

УДК 541.127

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ В КИНЕТИКЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

И. Б. Афанасьев

Обзор посвящен методам корреляционного анализа, применяемым при изучении кинетики свободно-радикальных реакций. Рассматривается использование уравнений Гамметта—Тафта, схема Алфрея—Прайса, уравнения Бэмфорда, корреляций с квантово-механическими параметрами и некоторых аддитивных эмпирических методов. Далее для количественного разделения полярного и резонансного эффектов в реакциях свободных радикалов предложена двухпараметровая схема на основе уравнения Тафта. Рассмотрена связь между структурой переходного состояния и реакционной способностью свободных радикалов.

Библиография — 265 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	385
II. Корреляции с кинетическими и термодинамическими параметрами	386
1. Уравнение Гамметта	386
2. Уравнение Тафта	394
3. Уравнения Алфрея—Прайса и Бэмфорда	397
III. Корреляции с параметрами квантовой химии	398
IV. Аддитивные эмпирические методы расчета энергий активации и констант скоростей свободно-радикальных реакций	400
V. Разделение полярного и резонансного эффектов в реакциях свободных радикалов	401
VI. Связь между структурой переходного состояния и реакционной способностью свободных радикалов	408

I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени найдены основные факторы, определяющие реакционную способность свободных радикалов и соединений, вступающих с ними в реакцию (субстратов). Это прежде всего полярный, резонансный и стерический эффекты реакций, энергия диссоциации связи, тип гибридизации атома, несущего неспаренный электрон, и т. д. Вообще говоря, эти величины не являются независимыми друг от друга, и поэтому проблема состоит не столько в том, чтобы учесть все возможные факторы, влияющие на радикальную реакционную способность, сколько в том, чтобы выбрать достаточно малое число таких величин, хотя бы приближенно не зависящих друг от друга.

К сожалению, пока нет способа выразить связь радикальной реакционной способности даже с тремя основными эффектами реакции (полярным, резонансным и стерическим). Существующие корреляционные уравнения относятся к частным случаям, когда преобладают один или два основных фактора, определяющих реакционную способность. Ниже рассматриваются корреляционные уравнения, предложенные различными авторами для количественного описания реакционной способности радикалов и субстратов, а также делается попытка использовать двухпараметровую корреляционную схему в случае радикальных реакций.

II. КОРРЕЛЯЦИИ С КИНЕТИЧЕСКИМИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ

1. Уравнение Гамметта

Как известно, уравнение Гамметта, получившее наибольшее распространение среди других корреляционных уравнений, вначале применяли только к гетеролитическим процессам. Эта эмпирическая зависимость связывает отношение констант скоростей (равновесий) реакций незамещенного и замещенных производных бензола с константами пара- и мета-заместителей (σ)¹:

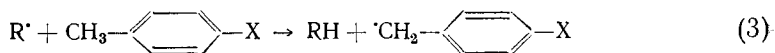
$$\lg \frac{k_{\text{зам}}}{k_0} = \rho \sigma \quad (1)$$

(ρ — константа пропорциональности). Значения σ получены Гамметтом в результате такого сравнения констант диссоциации замещенных бензойных кислот. Обычно считают, что константы σ характеризуют полярный эффект заместителей, передающийся через систему σ -связей (индуктивная составляющая эффекта) и через систему π -связей (резонансная составляющая эффекта). Тафт указал², что в тех случаях, когда между заместителем и реакционным центром возможен резонанс с участием бензольного кольца, значения σ_p и σ_m Гамметта должны быть либо изменены, либо необходимо применять уравнение типа:

$$\lg \frac{k_{\text{зам}}}{k_0} = \rho + \psi \quad (2)$$

(ψ — параметр, характеризующий резонансный эффект), хотя при этом использование σ Гамметта в качестве полярного параметра не вполне корректно.

К сожалению, можно заранее ожидать, что в радикальных реакциях, например в реакциях отрыва водорода от замещенных в кольце производных толуола, заместители должны проявлять дополнительный резонансный эффект, обусловленный делокализацией неспаренного электрона на этих заместителях в образующихся свободных радикалах:



Браун и Окамото³ предложили другой набор значений констант заместителей на основании исследования скоростей гидролиза замещенных кумилхлоридов (σ^+). Поскольку в этих реакциях промежуточно образуются третичные карбониевые ионы, вклад резонансного эффекта в σ^+ значительно больше, чем в обычные σ Гамметта. Поэтому шкала σ^+ может оказаться более полезной при изучении свободно-радикальных реакций.

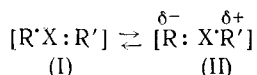
а. Применение к реакциям свободно-радикального замещения

В пятидесятых годах была показана принципиальная возможность применения уравнения Гамметта к свободно-радикальным реакциям, например к реакциям отрыва водорода от производных толуола атомами брома⁴ и хлора^{5,6}, к реакциям перекисных радикалов с производными кумола⁷, к реакциям радикальной сополимеризации⁸ и т. д. (Следует отметить, что в настоящее время вследствие уточнения механизма реакций и увеличения точности экспериментов, благодаря применению в качестве аналитических методов газо-жидкостной хроматографии и ЯМР-спектроскопии, большинство этих работ представляет только исторический интерес). Вскоре после опубликования работы Брауна и Окамото³:

Рассел предложил⁹ использовать сопоставление корреляций с σ и σ^+ для исследования структуры переходного состояния реакций свободно-радикального замещения:



По Расселу, переходное состояние данных реакций может рассматриваться как суперпозиция двух основных структур:



Если радикал R^{\cdot} обладает высокой реакционной способностью, то в соответствии с постулатом Хэммонда¹⁰ переходное состояние должно быть по структуре близким к реагентам, т. е. вклад (I) будет основным. И, напротив, в реакциях малоактивных радикалов переходное состояние должно быть похоже на структуру (II), так как в этих реакциях моменту прохождения реагирующей системой вершины энергетического барьера соответствует в значительной степени ослабленная связь $R'-X$, т. е. переходное состояние по структуре близко к продуктам реакций. Поэтому константы скоростей реакций активных радикалов должны лучше коррелироваться с константами σ [так как резонансным влиянием R^{\cdot} в структуре (I) можно пренебречь], а константы скоростей малоактивных радикалов — с σ^+ [так как в структуре (II) R^{\cdot} уже имеет неспаренный электрон и его резонансный эффект должен приближаться к резонансному эффекту свободного радикала].

Наиболее часто уравнение Гамметта использовалось при исследовании реакций свободно-радикального замещения (табл. I). Как видно из таблицы, значительная часть работ относится к реакциям отрыва водорода от производных толуола. Кроме того уравнение Гамметта использовалось при исследовании реакций отрыва водорода от производных этилбензола, кумола, аллилбензола, бензиловых эфиров, бензальдегида, *трет.*-бутилбензола, фенолов, неопентилбензола, анизола, дифенилметана, тиофенола и анилина, а также реакции отрыва иода и хлора от производных иодбензола и бензолсульфохлорида.

Упомянутое выше предложение Рассела было проверено на многих примерах. В 1963 г. Говард и Ингольд⁵⁵ критически рассмотрели имевшиеся в то время данные и сделали вывод, что для подавляющего большинства реакций, в том числе и с такими активными радикалами, как Cl^{\cdot} и $(CH_3)_3CO^{\cdot}$, с большей точностью выполняется корреляция с константами σ^+ . Однако к настоящему времени описано значительное число примеров, где корреляция с константами σ выполняется лучше, чем с σ^+ (табл. I).

