu}^{2+}$	pH=1	7,76	MKP, $\text{HOOC}-\text{H}$	23
$\text{Cu}^{2+}$	pH=1	8,18	MKP, $\text{CH}_3\text{COCH}_3$	24
$\text{Cu}^{2+}$	pH=7	8,78	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	17
$\text{Cu}^{2+}$	pH=7	<5,0	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	15
$\text{Zn}^{2+}$	pH=7	<5,0	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18
$\text{Ag}^+$	pH=7	~9,00	MKP, $\text{HOOC}-\text{H}$	25
$\text{Sn}^{4+}$	pH=7	10,04	NP	26
$\text{Sn}^{2+}$	pH=7	9,60	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18
$\text{Cd}^{2+}$	pH=7	<5,0	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18
$\text{SnF}_6^{4-}$	pH=5	6,40	MKP, $\text{Fe}^{3+}$	27
$\text{SnF}_6^{4-}$	pH=5	9,30	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{Hg}^{2+}$	pH=7	6,955	MKP, $(\text{CO}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{Hg}^{2+}$	pH=7	~4,48	MKP, $\text{CH}_3\text{OH}$	24
$\text{CNS}^-$	pH=7	8,23	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{HCO}_3^-$	pH=7	8,12	MKP, $\text{CH}_3\text{OH}$	17
$\text{CN}^-$	pH=6	8,78	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{NO}_2^-$	pH=7	9,00	MKP, $\text{CH}_3\text{OH}$	18
$\text{NO}_3^-$	pH=8	9,38	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{NO}_3^-$	pH=1,1	7,38	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	17
$\text{NO}_3^-$	pH=7	6,845	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18
$\text{NO}_3^-$	pH=7	6,58	NP	20
$\text{NO}_3^-$	pH=10-13	6,58	NP	20
$\text{NO}_3^-$	pH=6	8,955	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{NO}_2^-$	pH=6	9,38	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{NO}_2^-$	pH=7	8,78	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	17
$\text{NO}_2^-$	pH=6	8,78	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{NO}_2^-$	pH=7	8,12	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	17
$\text{NO}_2^-$	pH=6	8,78	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{NO}_2^-$	pH=7	9,00	MKP, $\text{CH}_3\text{OH}$	18
$\text{NO}_2^-$	pH=7	9,38	MKP, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22
$\text{NO}_3^-$	pH=7	7,38	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	17
$\text{NO}_3^-$	pH=7	7,08	NP	20
$\text{NO}_3^-$	pH=3	10,45	NP	32
$\text{NO}_3^-$	pH=3	10,28	NP	26
$\text{NO}_3^-$	pH=7	10,27	NP	34
$\text{NO}_3^-$	pH=7	7,30	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	8
$\text{NO}_3^-$	pH=7	7,77	MKP, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	8
$\text{BrO}_3^-$	pH=7	7,255	FM	35

TABLE I (continued)

Значения констант скоростей, измеренные в разных работах, как правило, хорошо согласуются друг с другом. Средние значения логарифмов констант скоростей реакций равны:

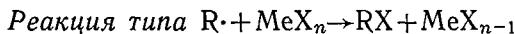
$$\lg k(\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^-) = 8,47 \pm 0,04, \lg k(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{HO}^-) = 9,85 \pm 0,28,$$

$$\lg k(\text{Ce}^{3+} + \text{HO}^-) = 8,40 \pm 0,09, \lg k(\text{I}^- + \text{HO}^-) = 9,75 \pm 0,25, \lg k(\text{CO}_3^{2-} + \text{HO}^-) = 8,30 \pm 0,33.$$

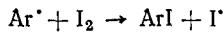
Константа скорости реакции  $\cdot\text{OH}$  + ион не зависит от изменения термодинамического потенциала в этой реакции.

Ион	$\text{Br}^-$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{I}^-$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
$\Delta G$ , ккал/моль	-3	-8	-10	-18	-26	-36
$\lg k$	9,0	8,4	8,1	9,5	8,5	9,9

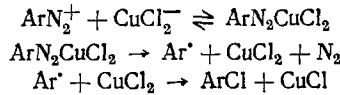
#### 4. Реакции алкильных и арильных радикалов с солями металлов переменной валентности



Реакция Зандмейера — реакция распада  $\text{ArN}_2\text{X}$  под действием  $\text{CuX}$  — протекает через промежуточное образование арильного радикала. Об этом свидетельствует хотя бы тот факт, что при распаде  $\text{ArN}_2\text{Cl}$  под действием  $\text{CuCl}$  в присутствии молекулярного иода образуется  $\text{ArI}$  по реакции<sup>76</sup>:

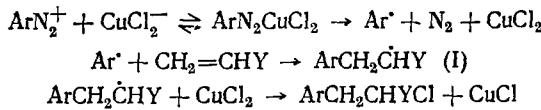


Кочи предложил следующий механизм этой реакции<sup>76</sup>:

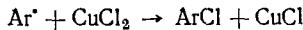


Последняя стадия представляет собой акт окисления арильного радикала хлорной медью, протекающий как реакция радикального замещения.

Аналогичный элементарный акт имеет место в реакции Мейервейна, механизм которой, согласно Кочи<sup>76, 77</sup>, выглядит следующим образом:



В реакции Мейервейна конечный продукт —  $\text{ArCH}_2\text{CHYCl}$  — образуется по реакции окисления радикала (I) хлорной медью. Параллельно реакции присоединения арильного радикала к олефину происходит реакция<sup>77</sup>:



О реакции  $\text{R}\cdot + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{RCl} + \text{CuCl}$  свидетельствует появление хлорсодержащих соединений при распаде гидроперекисей в водном растворе под действием ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии хлорной меди. Так, например, при распаде гидроперекиси трет.-бутила образуется хлористый метил в результате следующих реакций<sup>78</sup>:

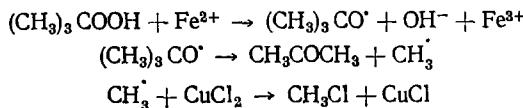


ТАБЛИЦА 2

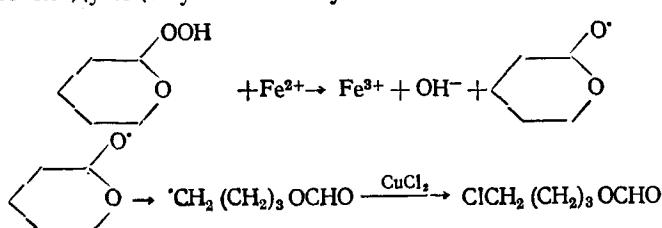
Реакции радикала гидроксила с ионами в водном растворе при комнатной температуре