Величина константы пропорциональности уравнения Гамметта ρ в основном зависит, по-видимому, от структуры переходного состояния и полярных свойств свободного радикала. Можно ожидать, что в случае структуры (I) влияние заместителей в молекуле субстрата проявляется в меньшей степени, чем в случае структуры (II), т. е. при переходе от II к I при прочих равных условиях величина ρ должна уменьшаться. С другой стороны, увеличение электроотрицательности свободного радикала должно повышать скорость реакции с соединениями, имеющими электронодонорные заместители, и уменьшать — с соединениями, имеющими электроноакцепторные заместители. Как видно из табл. I, для всех реакций отрыва водорода $\rho \leq 0$. Поскольку в шкале Гамметта константы электронодонорных заместителей имеют отрицательные значения, а электроноакцепторных — положительные значения^{1,2}, то все исследованные радикалы проявляют в данных реакциях либо электрофильные свойства,

Применение уравнения Гамметта к реакциям свободно-радикального замещения

Радикал	Субстраты	Температура, °C	Растворитель	ρ^a	ρ^b	$\rho + b$	ρ^b	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3\cdot$	$\text{H}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	~110	—	0	—	0	—	11
$\text{CH}_3\cdot$	То же	100	—	$-0,121 \pm 0,062$	—	$-0,139 \pm 0,045$	—	12
$\text{CCl}_3\cdot$	» »	50	—	—	—	-1,46	—	13
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot$	» »	60	CCl_4	0	—	0	—	14
То же	» »	100	То же	$-0,5^r$	—	—	—	15
» »	» »	60	» »	-0,4	—	-0,3	—	17
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot$	» »	60	» »	-0,1	—	-0,1	—	17
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\cdot$	» »	60	» »	-0,32	—	-0,25	—	17
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\cdot$	» »	60	» »	-0,589	—	-0,437	—	17
$\text{HOOCCH}_2\cdot$	» »	130	CH_3COOH	—	—	-0,63	—	18
$\text{Cl}\cdot$	» »	40	CCl_4	$-0,76 \pm 0,06$	—	$-0,66 \pm 0,02$	—	19
То же	» »	60	C_6H_6	-0,977	0,988	—	—	20
» »	» »	80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	-0,779	0,993	—	—	20
» »	» »	80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	-0,530	0,986	—	—	20
» »	» »	80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	-0,498	0,998	—	—	20
» »	» »	60	CCl_4	-0,480	0,997	—	—	20
$\text{ClSO}_2\cdot$	» »	40	То же	$-0,56 \pm 0,02$	0,98	$-0,47 \pm 0,09$	0,81	21
$\text{Br}\cdot$	» »	80	» »	-1,68	0,945	-1,38	0,977	22
То же	» »	80	» »	—	—	$-1,23 \pm 0,13$	0,970	23
» »	» »	80	C_6H_6	—	—	$-1,39 \pm 0,03$	—	24
» »	» »	19	» »	—	—	$-1,78 \pm 0,06$	—	24
» »	» »	60	» »	-0,693	0,996	—	—	20
» »	» »	80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	-1,662	0,989	—	—	20
» »	» »	80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	-1,639	0,981	—	—	20
» »	» »	60	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	-1,048	0,994	—	—	20
» »	» »	80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	-0,334	0,998	—	—	20
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot + \text{Cl}\cdot$	» »	40	—	$-0,821 \pm 0,008$	—	$-0,695 \pm 0,015$	—	25
То же	» »	39,5	C_6H_6	-0,750	0,984	-0,599	0,953	26
» »	» »	40	CCl_4	-0,86	0,972	-0,68	0,999	27
» »	» »	40	$\text{CCl}_4, \text{C}_6\text{H}_6$	-0,76	0,991	-0,64	0,974	28
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$	» »	45	$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	-0,40	0,977	-0,35	0,989	29
То же	» »	45	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	-0,36	0,953	-0,32	0,973	29
» »	» »	45	CH_3CN	-0,43	0,955	-0,39	0,994	29
» »	» »	40	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	-0,386	0,989	-0,345	0,999	30
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}-\dot{\text{O}}$	» »	22	—	—	—	-1,16 ^a	0,981	31

Индоксифенил	30	$\text{H}-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{X}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	-2,53	—	—	32
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	20	To же	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{CH}_3\text{COOH}$	-1,5	—	—	33
CCl_3	80	$\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	CCl_4	—	-1,36 ^А	0,98	34
Br^-	80	To же	To же	—	-0,53 ^А	0,99	35
ClSO_2	40	»	»	-0,49 ± 0,02	-0,69 ± 0,03	0,89	21
CCl_3	70	$\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	»	-0,89 ± 0,04	-0,67 ± 0,04	0,984	36
Br^-	70	To же	»	-0,38 ± 0,02	-0,29 ± 0,04	0,954	36
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}^{(2)}$	60	»	$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	—	-0,41 ± 0,01 ^А	—	19
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}^+$	30	»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	-0,35 ± 0,07	-0,29 ± 0,04	—	37
CCl_3	70	$\text{H}-\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	—	-1,24 ± 0,05	-0,94 ± 0,04	0,980	38
Br^-	70	To же	»	-0,96 ± 0,04	-0,75 ± 0,03	0,986	38
CCl_3	69,5	$\text{H}-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	CCl_4	-0,58 ± 0,03 ^В	-0,39 ± 0,03	0,94	39
Br^-	69,5	To же	To же	—	-0,76 ± 0,03	0,99	39
To же	80	»	»	—	-0,68 ± 0,04 ^А	0,992	40
»	80	$\text{H}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	»	-0,93 ± 0,04	-0,62 ± 0,06	0,980	40
»	77	To же	»	-0,97	-0,72	0,973	41
»	80	$\text{H}-\text{CH}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	»	-0,92 ± 0,02	-0,72 ± 0,06	0,980	40
»	77	$\text{H}-\text{CHXC}_6\text{H}_5$	»	—	-0,246 ^А	0,95	42
CCl_3	80	$\text{H}-\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	»	—	-0,36 ^А	0,99	43
Br^-	80	To же	»	—	-0,35 ^А	0,99	43
To же	40	»	»	-0,48 ± 0,04 ^Ж	-0,43 ± 0,03	0,995	21
»	40	$\text{H}-\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	»	—	-0,38 ^А	0,99	43
CCl_3	80	To же	»	—	-0,18 ± 0,01 ^А	0,99	31
Br^-	80	$\text{H}-\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	»	—	-0,12	0,947	44
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^+$	81	To же	»	-0,19	-0,647 ± 0,016	—	45
Br^-	81	$\text{H}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	—	-0,957 ± 0,047	0,0	—	35
CCl_3	80	To же	CCl_4	—	-0,12 ± 0,02	0,957	34
»	80	To же	To же	-0,20 ± 0,02	-0,67	0,951	46
»	80	»	»	-0,74	-0,46 ± 0,03	0,979	47
CCl_3SO_2	80	$\text{H}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}$	»	-0,54 ± 0,04	-0,30 ± 0,07	0,890	48
ClSO_2	40	To же	»	-0,53 ± 0,03	—	—	49
Cl^-	70	»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	-0,44 ± 0,01 ³	—	—	50
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^+$	45	$\text{H}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	-0,41	-0,74 ^н	—	51
To же	122	$\text{H}-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	—	-1,19 ^н	—	51
»	122	To же	CCl_4	—	—	—	52
»	24	»	C_6H_6	—	-2,72 ^к	—	52

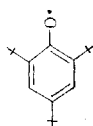
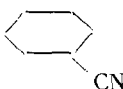


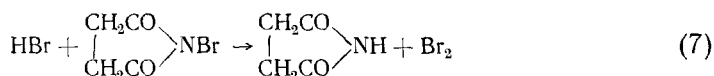
ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Радикал	Субстраты	Температура, °C	Растворитель	ρ^a	r^b	$\rho + \delta$	r^b	Ссылки на литературу
ДФПГ	H—OC ₆ H ₄ X	20	CCl ₄	-6,4±0,3	—	-4,54±0,064 ^г	—	53
ДФПГ	То же	30	C ₆ H ₆	-3,22±0,16	—	-2,77±0,09 ^г	—	54
ROO [•]	» »	65	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	—	—	-1,585±0,016	—	55
—CH ₂ ĊH (OCOCH ₃)	» »	50	—	—	—	-1,52 ^д	—	56
(CH ₃) ₃ CO [•]	H—OC ₆ H ₂ (OC ₄ H ₉) ₃	122	CCl ₄	—	—	-0,86 ^н	—	51
То же	» »	122	C ₆ H ₅ Cl	—	—	-0,78 ^н	—	51
ROO [•] м	» »	65	—	—	—	-1,36±0,043	—	57
ROO [•] н	» »	65	—	—	—	-1,12	—	57
	H—SC ₆ H ₄ X	110	C ₆ H ₅ CH ₃	-0,4	—	—	—	58
—CH ₂ Ċ (CH ₃)COOCH ₃	То же	45	—	-0,23±0,1 ^л	—	—	—	59
—CH ₂ ĊH (OCOCH ₃)	H—NHC ₆ H ₄ X	50	—	—	—	-0,6 ^д	—	60
C ₆ H ₅	I—C ₆ H ₄ X	60	CCl ₄	0,57	0,946	—	—	61
CuCl	Cl—SO ₂ C ₆ H ₄ X	110	CH ₂ =CHC ₆ H ₅ , CH ₃ CN	0,565	—	—	—	62

^а Корреляция с σ . ^б Корреляция с σ^+ . ^в Коэффициент корреляции. ^г Корреляция с σ^{+16} , p -NO₂ и p -CN заместители выпадали из общей зависимости и при расчете ρ не учитывались. ^д Корреляция с σ хуже, чем с σ^+ . ^е p -(CH₃)₃CO и p -C₆H₅O в корреляцию не включены. При определении констант скоростей отрыва водорода авторы предполагали, что константа скорости реакции обрыва не зависит от строения X в X—C₆H₄C(CH₃)₂OO[•]. Однако это предположение несправедливо ³⁷. ^ж p -CH₃O в корреляцию не включен. ^з m -NO₂ в корреляцию не включен. ^и Приближенные значения из-за побочной реакции: XC₆H₄O[•] + HOC₆H₄Y → XC₆H₄OH + [•]OC₆H₄Y. ^к Корреляция справедлива только для мета-заместителей. ^л Пересчет авторов ⁴⁹. ^м Окисление декалина. ^н Окисление стирола. Результаты ранних работ, которые в дальнейшем были опровергнуты или в значительной степени уточнены, в табл. 1 не приведены

либо $(\text{CH}_3\cdot)$ не оказывают никакого полярного влияния. Однако в реакциях отрыва галоидов CuCl и $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ выступают уже в роли нуклеофилов ($\rho > 0$)^{61, 62}. В соответствии с этими соображениями в ряде случаев наблюдается качественная зависимость ρ от электроотрицательности свободных радикалов. Например, ρ по абсолютной величине увеличивается в ряду $\text{CH}_3\cdot < \text{C}_6\text{H}_5\cdot < \text{HOOCCH}_2\cdot < \text{CCl}_3\cdot$, $\text{Br}\cdot$, симбатно увеличению электроотрицательности данных радикалов. Однако в общем случае эта зависимость не выполняется, так как величина ρ зависит от обеих причин, упомянутых выше. Так $|\rho_{\text{Cl}}| < |\rho_{\text{Br}}|$, хотя электроотрицательность хлора больше, чем брома.

Точное определение величины ρ может сыграть важную роль в установлении механизма реакции. В 1953 г. Койман и сотр.⁴ предположили, что в реакции бромсукцинимида с углеводородами радикалом, ведущим цепь, является сукцинимидил $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \text{N}\cdot$. Это предположение основывалось на том, что для бромирования замещенных толуолов бромсукцинимидом значение ρ в уравнении Гамметта равнялось $-1,55$, и, таким образом, на много отличалось от величины $-0,97$, найденной в случае бромирования молекулярным бромом. Однако в дальнейшем было показано²²⁻²⁴, что величина ρ , с одной стороны, не зависит от строения органической части N-бромамида, а, с другой стороны, она совпадает с величиной ρ при бромировании избытком Br_2 . Это доказывает справедливость механизма бромирования N-бромамидами, в котором радикалом, ведущим цепь, является атом брома:



Уменьшение ρ в реакции с молекулярным бромом, наблюдавшееся Койманом и сотр., объясняется тем, что в отсутствие избытка Br_2 реакция (5) в значительной степени обратима.

Аналогичным образом в 1967 г. был пересмотрен²⁹ механизм взаимодействия *трет*-бутилгипохлорита с ароматическими углеводородами, поскольку величина ρ для реакции замещенных толуолов с $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$, образующимся при распаде ди(*трет*-бутил)пероксиоксалата, оказалась значительно меньше, чем в реакциях с *трет*-бутилгипохлоритом²⁵⁻²⁸ (см. табл. 1). Следовательно, в реакциях с *трет*-бутилгипохлоритом цепь ведет преимущественно атом хлора. В дальнейшем эти выводы были подтверждены Уоллингом и Мак-Гиннесом³⁰.

При переходе к более реакционноспособным субстратам абсолютная величина ρ падает, что можно объяснить увеличением вклада структуры (I) (стр. 387) в переходное состояние реакции*. Поэтому в случае реакций $\text{Br}\cdot$ и $\text{CCl}_3\cdot$ с производными кумола, дифенилметана, бензальдегида лучше выполняется корреляция с ρ , чем с ρ^+ ^{40, 41, 46-48}.

В последнее время японские авторы при исследовании реакционной способности передатчиков цепи — замещенных кумолов в полимеризации стирола, *p*-хлорстирола, *p*-метоксистирила, метилметакрилата^{63-65, 70} и

* В противоположность этому величина ρ для реакции $\text{CCl}_3\cdot$ с производными этилбензола ($-0,53$ ³⁴) меньше величины ρ для реакции $\text{CCl}_3\cdot$ с производными кумола ($-0,67$ ³⁶) и неопентилбензола ($-0,94$ ³⁸). По мнению Тотерова и Гляйчера³⁸, это объясняется увеличением селективности реагирования $\text{CCl}_3\cdot$ в двух последних случаях вследствие возникновения стерических затруднений.

замещенных толуолов, бензальдегидов и жирно-ароматических кетонов в полимеризации стирола и метилметакрилата⁶⁶⁻⁶⁹ использовали двухпараметровое уравнение Гамметта:

$$\lg \frac{k_{\text{зам}}}{k_0} = \rho\sigma + \gamma E_R \quad (8)$$

содержащее резонансную константу E_R . Однако еще Тафт указал², что подстановка σ Гамметта в уравнение (8) не может дать правильную величину резонансной константы, поскольку σ характеризует не только полярный, но и резонансный эффект заместителя. Поэтому более правильно в качестве полярного параметра уравнения (8) использовать предложенные Тафтом константы σ^0 ¹⁰, характеризующие только индуктивное влияние заместителей.

Далее, недавно было показано²⁸, что метоксильная группа вступает в реакцию со свободными радикалами примерно с той же скоростью, что и метильная. Поэтому, по крайней мере в случае реакции с замещенными толуолами, при составлении корреляционных уравнений нельзя учитывать константы скоростей реакций *p*- и *m*-метокситолуолов. Следует отметить, что точка, соответствующая *p*-метокситолуолу, вызывает наибольшее отклонение от прямой на графике уравнения Гамметта (1) в работах⁶³⁻⁷⁰. И, наконец, необходимо учитывать, что в концентрированных растворах отклонения от уравнения Гамметта (1) могут быть вызваны влиянием растворителей²⁰. Таким образом, необходимы дальнейшие, более корректные исследования, чтобы получить теоретически более обоснованные значения резонансных констант уравнения (8).

б. Применение к реакциям свободно-радикального присоединения

В реакциях присоединения свободных радикалов к производным бензола ароматическая сопряженная система превращается в систему двойных связей циклогексациклических радикалов. Поэтому использование σ Гамметта, относящихся к реакциям, протекающим без нарушения ароматической системы, в данном случае кажется менее правильным. Кроме того при изучении реакций этого типа кроме общих оценок реакционной способности субстратов необходимо найти парциальные константы скоростей присоединения в пара-, мета- и орто-положения каждого производного бензола, поскольку изомерный состав образующихся продуктов реакции зависит от природы заместителя. Полностью такой кинетический анализ был выполнен только для небольшого числа реакций⁷¹⁻⁷⁵.

Было обнаружено, что уравнению Гамметта удовлетворяют константы скоростей присоединения радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot$, $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\cdot$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\cdot$, $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\cdot$ в мета-положение, причем знак изменяется от положительного к отрицательному при переходе от радикалов с электронодонорными к радикалам с электроноакцепторными заместителями (см. табл. 2). Уравнение Гамметта также выполняется для реакций присоединения радикалов *цикло*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}\cdot$, $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO}\cdot$, $(\text{CH}_3)_2\text{COCO}\cdot$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}\cdot$ как в пара-, так и мета-положения. В то же время, по данным работы⁷¹, константы скоростей присоединения арильных радикалов в пара-положение не подчиняются уравнению Гамметта. Авторы этой работы предположили, что отклонения от уравнения Гамметта обусловлены наличием резонансного эффекта. На основании равенства $\rho_{\text{пара}} = \rho_{\text{мета}}$ ими были вычислены резонансные параметры. Аналогичным образом были определены резонансные параметры для атаки в орто-положение. Возражения против применения обычных констант