Ион	Условия	$\lg k$	Метод	Ссылки на литературу
$\text{Cr}^{3+}$	кисл.	8,49	МКР, $\text{H}_2$	36
$\text{Mn}^{2+}$	pH=7	>8,15	ИР	37
$\text{Fe}^{2+}$	pH=1	8,48	МКР, $\text{H}_2$	38
$\text{Fe}^{2+}$	pH=1	8,505	МКР, $\text{H}_2$	39
$\text{Fe}^{2+}$	pH=1,6	8,505	МКР, $\text{H}_2$	9
$\text{Fe}^{2+}$	pH=2,1	8,40	МКР, $\text{H}_2$	9
$\text{Fe}^{2+}$	pH=2	8,415	ИР	40
$\text{Fe}^{2+}$	pH=0,4	8,43	ИР	41
$\text{Fe}^{2+}$		8,54	МКР	42
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	pH=2,5+10,5	9,32	МКР, $\text{HCO}_2^-$	43
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	pH=7	10,23	ИР	44
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	pH=10,7	9,915	МКР, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	45
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	pH=9	9,875	МКР, $\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	46
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	pH=3—10	10,03	ИР	47
$\text{Cu}^{2+}$	pH=7	8,545	ИР	48
$\text{Sn}^{2+}$	pH=1	9,30	МКР, $\text{Fe}^{2+}$	27
$\text{Tl}^{1+}$	pH=7	9,88	ИР	49
$\text{Tl}^{1+}$	pH=1	9,95	МКР, $\text{Ce}^{3+}$	50
$\text{Ce}^{3+}$		8,34	МКР	51
$\text{Ce}^{3+}$		8,54	МКР, $\text{H}_2$	8
$\text{Ce}^{3+}$	pH=1	8,34	МКР, $\text{HCO}_2\text{H}$	50
$\text{OH}^-$		8,555	ФМ	52
$\text{NO}_2^-$	pH=7	9,60	МКР	8
$\text{NO}_2^-$	pH=7	9,40	МКР, $\text{H}_2\text{O}_2$	53
$\text{NO}_2^-$	pH=7	9,555	МКР, $\text{CO}_3^{2-}$	54
$\text{NO}_2^-$	pH=7	9,40	ИР	55
$\text{NO}_2^-$	pH=7	9,38	МКР, NO	56
$\text{NO}_2^-$	pH=9	9,69	МКР, $\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	46
$\text{NO}_3^-$	pH=9	<5,7	МКР	8
$\text{N}_3^-$	pH=9	9,81	МКР, $\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	46
$\text{CN}^-$	pH=9	9,43	МКР, $\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	46
$\text{PO}_3^{3-}$	pH=10,7	9,28	МКР, $\text{CO}_3^{2-}$	54
$\text{H}_2\text{PO}_2^-$	pH=10,7	8,97	МКР, $\text{CO}_3^{2-}$	54
$\text{H}_2\text{PO}_2^-$	pH=7	<7,0	МКР, I <sup>-</sup>	57
$\text{SO}_3^{2-}$	pH=7	9,08	МКР, $\text{CO}_3^{2-}$	55
$\text{HSO}_3^-$	pH=7	9,32	МКР, $\text{CO}_3^{2-}$	55
$\text{H}_2\text{SO}_4$	pH=1	5,60	МКР	58
$\text{HSO}_4^-$	pH=1	7,52	МКР, $\text{HCO}_2\text{H}$	27
$\text{HSO}_4^-$		5,30	МКР, $\text{H}_2$	59
$\text{HSO}_4^-$		5,70	МКР, $\text{H}_2$	36
$\text{HSO}_4^-$		7,30	ФМ	59
$\text{CNS}^-$	pH=7	9,82	ИР	54
$\text{CNS}^-$	pH=7	9,115	ИР	55
$\text{CNS}^-$	pH=13,5	9,00	ИР	60
$\text{CNS}^-$	pH=2	9,76	МКР, тимин	61
$\text{Cl}^-$	pH=0	9,60	МКР, тимин	62

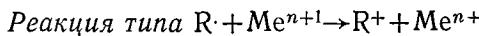
ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Ион	Условия	$\lg k$	Метод	Ссылки на литературу
$\text{Cl}^-$	pH=1	8,60	МКР, тимин	62
$\text{Cl}^-$	pH=2	7,60	МКР, тимин	62
$\text{Cl}^-$	pH=4	6,60	МКР, тимин	62
$\text{Cl}^-$	pH=3	7,20	МКР	63
$\text{Cl}^-$	pH=9	5,85	МКР, $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	46
$\text{Cl}^-$	pH=0	9,60	МКР, OH	64
$\text{Cl}^-$	pH=0	9,60	ИР	65
$\text{Cl}^-$	pH=3	7,30	ИР	65
$\text{AsO}_2^-$	pH=10,7	9,66	МКР, $\text{CO}_3^{2-}$	54
$\text{AsO}_2^-$	pH=9	9,66	МКР, $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	46
$\text{SeO}_3^{2-}$	pH=7	9,43	ИР	54
$\text{Br}^-$	pH=0	10,20	МКР, OH	64
$\text{Br}^-$	pH=0—2	10,555	МКР, H <sub>2</sub>	66
$\text{Br}^-$	pH=7	8,115	МКР, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	67
$\text{Br}^-$	pH=2	9,70	ИР	68
$\text{Br}^-$	pH=3	9,34	МКР	63
$\text{Br}^-$	pH=7	9,00	ИР	68
$\text{Br}^-$	pH=5—9	9,08	ИР	69
$\text{Br}^-$	pH=7	9,20	МКР, NO	70
$\text{Br}^-$	pH=7	9,13	МКР, $\text{H}_2\text{O}_2$	71
$\text{Br}^-$	pH=7	8,115	ИР	55
$\text{Br}^-$	pH=10,5	8,89	МКР, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	45
$\text{Br}^-$	pH=1,3	9,765	МКР, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	72
$\text{Br}^-$	pH=9	8,83	МКР, $\text{OC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	73
$\text{I}^-$	pH=7	9,20	ФМ	52
$\text{I}^-$	pH=7	9,845	ИР	32
$\text{I}^-$	pH=3	9,52	МКР	63
$\text{I}^-$	pH=7	10,01	ИР	44
$\text{I}^-$	pH=10,5	9,96	МКР, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	45
$\text{I}^-$	pH=9	9,935	МКР, $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	46
$\text{CO}_3^{2-}$	pH=7	7,90	ИР	55
$\text{CO}_3^{2-}$	pH=10,7	8,30	МКР, CNS <sup>-</sup>	54
$\text{CO}_3^{2-}$	pH=11,6	8,62	ИР	74
$\text{CO}_3^{2-}$	pH=13	7,64		8
$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}$ , pH=11	8,48	ИР	44
$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}$ , pH=10,5	8,48	МКР, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	45
$\text{HCO}_3^-$	$\text{H}_2\text{O}$ , pH=7	7,00	ИР	75
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}$ , pH=9	7,70	МКР, $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	46
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}$	6,78	МКР, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	72
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	7,545	МКР, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	72
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	7,0	МКР, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	72

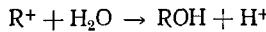
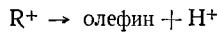
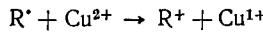
при распаде гидроперекиси тетрагидропирана образуется  $\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_3\cdot\text{OCHO}$ <sup>78</sup> по следующему механизму:



При распаде гидроперекиси тетрагидрофурана (ТГФ) аналогичным образом получается  $\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCHO}$ <sup>79</sup>.