ТАБЛИЦА 2

Применение уравнения Гамметта к реакциям свободно-радикального присоединения

Радикал	Субстраты	Продукты реакции	Температура, °C	ρ	Ссылки на литературу
$C_6H_5\cdot$	C_6H_5X	$m-C_6H_5C_6H_5X$	20	0,05	71
$p-CH_3C_6H_4\cdot$	То же	$m-(p-CH_3C_6H_4)\dot{C}_6H_5X$	20	0,03	71
$p-CH_3OC_6H_4\cdot$	» »	$m-(p-CH_3OC_6H_4)\dot{C}_6H_5X$	20	0,09	71
$p-ClC_6H_4\cdot$	» »	$m-(p-ClC_6H_4)\dot{C}_6H_5X$	20	-0,27	71
$p-O_2NC_6H_4\cdot$	» »	$m-(p-O_2NC_6H_4)\dot{C}_6H_5X$	20	-0,81	71
$C_6H_5COO\cdot$	» »	p - и m - $C_6H_5COO\dot{C}_6H_5X$	60	$-1,61 \pm 0,044^a$	72
$p-CH_3C_6H_4COO\cdot$	» »	p - и m -($p-CH_3C_6H_4COO$) \dot{C}_6H_5X	60	$-1,28 \pm 0,047^a$	72
$p-O_2NC_6H_4COO\cdot$	» »	p - и m -($p-O_2NC_6H_4COO$) \dot{C}_6H_5X	60	$-2,52 \pm 0,058^a$	72
$C_6H_5C\equiv C\cdot$	» »	p - и m - $C_6H_5C\equiv C\dot{C}_6H_5X$	20	-1,56	73
$(CH_3)_2CHOCOO\cdot$	» »	p - и m -($(CH_3)_2CHOCOO$) \dot{C}_6H_5X	60	$-2,27 \pm 0,03^a$	74
цикло- $C_6H_{11}\cdot$	» »	p - и m - $C_6H_{11}\dot{C}_6H_5X$	90	$1,1 \pm 0,1^b$	75
$CCl_3\cdot$	$CH_2=CHCH_2C_6H_4X$	$CCl_3CH_2\dot{C}HCH_2C_6H_4X$	69,5	$-0,29 \pm 0,02^B$	76
То же	$CH_2=CH(CH_2)_2C_6H_4X$	$CCl_3CH_2\dot{C}H(CH_2)_2C_6H_4X$	69,5	$-0,20 \pm 0,02^B$	76
» »	$C_6H_5CH=CHC_6H_4X$	$CCl_3CH(C_6H_5)\dot{C}HC_6H_4X$	105	-0,7 ^a	77
$HOOCCH_2S\cdot$	То же	$HOOCCH_2SCH(C_6H_5)\dot{C}HC_6H_4X$	105	-0,4 ^a	77
$-CH_2\dot{C}HC_6H_5$	$CH_2=CHC_6H_4X$	$-CH_2CH(C_6H_5)CH_2\dot{C}HC_6H_4X$	60	0,51	8
$-CH_2\dot{C}HC_6H_4X$	$CH_2=CHC_6H_4X$	$-CH_2CH(C_6H_4X)CH_2\dot{C}HC_6H_4X$	60	0,60	78
$XC_6H_4\cdot$	$CH_2=CHC_6H_5$	$XC_6H_4CH_2\dot{C}HC_6H_5$	20	0,95 ^r	79
То же	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	$XC_6H_4CH_2\dot{C}(CH_3)COOCH_3$	20	0,46 ^r	79
» »	$CH_2=CHCOOCH_3$	$XC_6H_4CH_2\dot{C}HCOOCH_3$	20	0,38 ^r	79
» »	$CH_2=C(CH_3)CN$	$XC_6H_4CH_2\dot{C}(CH_3)CN$	20	0,35 ^r	79

^a Корреляция с σ^+ . ^b Корреляция с σ лучше, чем с σ^+ . ^B Корреляция с σ^0 . ^r ρ мономера минус ρ акрилонитрила.

заместителей σ в уравнении Гамметта с резонансным членом приведены выше (стр. 392) *.

Мартин и Гляйчер показали⁷⁶, что уравнение Гамметта применимо к константам скоростей присоединения CCl_3^\cdot к замещенным аллил- и 3-бутенилбензолам, причем константы пропорциональности ρ соответственно равны $-0,29$ и $-0,20$ (табл. 2). По мнению исследователей, эти значения ρ слишком велики и указывают на комплексование трихлорметильного радикала с ароматическими субстратами. Кадоган и Сэдлер⁷⁷ обнаружили, что константы скоростей присоединения радикалов CCl_3^\cdot и $\text{HOOSCH}_2\text{S}^\cdot$ к замещенным стильбенам коррелируются с константами заместителей σ^+ , однако для очень небольшого числа олефинов.

Еще в 1948 г. Уоллинг и сотр. нашли⁸, что уравнению Гамметта подчиняются константы скоростей присоединения полистирольного радикала к замещенным в кольце стиролам. Для расчета были использованы константы сополимеризации. Недавно была показана применимость уравнения Гамметта к константам скорости полимеризации замещенных стиролов⁷⁸. Корреляция реакционной способности этил-(α -замещенный бензил)-акрилатов в сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом дает криволинейный график уравнения Гамметта⁸². По мнению авторов, это объясняется вкладом резонансного эффекта заместителей.

Во всех рассмотренных примерах свободно-радикального замещения и присоединения заместители находились в молекулах субстратов. Изучение реакций замещенных арильных радикалов с незамещенными субстратами представляет значительные трудности. Впервые такая возможность применения уравнения Гамметта была показана¹⁷ на примере реакции замещения *p*-метил-, *p*-бром- и *p*-нитрофенильных радикалов с *p*-метокситолуолом ($\rho = +1$) и *p*-нитротолуолом ($\rho = +0,4$). Недавно Дикерману и сотр.⁷⁹ удалось показать, что уравнение Гамметта выполняется для реакций присоединения замещенных фенильных радикалов к стиролу, метилметакрилату, метилакрилату и акрилонитрилу. Аналогичным образом в работе Ямамото и Отсу⁷⁰ уравнение Гамметта применено к константам скоростей отрыва водорода от замещенных кумолов полистирольными радикалами, имеющими различные пара-заместители, а в работе Прокофьева и др.⁸³ — к константам скоростей реакций 2,6-дитрет.-бутил-4(4-Х-фенил)феноксидов с перекисью трет.-бутила.

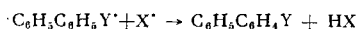
2. Уравнение Тафта

Уравнение Тафта, применяемое при исследовании реакций соединений алифатического ряда, формально записывается аналогично уравнению Гамметта:

$$\lg \frac{k_{\text{зам}}}{k_0} = \rho^* \sigma^* \quad (9)$$

Однако уравнение (9) принципиально отличается от уравнения Гамметта, так как константы σ^* характеризуют только полярный эффект заместителей².

* Последние работы увеличивают сомнения в справедливости определения резонансных констант в работе⁷¹. Так, по данным⁷³, уравнению Гамметта удовлетворяют константы скоростей присоединения фенильных радикалов как в пара-, так и мета-положения ($\rho = 0,0$). В то же время японские исследователи^{80, 81} нашли, что величина ρ уравнения Гамметта для присоединения $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$ в пара-положение зависит от метода генерирования фенильных радикалов. Этот эффект авторы объясняют зависимостью определяемых констант скоростей присоединения от скорости реакции:



где строение X зависит от метода получения фенильных радикалов.

До последнего времени уравнение Тафта крайне редко применяли при изучении свободно-радикальных реакций. В работе Тафта⁸⁴ имеется лишь один пример применения этого уравнения к свободно-радикальным реакциям, а именно к реакциям атома натрия с хлористыми алкилами⁸⁵. В 1962 г. нами было показано⁸⁶, что константы передачи цепи в теломеризации этилена с хлор- и хлорбромметанами, которые при длине цепи $n \geq 3$ представляют собой относительные константы скоростей отрыва атомов водорода и брома n -алкильными радикалами, и константы скоростей отрыва брома от хлорбромметанов метильными радикалами⁸⁷ с высокой степенью точности подчиняются уравнению (9). Следует отметить, что диапазон изменения констант скоростей был порядка 10^6 , а константа пропорциональности ρ^* независимо от природы функциональной группы равнялась $2,33 \pm 0,04$.

В дальнейшем мы определили константы передачи цепи для ряда других хлор- и хлорбромметанов и уточнили значения, найденные ранее⁸⁸⁻⁹⁰. Все вновь полученные данные удовлетворяли уравнению (9). Кроме того было показано, что экспериментальные значения констант передачи цепи в теломеризации этилена с хлороформом (с разрывом связи C—Cl), хлорбром- и дибромметаном (с разрывом связи C—H) достаточно хорошо соответствуют величинам, ожидаемым на основании уравнения Тафта.