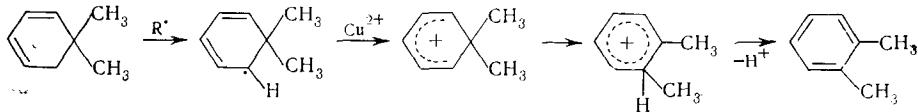
Алкильные радикалы окисляются ионами меди с образованием олефина и спирта<sup>80–82</sup>. Предшественником обоих продуктов является, по всей вероятности, ион карбония, а окисление алкильного радикала происходит в результате переноса электрона с алкильного радикала на  $\text{Cu}^{2+}$ :



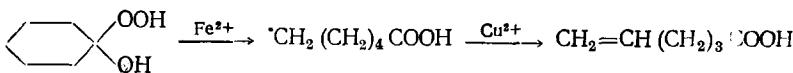
При окислении различных радикалов ионами меди выход спирта выше, чем стабильнее образующийся ион карбония<sup>80</sup>: для  $\text{C}_2\text{H}_5$  [спирт]/[олефин] = 0,81, для *втор.*- $\text{C}_4\text{H}_9$  — 3,4; для *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9$  — 9,1, аллильный радикал окисляется только в спирт.

Это согласуется с предположением о ионе карбония как кинетически независимой частице, образующейся при окислении алкильного радикала.

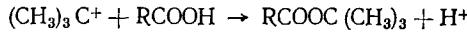
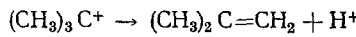
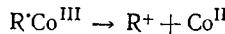
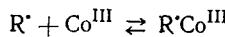
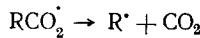
Пожалуй, наиболее убедительным свидетельством образования иона карбония является образование *o*-ксилола из 1,1-диметилциклогексадиена в присутствии перекиси (источник радикалов) и ионов меди<sup>83</sup>. Следующий механизм, включающий образование иона карбония, объясняет этот факт:



Окисление алкильных радикалов ионами меди используется как один из препаративных методов получения некоторых непредельных соединений, например<sup>82</sup>:

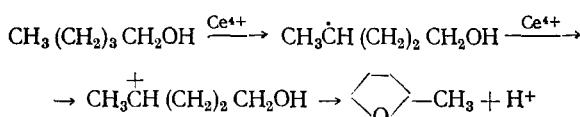


При термическом и фотохимическом декарбоксилировании алифатических кислот (масляной, изомасляной) под действием ионов  $\text{Co}^{\text{III}}$  и  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  происходит окисление алкильных радикалов этими ионами<sup>84, 85</sup>. Об этом свидетельствует образование изобутилена и сложного эфира в результате декарбоксилирования пивалиновой кислоты ( $\text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{C}'$ ):



При декарбоксилировании *n*-масляной кислоты радикал R· превращается главным образом в RH, так как реакция R· + RCOOH → RH + R· идет быстрее реакции R· + Co<sup>III</sup> или R· + Ce<sup>IV</sup>. Однако, в присутствии ионов меди *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>· окисляется с образованием пропилена и сложного эфира<sup>84, 85</sup>. Следовательно, ионы Cu<sup>II</sup> реагируют с алкильными радикалами много быстрее, чем с Co<sup>III</sup> и Ce<sup>IV</sup>, несмотря на то, что последние более сильные окислители, чем ионы меди.

При окислении *n*-амилового спирта нитратом церия<sup>86</sup> образуется с выходом 11—15% 2-метилтетрагидрофуран. Его образование можно объяснить следующим механизмом:

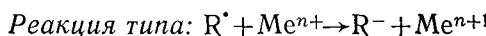


Значения констант скоростей окисления различных алкильных радикалов комплексами меди приведены в табл. 3. Константы скорости были измерены методом конкурирующих реакций.

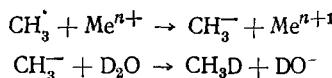
ТАБЛИЦА 3

Константы скорости реакций: R· + CuL<sub>4</sub><sup>2+</sup>, измеренные методом МКР в среде CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>3</sub>COOH = 1:1,5 при 25,5° в работе<sup>87</sup>

Ион	Радикал	lg k
Cu (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·	6,49
Cu (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·	7,23
Cu (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> ·	5,65
Cu (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> ·	4,40
Cu (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·	6,20
Cu (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·	7,145
Cu (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	p-CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·	4,32
Cu (C <sub>10</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	p-CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·	6,48
Cu (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH·	6,70



Ионы восстановители (Ti<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>) могут восстанавливать метильные радикалы до карбаниона. Доказательством этого является образование DCH<sub>3</sub> из метильных радикалов в присутствии ионов металлов в тяжелой воде<sup>82</sup>, которое обусловлено реакциями:



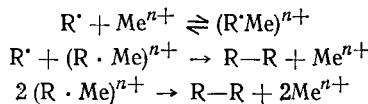
Измеренное на опыте отношение [CH<sub>4</sub>]/[CH<sub>3</sub>D] (CH<sub>4</sub> образуется по реакции CH<sub>3</sub>· + RH) тем меньше, чем сильнее восстановитель, оно равно 2100 для Fe<sup>2+</sup>, 32 для Ti<sup>3+</sup>, 11 для V<sup>2+</sup> и 4,6 для Cr<sup>2+</sup>.

#### Комплексы типа (R'Me)<sup>n+</sup>

При изучении распада гидроперекиси трет.-бутила в водном растворе в присутствии ионов металлов переменной валентности Кочи и Раст установили увеличение выхода этана<sup>88</sup>:

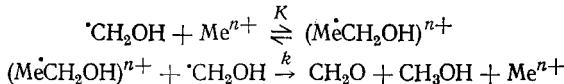
$$\frac{[C_2H_6]}{[CH_4]} = 0,33 \text{ (в отсутствие ионов); } 0,95 \text{ (Mn}^{2+}\text{); } 0,95 \text{ (Co}^{2+}\text{) } 4,9 \text{ (Ni}^{2+}\text{)}$$

В присутствии  $Fe^{2+}$  выход этана уменьшается по мере увеличения концентрации ионов  $F^-$ , образующих с  $Fe^{2+}$  комплекс. Аналогичное явление наблюдается, если генерировать в растворе этильные радикалы<sup>88</sup>:  $[C_4H_{10}]/[C_2H_6] = 0,27$  (без ионов металлов), 1,05 ( $Co^{2+}$ ), 1,17 ( $Ni^{2+}$ ). Авторы объясняют этот результат комплексообразованием:



В комплексе алкильный радикал менее активен, что снижает выход метана в случае метильных радикалов и этана — в случае этильных.

Аналогичный вывод был сделан Бракманом и сотр. при изучении продуктов радиолиза метанола<sup>89</sup>. Образующиеся при радиолизе окислительные радикалы в отсутствие ионов металлов быстро рекомбинируют с образованием гликоля:  $2 \cdot CH_2OH \rightarrow HOCH_2CH_2OH$ . В присутствии ионов металлов образуется формальдегид, появление которого объясняется комплексообразованием:

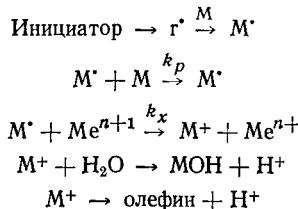


Вычисленные из экспериментальных данных произведения констант  $kK$  при  $30^\circ$  приведены ниже:

Ион:	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$
$kK$ :	0,043	0,124	4,87	3,13	15,6	0,215

## 5. Реакции макрорадикалов с ионами металлов переменной валентности

Введение ионов переменной валентности в систему, где происходит радикальная полимеризация, приводит к торможению цепной полимеризации вследствие обрыва цепей при взаимодействии макрорадикалов с ионами металлов. Обрыв цепей происходит как на ионах-окислителях ( $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $SeOH^{3+}$ ), так и на ионах-восстановителях ( $Cr^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ). Механизм цепной полимеризации в присутствии ионов-ингибиторов может быть представлен следующей простой схемой, где  $M$  — мономер:



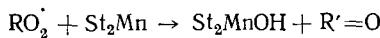
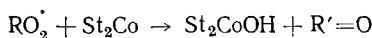
Скорость полимеризации в такой системе равна:  $W = k_p[M \cdot][M] = k_p[M] W_i / k_x [Me^{n+1}]$  ( $W_i$  — скорость инициирования). Измеряя скорость полимеризации при разных концентрациях ионов, находят отношение констант  $k_p/k_x$  и вычисляют  $k_x$ , используя известные значения  $k_p$ . Именно таким способом вычислены  $k_x$ , приведенные в табл. 4.

Если сопоставить величины  $\lg k$  (радикал +  $Fe^{III}$ ) для  $H^\cdot$  (табл. 1) и  $\sim CH_2CHCONH_2$ , (табл. 4), где  $Fe^{III}$  реагирует в виде  $Fe^{3+}$ ,  $FeOH^{2+}$ ,  $FeCl^{2+}$ , то наблюдается линейная зависимость:

$$\lg k (\sim CH_2CHCONH_2) = -3,2 + 0,835 \lg k (H).$$

## 6. Реакции перекисных радикалов с соединениями металлов переменной валентности

Соли металлов переменной валентности широко используются как катализаторы процессов жидкофазного окисления углеводородов. Их ускоряющее действие в окислении обусловлено в первую очередь тем, что они разрушают гидроперекиси с образованием свободных радикалов и таким образом обеспечивают высокую скорость цепного окислительного процесса. Однако в некоторых случаях соли металлов переменной валентности проявляют себя как ингибиторы — они тормозят реакцию окисления. Это обусловлено обрывом цепей в результате реакций перекисных радикалов с низшей валентной формой катализатора,<sup>98</sup> например:



Тормозящее действие стеаратов кобальта и марганца на окисление циклогексана<sup>98</sup>,  $\alpha$ -пинена<sup>99</sup>, синтина<sup>100</sup>, *n*-октана<sup>101</sup>, *n*-декана<sup>102</sup> наблюдается только в том случае, если катализатор вводят в достаточно большой концентрации (когда  $k[\text{St}_2\text{CO}] \cdot [\text{RO}_2^{\cdot}] > k_6[\text{RO}_2^{\cdot}]^2$ ) в состоянии низшей валентности ( $\text{Co}^{III}$  и  $\text{Mn}^{III}$  не тормозят окисления) и вводят в начальный момент окисления (когда отсутствует гидроперекись и катализатор не участвует в инициировании цепей). В развивающейся реакции окисления тормозящее действие катализатора обычно исчезает, так как, во-первых, появилась гидроперекись и катализатор участвует в инициировании цепей, во-вторых, реакция типа  $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{Co}^{II} \rightarrow \text{Co}^{III} + \text{мол. продукты}$  перестает быть реакцией обрыва цепей, потому что вслед за ней  $\text{Co}^{III}$  реагирует с продуктом окисления углеводорода (спиртом, кетоном, альдегидом) с образованием свободного радикала. Таким образом, в условиях развившегося окислительного процесса реакции перекисных радикалов с катализатором превращаются из актов обрыва цепей в акты продолжения цепей с участием катализатора. Этим и объясняется влияние катализатора на состав продуктов окисляющегося углеводорода циклогексана<sup>103</sup>, *n*-декана<sup>102</sup>, парафинов<sup>104</sup>. Подробно этот вопрос рассмотрен в обзоре<sup>105</sup> и монографии<sup>4</sup>.

Критические явления, характерные для ингибионного окисления углеводородов<sup>106</sup>, наблюдаются и в реакциях катализированного окисления. Достаточно подробно это явление изучено Гольдбергом и Обуховой в реакции окисления *n*-декана, катализированной калий-марганцевым катализатором<sup>107–109</sup>.

При совместном введении стеаратов калия и марганца в окисляющийся *n*-декан наблюдается более продолжительное торможение, чем в случае одного стеарата марганца. Период индукции прямо пропорционален  $[\text{KSt} \cdot \text{MnSt}_2]^3$ . Это объясняется образованием комплекса состава  $3\text{KSt} \cdot 3\text{MnSt}_2$  и его сильным тормозящим действием<sup>107</sup>. Образование комплекса доказано методом ЭПР. Критическое явление наблюдается при введении К—Мп-катализатора в окисленный *n*-декан, содержащий гидроперекись<sup>108</sup>. Оказалось, что при содержании гидроперекиси в декане менее 2,3 мол.% (при 140°) введение катализатора приводит к остановке процесса, а при содержании гидроперекиси более 2,3 мол.% — к быстрому развитию реакции. Существование критической концентрации гидроперекиси в этой системе обусловлено тем, что катализатор инициирует цепи по реакции с гидроперекисью со скоростью, равной

ТАБЛИЦА 4

## Константы скоростей реакций макрорадикалов с ионами металлов

Ион	Условия	Темпера- тура	$\lg k$	$\lg A$	$E$	Ссылки на лите- ратуру
			радикал $\text{CH}_2-\text{CHCONH}_2$	радикал $\text{CH}_2-\text{CHCONH}_2$		
$\text{Ti}^{3+}$	$\text{D}_2\text{O}, 0,08\text{H}_2\text{SO}_4$	25	2,91	—	—	90
$\text{Ti}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}, 0,8\text{H}_2\text{SO}_4$	25	2,76	12,0	11,1	90
$\text{Ti}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}, 1\text{M HClO}_4$	25	1,28	12,0	14,6	91
$\text{VO}_2^+$	$\text{H}_2\text{O}, 0,08\text{N H}_2\text{SO}_4$	25	3,04	—	—	90
$\text{V}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}, 0,08\text{N H}_2\text{SO}_4$	25	5,04	—	—	90
$\text{Cr}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}, 0,08\text{N H}_2\text{SO}_4$	25	5,45	—	—	90
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH}=1$	25	3,30	—	—	92
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}, 1\text{M HClO}_4$	25	3,45	5,46	2,35	91
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{D}_2\text{O}, 1\text{M HClO}_4$	25	3,41	5,20	2,44	91
$\text{FeOH}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	4,04	—	—	92
$\text{FeOH}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	4,325	—	—	90
$\text{FeCl}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	4,91	—	—	90
$\text{FeCl}_2^+$	$\text{H}_2\text{O}$	25	4,23	—	—	90
$\text{FeCl}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	25	6,00	—	—	90
$\text{FeBr}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	6,22	—	—	90
$\text{FeN}_3^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	6,19	—	—	90
$\text{FeCNS}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	7,13	—	—	90
$\text{Fe}(\text{dipy})_3^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	4,91	—	—	90
$\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	5,49	—	—	90
$\text{Fe}(5\text{-CH}_3\text{-o-phen})_3^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	5,415	—	—	90
$\text{Fe}(5\text{-C}_6\text{H}_5\text{-o-phen})_3^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	5,71	—	—	90
$\text{Fe}(5\text{-Cl-o-phen})_3^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	5,36	—	—	90
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$		25	5,93	—	—	90
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}, 1\text{M HClO}_4$	25	3,07	7,04	5,4	91
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{D}_2\text{O}, 1\text{M HClO}_4$	25	3,145	7,00	5,3	91
$\text{Mo}^{3+}$	$\text{D}_2\text{O}, 1\text{M HClO}_4$	25	3,845	—	—	90
$\text{CeOH}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}, 1\text{M HClO}_4$	25	3,51	5,30	2,45	91
$\text{Eu}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}, 0,8\text{H}_2\text{SO}_4$	25	4,925	—	—	90
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}, 0,1\text{M HClO}_4$	25	0,02	4,62	6,2	91
$\text{Ti}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}, 0,1\text{M HClO}_4$	25	1,53	1,32	2,5	91
$\text{Fe}^3$	$\text{H}_2\text{O}$	25	4,725	7,4	7,7	93
$\text{FeOH}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	3,24	11,3	11	93
$(\text{Fe}-\text{NH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	3,785	7,7	5,5	93