В 1962 г. Пэтмор и Гриттер⁹⁷ применили уравнение (9) к константам скоростей отрыва водорода от производных циклогексана радикалом $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$. Однако в этом случае уравнение (9) выполнялось с большими погрешностями. В последующие годы данное уравнение было применено к ряду других реакций свободно-радикального замещения и присоединения (табл. 3).

Интересно, что в реакциях с замещенными адамантанами^{99, 100} индуктивный эффект заместителя, по-видимому, передается к реакционному центру через пространство, а не по системе углерод-углеродных связей. Авторы этих работ рассчитали относительные константы скоростей реакций с участием CCl_3^\cdot и Br^\cdot на основании модели эффекта поля Кирквуда — Вестхаймера¹⁰², предположив, что положительный заряд в переходном состоянии равен единице. Рассчитанные значения оказались на много больше наблюдаемых констант скоростей реакций, однако они хорошо коррелировались друг с другом, причем эти корреляции выполнялись, если истинная доля положительного заряда в переходном состоянии равна $0,12 \pm 0,03$ (в реакциях CCl_3^\cdot) и $0,17 \pm 0,03$ (в реакциях Br^\cdot). По последним данным этих же авторов⁴⁹ передача индуктивного эффекта через пространство играет важную роль в радикальном хлорировании замещенных *трет.*-бутилбензолов.

В общем случае константы скоростей свободно-радикальных реакций должны удовлетворять расширенному уравнению Тафта²:

$$\lg \frac{k_{\text{зам.}}}{k_0} = \rho^* \sigma^* + r^* \sigma^r + \delta E_s \quad (10)$$

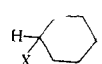
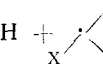
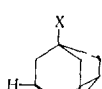
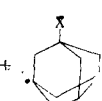
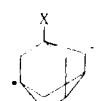
Здесь σ^r и E_s — константы заместителей, характеризующие резонансный и стерический эффекты заместителей, r^* и δ — соответствующие константы пропорциональности. Практическое значение имеют два частных случая уравнения (10):

$$\lg \frac{k_{\text{зам.}}}{k_0} = \rho^* \sigma^* + r^* \sigma^r \quad (11)$$

$$\lg \frac{k_{\text{зам.}}}{k_0} = \rho^* \sigma^* + \delta E_s \quad (12)$$

ТАБЛИЦА 3

Применение уравнения Тафта к реакциям свободных радикалов

Радикал	Субстраты	Продукты реакции	Температура, °C	ρ^*	Ссылки на литературу
$R(CH_2CH_2)_{\geq 3}^{\cdot}$	$H-CH_2Cl_{3-x}$	$R(CH_2CH_2)_{\geq 3}-H + \cdot CH_2Cl_{3-x}$	70—100	$2,33 \pm 0,03$	86
То же	$Br-CH_2Hal_{3-x}$	$R(CH_2CH_2)_{\geq 3}-Br + \cdot CH_2Hal_{3-x}$	100	$2,32 \pm 0,03$	88—90
CH_3^{\cdot}	$Br-CH_2Cl_{3-x}$	$CH_3Br + \cdot CH_2Cl_{3-x}$	65	$2,33 \pm 0,03$	86 ^a
e_{aq}^{\cdot}	$Hal-X$	$Hal^{\cdot} + X^{\cdot}$	20	В	91
Cl^{\cdot}	$H-CH_2X$	$HCl + \cdot CH_2X$	20	-1,25	92
То же	То же	То же	40	-0,85	92—94
» »	» »	» »	100	-1,00	95
» »	$H-CHClX$	$HCl + \cdot CHClX$	20	-0,83	92
» »	$H-CCl_2X$	$HCl + \cdot CCl_2X$	20	-0,49	92
$(CH_3)_3CO^{\cdot}$	$H-CH_2X$	$(CH_3)_3COH + \cdot CH_2X$	40	-0,69	96
То же		$(CH_3)_3COH + \cdot$ 	135	-0,43	97
$(C_2H_5)_3Si^{\cdot}$	$Cl-CCl_2X$	$(C_2H_5)_3SiCl + \cdot CCl_2X$	80	0,23	98
$C_6H_5(CH_3)_2Si^{\cdot}$	То же	$C_6H_5(CH_3)_2SiCl + \cdot CCl_2X$	80	0,26	98
CCl_3^{\cdot}		$CHCl_3 + \cdot$ 	40	$-0,40 \pm 0,04$ ($r=0,980$)	99
Br^{\cdot}	То же	$HBr + \cdot$ 	40	$-0,59 \pm 0,04$ ($r=0,992$)	100
CCl_3^{\cdot}	$CH_2=CHX$	$CCl_3CH_2\dot{C}HX$	69,5	$-0,42$ ($r=0,99$)	101
$-CH_2\dot{C}HC_6H_5$	$CH_2=CHCOOX$	$-CH_2CH(C_6H_5)CH_2\dot{C}HCOOX$	60	0,56	103
То же	$CH_2=C(CH_3)COOX$	$-CH_2CH(C_6H_5)CH_2\dot{C}(CH_3)COOX$	60	0,30	104
» »	$CH_2=CHCOSX$	$-CH_2CH(C_6H_5)CH_2\dot{C}HCOX$	60	0,28	105
$-CH_2\dot{C}(CH_3)COOX$	$CH_2=C(CH_3)COOX$	$-CH_2C(CH_3)(COOX)CH_2\dot{C}(CH_3)COOX$	30	$0,70 \pm 0,18$	106

^a Расчет по данным⁸⁷. ^b Гидратированный электрон. ^в Приведен график с очень большим разбросом экспериментальных точек.

Впервые для исследования радикальных реакций уравнение (11) было использовано при изучении распределения изомеров в продуктах жидкофазного хлорирования алифатических кислот, эфиров и нитрилов¹⁰⁷. Авторами были определены $\rho^* = -0,212$ и гиперконъюгационный параметр $h = 0,114$, $\left(h = \frac{r^* \cdot \sigma_{\text{CH}_3}^r}{3}\right)$. Однако, хотя эта корреляционная зависи-

мость выполняется с достаточной точностью, вызывает возражение метод расчета, так как авторы учитывали гиперконъюгацию с метильными заместителями, но пренебрегали резонансным эффектом групп COOH , COOCH_3 и CN . В 1965 г. мы применили уравнение (11) к константам скоростей реакций отрыва иода алкильными радикалами от иодистых алкилов^{108, 109}. Подробно использование двухпараметрового уравнения (11) для исследования радикальных реакций будет рассмотрено ниже.

Мартин и Гляйчер показали¹⁰¹, что уравнению Тафта в простейшей форме (9) подчиняются константы скоростей присоединения трихлорметильного радикала к замещенным олефинам. Аналогичные зависимости были найдены для констант скоростей присоединения полистирольного радикала к акрилатам¹⁰³, метакрилатам¹⁰⁴ и тиоакрилатам¹⁰⁵, а также полиметилметакрилатного радикала — к метакрилатам¹⁰⁶, причем заместители находились в спиртовой части молекулы мономера. Однако к константам скоростей реакций свободных радикалов с кремнийсодержащими олефинами общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHSiX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ уравнение (9) не применимо^{110, 111}, так как в этих реакциях наблюдаются значительные стерический и резонансный эффекты. Аналогичным образом скорости присоединения полистирольного радикала к α -замещенным метилакрилатам определяются в основном стерическим эффектом заместителей¹¹².

3. Уравнения Алфрея — Прайса и Бэмфорда

Уравнения Алфрея — Прайса¹¹³ и Бэмфорда^{114–116} предложены авторами для исследования реакционной способности в реакциях радикальной полимеризации и сополимеризации. Подробное рассмотрение этих достаточно специфических разделов химии радикалов выходит за рамки настоящей работы, к тому же опубликованы монографии по данным вопросам^{117–119}. Поэтому мы рассмотрим использование уравнений Алфрея — Прайса и Бэмфорда только для количественного описания реакционной способности малых радикалов в связи с недавними работами Фрейдлиной и Энглина^{120–123}.

Согласно Алфрею и Прайсу¹¹³, отношение констант скоростей реакций полимерного радикала $\text{M}_1\cdot$ с мономерами M_1 и M_2 в процессе сополимеризации может быть представлено в виде:

$$r = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1-e_2)} \quad (13)$$

Здесь Q_1 и Q_2 — общие характеристики реакционной способности M_1 и M_2 ; e_1 и e_2 — характеристики полярных свойств этих мономеров.