Радикал  $\sim \text{CH}_2-\text{CHCN}$ 

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	6,83	—	—	94
$\text{FeCl}_3$	$\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$	25	3,81	—	—	95
	$\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$	25	3,91	—	—	96

Радикал  $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CN}$ 

$\text{FeCl}_3$	$\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$	25	2,79	—	—	95
-----------------	------------------------------	----	------	---	---	----

Радикал  $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ 

$\text{FeCl}_3$	$\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$	25	4,73	—	—	95
-----------------	------------------------------	----	------	---	---	----

Радикал  $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 

$\text{CuCl}_2$	$\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$	60	5,89	—	—	97
-----------------	------------------------------	----	------	---	---	----

$k_t [St_2Mn][ROOH]$  и обрывает цепи<sup>108</sup> по реакции перекисных радикалов с комплексом  $3KSt \cdot 3MnSt_2$ .

В развивающейся реакции катализитического окисления *n*-декана наблюдается через некоторое время остановка процесса. Между концентрацией катализатора и концентрацией углеводорода к моменту остановки процесса существует линейная зависимость<sup>109</sup>. Иными словами, в катализированной реакции окисления *n*-декана существует критическое соотношение между концентрацией К—Мп-катализатора и концентрацией углеводорода.

Следовательно, реакции перекисных радикалов с соединениями металлов переменной валентности играют очень важную роль в механизме катализированного жидкофазного окисления.

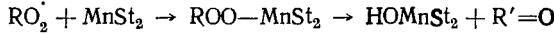
В углеводородной среде перекисные радикалы быстро реагируют с солью металла переменной валентности. Константа скорости реакции стеарата марганца с перекисным радикалом  $(CH_3)_2(CN)COO\cdot$  в хлорбензоле, измеренная хемилюминесцентным методом, равна<sup>110</sup>:

$$k = 2,8 \cdot 10^8 \exp(-4800/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

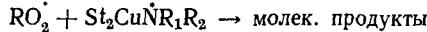
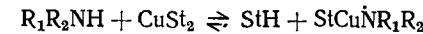
Константа скорости реакции ацетилацетоната двухвалентного кобальта с перекисными радикалами стирола  $C_6H_5CH(OO\cdot)CH_2\sim$  в хлорбензоле равна<sup>111</sup>:

$$k = 2,9 \cdot 10^9 \exp(-7800/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

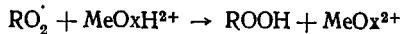
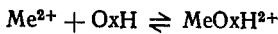
Перекисный радикал, вероятнее всего, присоединяется к катиону соли металла переменной валентности, а затем превращается в стабильные молекулярные продукты. Было установлено<sup>112</sup> образование кетона в результате реакции вторичного перекисного радикала со стеаратом марганца, что позволяет написать следующий механизм:



Иного типа реакция протекает между перекисным радикалом и комплексом металла, если в состав комплекса входит лиганд с подвижной О—Н- и N—Н-связью. В этом случае перекисный радикал реагирует с лигандом, как с обычным ингибитором. Стеарат меди и фенил-β-нафтиламин при их совместном введении в окисляющийся *n*-декан вызывают длительное торможение окисления<sup>113</sup>, причем ингибитор — амин — расходуется быстро, но торможение окисления сохраняется в течение многих часов после его исчезновения. Авторы объясняют это тем, что амин образует со стеаратом меди комплекс, который и оказывает сильное тормозящее действие, быстро реагируя с перекисными радикалами:

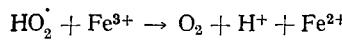
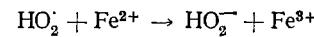


При изучении тормозящего действия оксихинолиновых комплексов металлов на окисление этилбензола<sup>114</sup> были получены кинетические доказательства реакции перекисного радикала именно с лигандом комплекса. Хемилюминесцентным методом было установлено, что при избытке оксихинолина в системе цепи обрываются по реакции перекисных радикалов с комплексом металла — оксихинолин, в то время как продолжительность торможения определяется концентрацией оксихинолина ( $OxH$ ) в растворе. Это соответствует следующему механизму торможения:

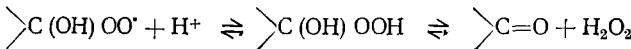
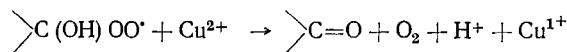


Интересно отметить, что свободный оксихинолин очень слабо тормозит окисление, в то время как его комплексы быстро реагируют с перекисными радикалами. Тормозящее действие комплекса кобальта с диметилглиоксимом (DH) состава  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{PyCl}$  в реакции окисления кумола было установлено в работе<sup>115</sup>. И в этом случае, по-видимому, перекисный радикал реагирует с  $\text{O}-\text{H}$ -связью диметилглиоксина в составе комплекса.

В отличие от углеводородных перекисных радикалов гидроперекисный радикал  $\text{HO}_2^\cdot$  может реагировать с ионами переменной валентности и как окислитель и как восстановитель<sup>116</sup>:



Такой же двойственной реакцией способностью обладает и окси-перекисный радикал, образующийся при окислении спиртов<sup>117</sup>. Это приводит к тому, что ионы меди являются идеальными отрицательными катализаторами цепной реакции окисления спиртов, останавливая эту реакцию на бесконечно долгое время<sup>117</sup>. Обычные ингибиторы расходуются в процессе окисления, и по израсходовании ингибитора торможение прекращается. Отрицательный катализ ионами меди в окисляющем спирте обусловлен реакциями:



Значения констант скоростей реакций перекисных радикалов с ионами и комплексами металлов переменной валентности приведены в табл. 5. Константы скоростей реакций  $\text{HO}_2^\cdot$ -ион были измерены методом импульсного радиолиза за исключением реакции  $\text{Cu}^{1+} + \text{HO}_2^\cdot$ , константа скорости которой была измерена струевым методом<sup>118</sup>. Константы скорости реакций перекисных радикалов с комплексами металлов были измерены методами хемилюминесценции<sup>114, 119</sup>, за исключением реакции  $\text{RO}_2^\cdot + \text{Co}(\text{acac})_2$ , где измерялась<sup>107</sup> кинетика расходования  $\text{Co}^{II}$ , и реакции  $\text{RO}_2^\cdot + \text{Cu}^{2+}$ , где константа скорости вычислялась на основании зависимости скорости окисления от концентрации иона меди<sup>117</sup>.