Энглин и Фрейдлина¹²⁰ предложили использовать модифицированное¹²⁴ применительно к константам передачи цепи уравнение (13) для изучения реакционной способности теломерных радикалов, образующихся в реакции теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом и хлороформом. Из схемы Алфрея — Прайса следует:

$$C_\infty = \frac{Q_T}{Q_M} e^{-e_M(e_T-e_M)}; \quad C_n = \frac{Q_T}{Q_M} e^{-e_n(e_T-e_M)} \quad (14)$$

где C_n и C_∞ — частные и общие константы передачи цепи телогена, Q_M и Q_T — характеристики реакционной способности мономера и телогена, e_T , e_M и e_n — полярные характеристики телогена, мономера и теломерного радикала с длиной цепи n . С помощью уравнений (14) авторы рассчитали параметры e_n для радикалов $CCl_3(CH_2CH_2)_n\cdot$, где $n=1-4$. Было обнаружено, что в то время как радикал $CCl_3CH_2CH_2\cdot$ является электрофилом ($e>0$), более высокомолекулярные радикалы приобретают нуклеофильные свойства.

В дальнейшем те же авторы¹²¹⁻¹²³ предложили использовать для изучения реакционной способности теломерных радикалов и телогенов уравнение Бэмфорда¹¹⁴⁻¹¹⁶:

$$\lg k_s = \lg k_{3T} + \alpha\sigma + \beta \quad (15)$$

где k_s — константа скорости реакции радикала с любым субстратом, k_{3T} — константа скорости этого же радикала с толуолом, σ — константа, характеризующая полярные свойства радикала, аналогичная σ Гамметта, α и β — константы, характеризующие молекулу субстрата.

Применительно к константам передачи цепи на основании уравнения (15) можно получить:

$$\lg C_n = \sigma_n(\alpha_T - \alpha_M) + \beta_T - \beta_M \quad (16)$$

С помощью данных уравнений были рассчитаны σ_n теломерных радикалов в теломеризации этилена, пропилена и хлористого винила с четыреххлористым углеродом и хлороформом. Найденные значения σ_n правильно отражали уменьшение электрофильных свойств радикалов как с ростом n , так и при переходе от хлористого винила к этилену и пропилену.

III. КОРРЕЛЯЦИИ С ПАРАМЕТРАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

В данной работе не рассматриваются расчеты констант скоростей свободно-радикальных реакций, а также параметров уравнения Аррениуса на основе методов квантовой химии. Однако кроме попыток непосредственного расчета этих кинетических параметров, в настоящее время широко развивается метод сопоставления констант скоростей и энергий активации реакций свободных радикалов с квантово-механическими характеристиками реакционной способности молекул и радикалов. Такие корреляции в принципе аналогичны зависимостям, основанным на использовании эмпирических параметров (например, констант заместителей Гамметта и Тафта), однако применение квантово-механических параметров может дать дополнительные преимущества при выяснении физического смысла реакционной способности.

Наибольшее распространение среди квантово-механических корреляций получило уравнение Поляни, связывающее энергию активации и тепловой эффект радикальных реакций¹²⁵:

$$\Delta E_{ак} = -\alpha \Delta H \quad (17)$$

Здесь $\Delta E_{ак}$ — разница энергий активации, а ΔH — разница тепловых эффектов одготипных реакций; α — коэффициент пропорциональности. Семенов указал¹²⁶, что в первом приближении данная зависимость выполняется для реакций замещения большинства свободных радикалов и может быть записана в виде:

$$E_{ак} = A - \alpha \Delta H \quad (18)$$

Как будет показано дальше (стр. 411), справедливость уравнения (18) обусловлена тем, что для многих радикалов структуры переходного со-

стояния однотипных реакций близки. Однако в общем случае коэффициент пропорциональности α зависит от реакционной способности свободного радикала. Квантово-механическая картина явления рассмотрена Багдасарьяном¹¹⁹, который нашел, что при изменении строения переходного состояния реакции от структуры, соответствующей реагентам, к структуре, соответствующей продуктам реакции, α изменяется от 0 до 1.

В литературе описано применение уравнений (17, 18) к реакциям отрыва водорода радикалами $\text{CH}_3\cdot$ ($\alpha=0,49$ ^{127, 128}), $\text{Br}\cdot$ ($\alpha=0,86$ ¹²⁹) $\text{NF}_2\cdot$ ($\alpha\cong 1$ ¹²⁸) и $\text{O}\cdot$ ($\alpha=0,36$ ¹³⁰). По расчетам Багдасарьяна для реакций $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CF}_3\cdot$ и $\text{D}\cdot$ α равно 0,38¹¹⁹. Во всех этих примерах рассматривались реакции радикалов только с алифатическими углеводородами, поскольку к реакциям соединений, имеющих кроме алкильных групп и другие заместители, уравнение Поляни — Семенова не применимо¹¹⁹. Однако уравнения (17, 18) могут быть использованы при исследовании реакций другого типа, например, реакций отрыва атомов галогенов от алкилгалогенидов радикалом $\cdot\text{SiCl}_3$ ¹³¹ или реакций трифторметильного радикала с галогенидами¹³².

Завитсас и Эренсон¹³³ определили отношение констант скоростей и разность энергий активации реакций алкильных и циклоалкильных радикалов с трихлорбромметаном и гипохлоритами $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{COCl}$, а затем по уравнению Поляни — параметр α . Они нашли, что для данных радикалов α связан с энергией стабилизации (E_s) зависимостью:

$$\alpha = 1,9 \cdot 10^{-3} \exp 0,28E_s \quad (19)$$

Однако вызывает сомнение экспериментальная методика авторов¹³³, так как по последним данным в реакциях гипохлоритов образуются значительные количества хлора^{29, 30}. Кроме того, на наш взгляд, зависимость между α и E должна быть линейной, а не экспоненциальной, физический смысл которой совершенно не ясен.

Уравнения (17, 18) могут быть применены и к реакциям присоединения свободных радикалов¹³⁴. Уоллинг использовал уравнение (17) для определения энергии стабилизации радикалов, образующихся в результате присоединения метильного радикала к винилацетату, винилэтиловому эфиру и метилметакрилату¹³⁵.

Многочисленные «индексы реакционной способности», предложенные для свободно-радикальных реакций, можно разделить на две группы: параметры, определяющие полярный (индуктивный) и резонансный эффекты реакции. В 1951 г. Эйринг и сотр.¹³⁶ предложили «полуклассический» подход к оценке индуктивного эффекта, основанный на расчетах суммарных зарядов ковалентно-связанных атомов, выполненных по методу МО¹³⁷. Было обнаружено, что свободные энергии реакций атома натрия с хлорметанами увеличиваются с возрастанием суммарного заряда на атоме хлора¹³⁸. Найденную зависимость можно объяснить передачей электрона от натрия к хлору в переходном состоянии реакции, при этом увеличение числа атомов хлора в молекуле приводит к уменьшению отрицательного заряда на атоме хлора, вступающем в реакцию, и, следовательно, к увеличению скорости реакции. Таким образом, атомы хлора в процессе реакции проявляют чисто индуктивное влияние. Интересно, что, если вводится поправка на различную поляризуемость связей $\text{C}-\text{NaI}$, то одна и та же корреляционная зависимость выполняется для всех исследованных галогенидов (а именно, для CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , CH_3Br и CH_3I).

Передача электрона в переходном состоянии реакций натрия с органическими галогенидами подтверждается найденной Вильсоном и Хершбахом зависимостью между коэффициентом захвата электрона и констан-

тами скоростей данных реакций¹³⁹. Правда, по мнению Поляни¹⁴⁰, более правильно для данных соединений искать корреляцию между энергиями активации и сродством к электрону. Однако обе зависимости свидетельствуют в пользу одного и того же механизма.

К рассмотренным выше работам близко примыкают исследования Шварца и сотр.^{141, 142}. Так, этими авторами была найдена обратная пропорциональная зависимость между логарифмом констант скоростей реакций присоединения трифторметильного радикала к метилзамещенным олефинам и потенциалами ионизации соответствующих олефинов¹⁴². Природа этой зависимости, по мнению авторов, определяется электронодонорными свойствами метильных заместителей. По данным работы¹⁴³, между логарифмом констант скоростей присоединения циклопропильного радикала к олефинам и потенциалам ионизации олефинов существует прямая пропорциональная зависимость, что говорит о нуклеофильном характере циклопропильного радикала.