## 7. Окисление ионов железа дифенилпикрилгидразилом

Окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  дифенилпикрилгидразилом изучали в работах<sup>121–123</sup>. В водно-спиртовой среде константа скорости этой бимолекулярной реакции равна: ( $\text{H}_2\text{O}$  : спирт = 1 : 1)  $k = 2,7 \cdot 10^{11} \exp(-13\,500/RT)$  л/моль·сек<sup>125</sup> ( $\text{H}_2\text{O}$  : спирт = 1 : 4)  $k = 1,2 \cdot 10^8 \exp(-8100/RT)$  л/моль·сек<sup>126</sup>.

Предполагается отрыв атома Н радикалом от лиганда — молекулы спирта<sup>125</sup>:



ТАБЛИЦА 5

Значения констант скоростей реакций перекисных радикалов с ионами и комплексами металлов

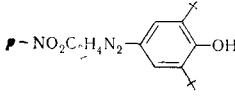
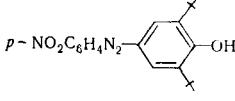
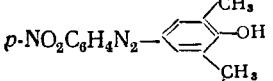
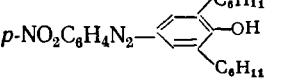
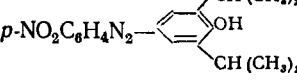
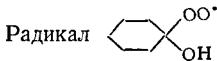
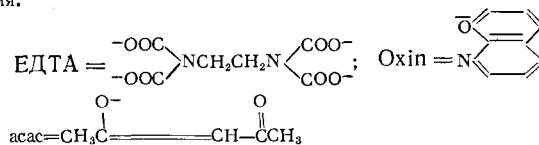
Ион	Условия	Температура, °C	$\lg k$	Ссылки на литературу
Радикал $\text{H}'\text{O}_2$				
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}, 0,5 M \text{H}_2\text{SO}_4$	23	5,86	120
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH} = 2,05$	25	5,52	121
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH} = 2,3$	23	7,18	122
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	8,04	118
$\text{Cu}^{1+}$	$\text{H}_2\text{O}$	25	9,63	118
$\text{MnO}_4^-$	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH} = 3$	23	6,90	33
$\text{Br}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	23	9,175	123
$\text{Br}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	23	9,58	123
$\text{Br}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	23	9,20	124
$\text{Br}_3^-$	$\text{H}_2\text{O}$	23	8,00	124
$\text{CNS}^-$	$\text{H}_2\text{O}, \text{pH} = 1$	23	9,20	60
Радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OO}'$				
Mn EDTA <sup>2-</sup>	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	6,00	114
Co EDTA <sup>2-</sup>	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	5,58	114
Co (Oxin) <sub>2</sub>	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	7,955	114
Cu (Oxin) <sub>2</sub>	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	5,90	114
Mn (Oxin) <sub>2</sub>	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	5,62	114
Ni (Oxin) <sub>2</sub>	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	5,35	114
Комплексы $\text{Mn}^{2+}$ с азосоединениями:				
	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	5,575	114
	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	6,52	114
	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	7,29	114
	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	7,48	114
	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	5,96	114
Ферроцен	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	5,38	119
Этилферроцен	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	5,255	119
Фенилферроцен	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	4,92	119
Ацетилферроцен	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	4,52	119
Цианферроцен	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	3,60	119
Ферроценкарбоновая кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	60	4,08	119

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

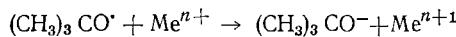
Ион	Условия	Температура, °С	$\lg k$	Ссылки на литературу
	Радикал $(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{COO}^*$			
$\text{Mn}[\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}]_2$ $\text{Co}(\text{acac})_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	70 74	5,38 4,36	110 111
	Радикал $\sim \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OO}^*$			
$\text{Co}(\text{acac})_2^*$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	55—85	4,69 (80°)	111
	Радикал 			
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{OH} + 10\% \text{ H}_2\text{O}$	75	6,505	117

\* Приняты следующие обозначения.



### 8. Реакции других радикалов с ионами

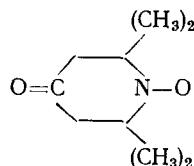
Алcoxильные радикалы являются окислителями и реагируют с ионами-восстановителями. При распаде гидроперекиси *трет*-бутила в водном растворе в присутствии катионов-восстановителей образуется *трет*-бутиловый спирт<sup>128</sup>. Это свидетельствует о протекании реакций:



параллельно с распадом  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot}$  на ацетон и метильный радикал. Ниже приводится соотношение [спирт]/[ацетон] для разных ионов-восстановителей<sup>128</sup>:

Ион	$\text{Ti}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{V}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{S}_4\text{O}_6$
[спирт]	0,59	1,0	4,26	1,0	9,0	19
[ацетон]						

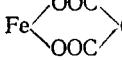
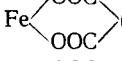
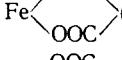
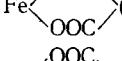
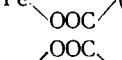
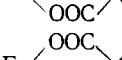
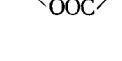
Реакцию азотокисного радикала



с ионами железа

ТАБЛИЦА 6

## Окисление ионов железа дифенилпикрилгидразилом

Ион	Условия	Температура, °C*	$\lg k$	Ссылки на литературу
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$	20	1,36	125
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:4$	20	2,03	126
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	22,5	2,825	127
$\text{FeCl}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$	22,5	5,565	127
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22,5	1,46	127
$\text{FeCl}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	22,5	2,875	127
$\text{Fe}^{2+}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	22,5	1,505	127
$\text{FeCl}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	22,5	3,85	127
$\text{Fe}^{2+}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	22,5	2,00	127
$\text{FeCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	22,5	3,70	127
$\text{Fe}^{2+}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	22,5	4,505	127
$\text{FeCl}_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	22,5	3,59	127
$\text{Fe}^{2+}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	22,5	1,20	127
$\text{FeCl}_2$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	22,5	3,54	127
$\text{Fe}^{2+}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{13}\text{OH}$	22,5	1,84	127
$\text{FeCl}_2$	$n\text{-C}_7\text{H}_{13}\text{OH}$	22,5	3,475	127
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} 0,05 M \text{NaClO}_4$	20	3,33	127
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} 0,05 M \text{NaClO}_4$	20	2,195	127
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} 0,05 M \text{NaClO}_4$	20	2,04	127
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} 0,05 M \text{NaClO}_4$	20	4,895	127
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} 0,05 M \text{NaClO}_4$	20	4,875	127
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} 0,05 M \text{NaClO}_4$	20	4,855	127
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} 0,05 M \text{NaClO}_4$	20	2,095	127

изучали в работе<sup>129</sup>. Константа скорости в воде в присутствии 0,1 M HCl и 0,4 M NaCl равна:

$$k = 8,1 \cdot 10^{10} \exp(-7000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

Активный радикал  $\cdot\text{NO}_3$  — сильный окислитель, окисляющий  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Ce}^{4+}$ . Константа скорости этой реакции при 23° равна  $1,70 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ,  $E = 1 \text{ ккал/моль}$ <sup>130</sup>.