В 1955 г. Коулсон указал¹⁴⁴ на существование линейной зависимости между логарифмом констант скоростей присоединения метильного радикала к ароматическим соединениям и индексом свободной валентности или энергией локализации этих соединений. В дальнейшем эта зависимость широко обсуждалась в литературе. Квантово-механический смысл таких корреляций подробно рассмотрен в монографиях^{119, 145}, а оригинальные работы Шварца и сотр. до 1958 г. обсуждены в обзоре авторов¹⁴⁶. Энергия локализации одного из электронов π -связи на реакционном центре уменьшается, если возможно сопряжение второго электрона с заместителями ненасыщенного соединения. Поэтому корреляция констант скоростей или энергий активации с энергией локализации говорит о наличии в рассматриваемых реакциях значительного резонансного эффекта.

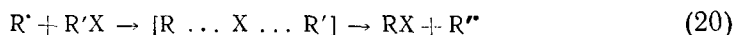
В последующих работах корреляции констант скоростей реакций и энергий активации с энергией локализации были найдены для реакций трифторметильного радикала и трихлорметильного радикала с ароматическими соединениями^{147, 148}, атома водорода с олефинами¹⁴⁹ и углеводородами¹⁵⁰ и этильного радикала с олефинами¹⁵¹. Членов и Базилевский¹⁵² исследовали связь между константами скоростей реакций метильного, трифторметильного и трихлорметильного радикалов с ароматическими соединениями и энергией стабилизации, которая определяется как разность π -энергий делокализованного переходного состояния и реагентов. По мнению этих авторов, при наличии большого полярного эффекта реакции корреляция с энергией стабилизации выполняется лучше, чем с энергией локализации. Унрю и Гляйчер получили¹⁵³ хорошую корреляционную зависимость (коэффициент корреляции 0,977) между константами скоростей реакций отрыва водорода от метилзамещенных ароматических соединений трихлорметильным радикалом и разностью между энергиями π -связей образующегося радикала и реагента, вычисленной по методу ССП ЛКАО МО.

IV. АДДИТИВНЫЕ ЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ И КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Определенное развитие в настоящее время получили эмпирические методы расчета констант скоростей и особенно энергий активации свободно-радикальных реакций на основе аддитивных схем. В этих исследованиях энергии активации или логарифмы констант скоростей реакций рассматривают как эмпирические функции ряда параметров, характеризующих субстрат и радикал. При всей близости к корреляционным урав-

нениям типа Гамметта — Тафта эти методы имеют существенное отличие, так как параметры, входящие в аддитивную схему, определяются не эффектами реакций (полярным, резонансным или стерическим), а выбранными определенным образом составляющими энергии активированного комплекса. Предложено рассматривать энергии активации радикальных реакций как функции энергий диссоциации «активированных» разрываемой и образующейся связей (т. е. связей в активированном комплексе¹⁵⁴), в виде суммы энергетических членов, характеризующих попарные взаимодействия атомов в активированном комплексе¹⁵⁷, а также как функции энергий диссоциации реальных разрываемой и образующейся связей¹⁵⁶.

Данные методы подробно изложены в обзорных работах авторов^{154–156} и потому здесь не рассматриваются. Однако нам хочется отметить следующее. Существование найденных авторами эмпирических закономерностей не вызывает сомнения, но значительно более сложным является вопрос об области применения этих зависимостей. Так например, в¹⁵⁴ для любых свободно-радикальных реакций замещения



автор предполагает, что энергия диссоциации $X \dots R'$ в активированном комплексе не зависит от строения атакующего радикала R' . Но это предположение противоречит постулату Хэммонда¹⁰, согласно которому структура активированного комплекса (переходного состояния), а, следовательно, и энергия диссоциации связи $X \dots R'$, меняется от структуры, близкой к реагентам, для очень активных радикалов R к структуре, близкой к продуктам реакции, для малоактивных R .

Автор¹⁵⁴ справедливо указывает, что полученные в работе зависимости энергии активации от энергии диссоциации связей в активированном комплексе аналогичны уравнению Поляни — Семенова. Следовательно, области применения этих уравнений должны совпадать. Однако уравнение Поляни — Семенова применимо только к реакциям радикалов с алифатическими углеводородами, протекающим с образованием структурно-одинаковых активированных комплексов¹¹⁹.

V. РАЗДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРНОГО И РЕЗОНАНСНОГО ЭФФЕКТОВ В РЕАКЦИЯХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

В настоящем разделе описывается методика использования двухпараметрового уравнения Тафта

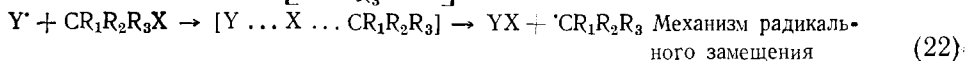
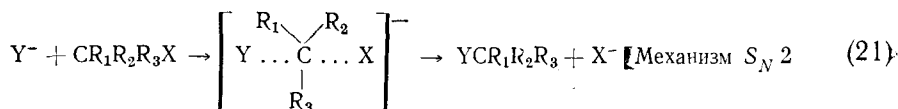
$$\lg \frac{k_{\text{зам.}}}{k_0} = \rho^* \sigma^* + r^* \sigma^r \quad (11)$$

для исследования реакций свободных радикалов с соединениями, заместители которых обладают как полярным, так и резонансным эффектом. Естественно, что уравнение (11) справедливо только в том случае, если можно пренебречь стерическим эффектом заместителей.

Как известно, в отличие от реакций замещения, переходное состояние которых содержит формально пятивалентный атом углерода (например, S_N2) в реакциях свободно-радикального замещения образуется стерический эффект.

* Недавно^{157, 158} был предложен новый метод расчета энергий активации свободно-радикальных реакций, основанный на представлении потенциальной энергии реагирующей системы с помощью кривых Морзе.

чески мало затрудненное переходное состояние:



Поэтому во многих случаях справедливость пренебрежения стерическим эффектом не вызывает сомнения. Однако при наличии нескольких заместителей часто необходимо учитывать особый вид стерического эффекта — пространственное выключение резонанса в переходном состоянии реакции. В дальнейших расчетах используются, как правило, константы скоростей монозамещенных соединений. (Исключение составляют метильные и галоидные заместители.)

Из литературы нам были известны только полярные константы уравнения Тафта σ^* ². Поэтому один из рядов свободно-радикального замещения, а именно, реакции первичных алкильных радикалов в жидкой фазе, был использован для вычисления резонансных констант заместителей σ^r по уравнению (11). Как уже указывалось (стр. 395), константы передачи цепи $C_{\geq 3}$ в теломеризации этилена с галоидметанами подчиняются уравнению Тафта в простейшей форме (9), причем константа пропорциональности ρ^* в первом приближении равна 2,33, независимо от природы отрываемого атома (H, Cl или Br). На основании этого для определения σ^r использовались константы передачи цепи $C_{\geq 3}$ монозамещенных производных метана, заместители которых обладали как полярным, так и резонансным эффектом. Было сделано предположение, что для данных реакций $\rho^* = r^* = 2,33$. Это предположение, несомненно, является произвольным, но оно представляется нам наиболее разумным, так как сводит значения σ^* и σ^r в единую шкалу. В то же время следует учитывать, что любое изменение r^* приведет к изменению абсолютных величин σ^r , но оставит неизменной их относительную шкалу. Таким образом:

$$\sigma^r = \frac{1}{2,33} \lg \frac{C_{\text{зам.}}}{C_0} - \sigma^* \quad (23)$$

В уравнение (23) были подставлены найденные нами константы передачи цепи $C_{\geq 3}$ для теломеризации этилена с иодистыми метилом, этилом и изопропилом^{108, 109}, 1,1-дихлорэтаном⁸⁹, бромуксусной кислотой¹⁵⁹, толуолом, ацетоном, уксусной кислотой и ацетонитрилом¹⁶⁰ (при 100°), а также константы передачи цепи для полимеризации этилена с метиловым спиртом и пропиленом (при 130° и 1350 атм), полученные Мортимером¹⁶¹. (Хотя последние данные определены при более высокой температуре, эффекты повышения температуры и давления должны в значительной степени взаимно компенсироваться.)

Результаты расчетов приведены в табл. 4. Величина $\sigma_{\text{CH}_3\text{COOH}}^r$ взята как среднее из значений, вычисленных на основании констант передачи цепи уксусной и бромуксусной кислоты. Резонансные константы алкильных заместителей вычислены по константам передачи цепи иодистых алкилов. $\sigma_{\text{CH}_2\text{CH}_3}^r$, найденная по константе передачи цепи 1,1-дихлорэтана $C_3 = 0,178$, практически равна величине, вычисленной по $C_3^{\text{C}_2\text{H}_5-\text{I}}$.