\* \* \*

Большим успехом химической кинетики за последние годы является количественное исследование быстро протекающих ион-радикальных реакций для таких частиц как  $\text{H}^\cdot$ ,  $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$ , макрорадикалы. Однако детальный механизм таких реакций за редким исключением остается пока неясным. Атом (радикал) может реагировать с ионом через стадию за-

мещения лиганда во внутренней координационной сфере, может реагировать с одним из лигандов комплекса (отрывать атом или присоединяться), наконец, может происходить перенос электрона через среду. В некоторых случаях, как это видно из настоящего обзора, удается сделать выбор, но во многих случаях интимный механизм взаимодействия радикалов с ионами остается неясным. Для дальнейшего углубленного понимания механизма этих реакций необходимо выяснить влияние растворителя и ионной силы на ион-радикальные реакции. Важно также знать энергию активации этих реакций (в большинстве случаев константы скорости рассматриваемых реакций измерены при одной температуре).

Весьма перспективной областью исследования является комплексообразование между ионами металлов и свободными радикалами. Пока о таком комплексообразовании судят только по изменению состава продуктов превращения радикалов в присутствии ионов. Очевидно, что такие комплексы являются лабильными короткоживущими образованиями. Некоторые из них, наверное, обладают необычной для свободных радикалов реакционной способностью. Исследование реакций таких комплексов, например струевым методом, представляет несомненный научный интерес.

Реакции многих радикалов с ионами металлов переменной валентности практически еще не изучены количественно. К таким радикалам относятся, например, алкильные, фенильные, алкоксильные, карбоксильные и оксиалкильные радикалы. Отсутствие количественных данных по скоростям этих реакций не позволяет оценить их роль и значение в разнообразных превращениях органических соединений в присутствии ионов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Пикаев, Импульсный радиолиз воды и водных растворов, «Наука», М., 1965.
2. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
4. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
5. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворе, «Мир», М., 1966.
6. G. Czapski, J. Jortner, G. Stein, J. Phys. Chem., **65**, 960 (1961).
7. G. Czapski, J. Jortner, G. Stein, Там же, **63**, 1769 (1959).
8. M. Anbar, P. Netter, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, **18**, 493 (1967).
9. W. G. Rothschild, A. O. Allen, Rad. Res., **8**, 101 (1958).
10. P. Riesz, E. J. Hart, J. Phys. Chem., **63**, 2827 (1963).
11. H. A. Schwarz, Там же, **67**, 2827 (1963).
12. H. A. Schwarz, J. Am. Chem. Soc., **79**, 534 (1957).
13. J. W. Boyle, S. Weiner, C. J. Hochanadel, J. Phys. Chem., **63**, 892 (1959).
14. J. P. Sweet, J. K. Thomas, Там же, **68**, 1363 (1964).
15. J. H. Baxendale, R. S. Dixon, D. A. Stott, Trans. Faraday Soc., **64**, 2398 (1968).
16. G. Czapski, J. Rabani, G. Stein, Там же, **58**, 2160 (1962).
17. A. Appleby, G. Scholes, M. Simic, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3891 (1963).
18. E. Hayop, M. Moreau, J. Chim. Phys., **1965**, 391.
19. P. L. Airey, F. S. Dainton, Proc. Roy. Soc., **A 291**, 478 (1966).
20. G. Navon, G. Stein, J. Phys. Chem., **69**, 1384, 1390 (1965).
21. M. Anbar, D. Meyerstein, Nature, **206**, 818 (1965).
22. J. Halpern, J. Rabani, J. Am. Chem. Soc., **88**, 699 (1966).
23. J. H. Baxendale, D. H. Smithies, Ztschr. phys. Chem., **7**, 242 (1956).
24. S. Nehari, J. Rabani, J. Phys. Chem., **67**, 1609 (1963).
25. M. Daniels, Там же, **66**, 1475, 1962.

26. J. P. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene, Pulse Radiolysis, Acad. Press, L., 1965, стр. 207.
27. J. W. Boyle, S. Weiner, C. J. Hochanadel, J. Phys. Chem., **63**, 892 (1959).
28. J. Jortner, J. Rabani, Там же, **66**, 2078, 2081 (1962).
29. M. S. Matheson, Rad. Res. Suppl. **4**, 1 (1964).
30. J. Rabani, G. Stein, J. Chem. Phys., **37**, 1865 (1962).
31. M. Anbar, P. Neta, Trans. Faraday Soc., **63**, 141 (1967).
32. J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene, Proc. Roy. Soc., **A 286**, 320 (1965).
33. J. H. Baxendale, J. P. Keene, D. A. Stott, см. <sup>26</sup>, стр. 107.
34. J. K. Thomas, E. J. Hart, J. Phys. Chem., **68**, 2414 (1964).
35. F. S. Dainton, S. Sills, Proc. Chem. Soc., **1962**, 223.
36. J. C. Muller, C. Ferradini, J. Chem. Phys., **1965**, 654.
37. D. M. Brown, F. S. Dainton, D. C. Walker, J. P. Keene, см. <sup>26</sup>, стр. 201.
38. M. Anbar, D. Meyerstein, J. Phys. Chem., **68**, 3184 (1964).
39. D. Bunn, F. S. Dainton, G. A. Salmon, T. J. Hardwick, Trans. Faraday Soc., **55**, 1760 (1959).
40. H. A. Schwarz, J. Phys. Chem., **66**, 255 (1962).
41. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Синицын, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 401.
42. B. Chutny, Coll., **31**, 358 (1966).
43. J. Rabani, G. Stein, Trans. Faraday Soc., **58**, 2150 (1962).
44. J. K. Thomas, Trans. Faraday Soc., **61**, 702 (1965).
45. R. W. Matthews, D. F. Sangster, J. Phys. Chem., **69**, 1938 (1965).
46. I. Kraljic, C. N. Trumbore, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2547 (1965).
47. J. Rabani, M. S. Matheson, Там же, **86**, 3175 (1964).
48. J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene, см. <sup>26</sup>, стр. 217.
49. B. Cersek, M. Ebert, A. J. Swallow, J. Chem. Soc., **A 1966**, 612.
50. T. J. Sworski, Rad. Res., **4**, 483 (1956).
51. A. E. Cahill, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2312 (1952).
52. F. S. Dainton, S. A. Sills, Proc. Chem. Soc., **1962**, 223.
53. H. A. Schwarz, A. O. Allen, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1324 (1955).
54. G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, Trans. Faraday Soc., **61**, 1417 (1965).
55. G. E. Adams, J. W. Boag, Proc. Chem. Soc., **1964**, 112.
56. T. W. Woodward, H. C. Sutton, Trans. Faraday Soc., **62**, 70 (1966).
57. J. K. Thomas, Там же, **61**, 702 (1965).
58. T. J. Sworski, Rad. Res., **6**, 645 (1957); J. Phys. Chem., **67**, 2858 (1962).
59. C. J. Hochanadel, Rad. Res., **17**, 286 (1962).
60. G. E. Adams, J. W. Boag, J. Currant, B. D. Michael, см. <sup>26</sup>, стр. 117.
61. G. Scholes, P. Shaw, R. L. Wilson, M. Ebert, см. <sup>26</sup>, стр. 151.
62. J. F. Ward, L. S. Myers, Rad. Res., **26**, 483 (1965).
63. D. G. Marketos, N. Th. Rakintzis, Ztschr. phys. Chem., **44**, 285 (1965).
64. M. Burton, K. C. Kurien, J. Phys. Chem., **63**, 899 (1959).
65. M. Anbar, J. K. Thomas, Там же, **68**, 3829 (1964).
66. C. Ferradini, A. M. Koulkes-Pujol, J. chim. phys., **1963**, 1310.
67. A. Hummel, A. O. Allen, Rad. Res., **17**, 302 (1962).
68. H. C. Sutton, G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, см. <sup>26</sup>, стр. 61.
69. M. S. Matheson, W. A. Mulac, J. L. Wecks, J. Rabani, J. Phys. Chem., **70**, 2092 (1966).
70. T. W. Woodward, H. C. Sutton, Trans. Faraday Soc., **62**, 70 (1966).
71. A. O. Allen, Radiation Res. Suppl. **4**, 54 (1964).
72. Z. D. Draganić, C. M. Kosanović, M. T. Nenadović, J. Phys. Chem., **71**, 2390 (1967).
73. M. Anbar, D. Meyerstein, P. Neta, J. Chem. Soc., **B 1966**, 742.
74. J. L. Wecks, J. Rabani, J. Phys. Chem., **70**, 2100 (1966).
75. J. P. Keene, Y. Raef, A. J. Swallow, см. <sup>26</sup>, стр. 99.
76. J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2942 (1957).
77. J. K. Kochi, Там же, **78**, 4815 (1956).
78. J. Kumamoto, De La Mare, F. F. Rust, Там же, **82**, 1935 (1960).
79. S. Murai, N. Sonoda, S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 527 (1963).
80. H. E. De La Mare, J. K. Kochi, F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2013 (1961).
81. J. K. Kochi, Там же, **84**, 774 (1962).
82. H. E. De La Mare, J. K. Kochi, F. F. Rust, Там же, **85**, 1437 (1963).
83. C. Walling, A. A. Zavitas, Там же, **85**, 2084 (1963).
84. S. S. Lande, J. K. Kochi, Там же, **90**, 5196 (1968).
85. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, Там же, **90**, 6688 (1968).
86. W. S. Trahanovsky, M. G. Yung, P. M. Nave, Tetrahedron Letters, **1969**, 2501.
87. J. K. Kochi, A. Bemis, C. L. Jenkins, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4616 (1968).

88. J. K. Kochi, F. F. Rust, Там же, **83**, 2017 (1961).
89. W. Brackman, F. Van de Craats, P. J. Smit, Rec. trav. chim., **83**, 1253 (1964).
90. E. Collinson, F. S. Dainton, B. Mile, S. Tazuke, D. R. Smith, Nature, **198**, 26 (1963).
91. E. Collinson, F. S. Dainton, D. R. Smith, G. J. Trudel, S. Tazuke, Disc. Faraday Soc., **29**, 188 (1960).
92. E. Collinson, F. S. Dainton, G. S. McNaughton, Trans. Faraday Soc., **53**, 489 (1957).
93. F. S. Dainton, W. D. Sisley, Там же, **59**, 1377 (1963).
94. K. W. Chambers, E. Collinson, F. S. Dainton, W. A. Seddon, F. Wilkinson, Там же, **63**, 1699 (1967).
95. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., **A 239**, 214 (1957).
96. N. Colebourne, E. Collinson, D. J. Currie, F. S. Dainton, Trans. Faraday Soc., **59**, 1357 (1963).
97. W. I. Bengough, W. H. Fairservice, Там же, **61**, 1206 (1965).
98. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **30**, 2499 (1956).
99. R. Lombard, L. Rommert, Bull. Soc. Chim., **1956**, 36.
100. Б. Г. Фрейдин, Ж. прикл. химии, **30**, 768 (1957).
101. J. Wibaut, A. Strong, Proc. Koninkl. Akad. Wetenschap., **54B**, 102 (1951).
102. В. М. Гольдберг, Кинетика и механизм действия К—Мп катализатора в реакциях окисления парафиновых углеводородов. Кандид. диссерт., ИХ ФАН СССР, М., 1965.
103. Е. Т. Денисов, ЖФХ, **32**, 1269 (1958).
104. Б. С. Алаев, Н. К. Маньковская, А. И. Шиман, Производство синтетических жирных кислот, Пищепромиздат, М., 1960.
105. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **29**, 1409 (1960).
106. Н. М. Эмануэль, А. Б. Гагарина, Там же, **35**, 619 (1966).
107. В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, Нефтехимия, **4**, 294 (1964).
108. В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, Там же, **4**, 466 (1964).
109. В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Там же, **2**, 229 (1962).
110. В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, ДАН, **165**, 860 (1965).
111. В. П. Шередин, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1428.
112. В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, Там же, **1966**, 2217.
113. В. Н. Ветчинкина, З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, ДАН, **177**, 625 (1967).
114. Е. М. Точина, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1489.
115. Н. Г. Зубарева, Е. Т. Денисов, Там же, **1970**, 575.
116. Дж. Баксендейль, Катализ. Исследование гомогенных процессов, НИЛ, М., 1957, стр. 96.
117. А. Л. Александров, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1652.
118. В. М. Бердников, Ю. М. Козлов, А. П. Пурмаль, Химия высоких энергий, **3**, 321 (1969).
119. Л. М. Постников, Е. М. Точина, В. Я. Шляпинтох, ДАН, **172**, 561 (1967).
120. J. P. Keene, Rad. Res., **22**, 14 (1964).
121. W. G. Varg, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave, Trans. Faraday Soc., **47**, 462 (1951).
122. J. H. Baxendale, Rad. Res., **17**, 312 (1962).
123. H. C. Sutton, G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, см. <sup>26</sup>, стр. 61.
124. B. Cersek, M. Ebert, C. W. Gilbert, A. J. Swallow, см. <sup>26</sup>, стр. 83.
125. C. E. H. Bawn, D. Verdin, Trans. Faraday Soc., **56**, 519 (1960).
126. Р. И. Зусман, Ю. И. Наберухин, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **7**, 414 (1966).
127. В. В. Воеводский, Р. И. Зусман, Г. И. Шамовская, Ю. Н. Молин, Изв. СО АН СССР, серия хим. наук, **3**, 127 (1968).
128. J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1193 (1962).
129. Р. М. Давыдов, ЖФХ, **42**, 2639 (1968).
130. T. W. Martin, R. E. Rummel, R. C. Gross, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 2595 (1964).