Можно предположить, что резонансные эффекты заместителей молекулы субстрата, реагирующей со свободным радикалом, определяются, главным образом, делокализацией неспаренного электрона на этих заместителях в переходном состоянии реакции. Подобные представления не

ТАБЛИЦА 4

Резонансные константы заместителей (σ^r) и спиновые плотности в образующихся свободных радикалах (p_R)

R—X	$C_{\geq 3}$ (100°)	σ^{*2}	σ^r	p_R
CH ₃ —I	4,5 ¹⁰⁹	0	0	1,000
CH ₃ CH ₂ —I	14,8 ¹⁰⁹	—0,10	0,32	0,919 ¹⁶⁷
(CH ₃) ₂ CH—I	48,3 ¹⁰⁹	—0,20	0,64	0,844 ¹⁶⁷
CH ₃ —H	1,5·10 ^{—6} а ⁸⁶	0	0	1,000
HOOCCH ₂ —H	0,0037 ¹⁶⁰	1,05	0,40	0,923 ¹⁶⁸
CH ₃ —Br	0,0025 а ¹⁵⁹	0	0	1,000
HOOCCH ₂ —Br	3,7 ¹⁵⁹	1,05	0,31	0,923 ¹⁶⁸
NCCH ₂ —H	0,0283 ¹⁶⁰	1,3	0,54	0,852 ¹⁶⁹
C ₆ H ₅ CH ₂ —H	0,0254 ¹⁶⁰	0,215	1,605	0,621 ^B
CH ₃ COCH ₂ —H	0,0290 ¹⁶⁰	1,12 ^B	0,72 ^B	0,830 ^{170, 171}
CH ₂ =CHCH ₂ —H	0,015 ^{6 161}	0,1	1,62	0,604 ¹⁷²
HOCH ₂ —H	0,0021 ^{6 161}	0,555	0,795	0,840 ¹⁶⁹
CH ₃ OCH ₂ —H		0,520	0,97 ^B	0,770 ¹⁷³
C ₆ H ₅ OCH ₂ —H		0,85	0,66 ^Г	0,848 ^B
CH ₃ CO—H		1,65	1,15 ^Г	0,728 ^B

а Расчетная величина. б Константы передачи цепи в полимеризации этилена при 130° и 1350 атм.

в Найдено с помощью уравнения (25). г Найдено на основании констант скоростей реакции метильного радикала (табл. 5) по уравнению (11).

являются принципиально новыми. Взаимодействие неспаренного электрона с заместителями в свободных радикалах продемонстрировано в ряде работ. Так, например, показано, что энергия стабилизации бензильных радикалов возрастает при введении алкильных заместителей¹⁶². Гилберт и Крайлик¹⁶³ рассчитали распределение плотности неспаренного электрона в замещенных феноксирадикалах. Они нашли, что делокализация неспаренного электрона увеличивается при введении в пара-положение радикала заместителей CH₂COOC₂H₅; C(CH₃)₃ и CH₃CO.

Далее, распределение плотности неспаренного электрона существенным образом влияет на реакционную способность свободного радикала. Так, скорость взаимодействия метильного радикала с орто-положением, пара-положением и атомом кислорода феноксильного радикала определяется распределением спиновой плотности в последнем радикале¹⁶⁴. Аналогичным образом обнаружена зависимость между распределением плотности неспаренного электрона в феноксильных и ароксильных радикалах и энергиями активации реакций этих радикалов с перекисью трет-бутила^{165, 166}.

Делокализация неспаренного электрона на заместителях молекулы субстрата в переходном состоянии радикальной реакции может быть сопоставлена с распределением спиновой плотности в образующемся свободном радикале. Сходные идеи были развиты Диксоном¹⁷⁴. Однако, по его мнению, прямое сопоставление распределения спиновой плотности в радикалах с реакционной способностью реагирующих молекул невозможно, так как, в отличие от молекул, радикалы имеют плоскую структуру. Поэтому в качестве параметров, определяющих делокализацию спина электрона в переходном состоянии реакции, Диксон выбрал константы спин-спиновой взаимодействия вицинальных протонов. Тем не менее, в переходном состоянии реакций радикального замещения с участием монозамещенных соединений вряд ли имеются какие-либо пространствен-

ные ограничения делокализации неспаренного электрона на заместителе. Поэтому, на наш взгляд, резонансный эффект заместителей может быть непосредственно связан со спиновой плотностью в радикалах, вычисленной на основании спектров ЭПР.

В настоящей работе использованы значения спиновой плотности, найденные по наиболее точному варианту уравнения Мак-Коннела для констант сверхтонкой структуры (СТС) протонов метильной группы радикалов $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{NH}$ ^{167, 169}:

$$p_R = \frac{a^{\text{CH}_3}}{29,3 (1 - 0,081)} \quad (24)$$

Здесь p_R — спиновая плотность на α -атоме углерода радикала $\text{XCH}_2\dot{\text{C}}$, a^{CH_3} — константа СТС свободно вращающейся метильной группы радикала $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{NH}$, множитель $(1 - 0,081)$ учитывает делокализацию неспаренного электрона на CH_3 -группе ¹⁶⁷. (Традиционное обозначение спиновой плотности ρ изменено на p_R , чтобы избежать путаницы с константами пропорциональности ρ и ρ^* уравнений Гамметта — Тафта). Значения p_R приведены в табл. 4.

Мы искали зависимость между резонансными константами заместителей σ^r , вычисленными по уравнению Тафта (11), и спиновой плотностью на этих заместителях в образующихся свободных радикалах в виде уравнения ^{175—177}:

$$\sigma^r = b(1 - p_R) \quad (25)$$

Уравнение (25) было решено для σ^r и p_R радикалов $\text{CH}_3\dot{\text{C}}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{C}}$, $\text{HOOCCH}_2\dot{\text{C}}$, $\text{NCCCH}_2\dot{\text{C}}$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\dot{\text{C}}$, $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}$. С помощью метода наименьших квадратов найдено:

$$\sigma^r = (4,23 \pm 0,48)(1 - p_R), \text{ коэффициент корреляции } 0,988. \quad (26)$$

Полученная зависимость может быть использована для нахождения новых значений σ^r и p_R , а также производных от них величин. Таким образом были определены $\sigma_{\text{CH}_2\text{COCCH}_3}^r = 0,72$, $\sigma_{\text{CH}_2\text{OCH}_3}^r = 0,97$ и $p_{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 0,621$. Поскольку константа передачи цепи для теломеризации этилена с ацетоном известна ($C_{\text{CH}_3\text{COCCH}_3}^{\text{CH}_3} = 0,0290$, табл. 4), то $\sigma_{\text{CH}_2\text{COCCH}_3}^r$ можно было найти тем же способом, что и остальные резонансные константы заместителей, а именно, по уравнению (11) и известной полярной константе $\sigma_{\text{CH}_2\text{COCCH}_3}^* = 0,60^2$. Однако этот метод расчета приводит к аномально высокому значению $\sigma_{\text{CH}_2\text{COCCH}_3}^r = 1,24$. Поэтому применительно к свободно-радикальным процессам нам представляется более правильным изменить $\sigma_{\text{CH}_2\text{COCCH}_3}^*$. Подставляя в (11) $\sigma_{\text{CH}_2\text{COCCH}_3}^r = 0,72$, имеем $\sigma_{\text{CH}_2\text{COCCH}_3}^* = 1,12$. Как будет показано дальше, новое значение $\sigma_{\text{CH}_2\text{COCCH}_3}^*$ может быть с успехом применено при исследовании других свободно-радикальных реакций.

Распределение спиновой плотности в бензильном радикале неоднократно определялось теоретически, однако величина $p_{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5}$ в значительной степени зависит от метода расчета (см., например, ¹⁷⁸). Подставляя в уравнение Мак-Коннела (24) найденное по уравнению (26) значение $p_{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 0,621$, можно найти a^{CH_3} для спектра ЭПР радикала $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{NHCH}_3$: $a^{\text{CH}_3} = 29,3 (1 - 0,081) p_{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 16,8 \text{ гаусс}$. Интересно, что в недавно опубликованной работе ¹⁷⁹ радикалу $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{NHCH}_3$ приписывают константы СТС $a^{\text{H}} = a^{\text{CH}_3} = 16,5 \text{ гаусс}$.

Уравнение Тафта с полярным и резонансным членами (11) может быть использовано для изучения реакционной способности монозамещенных метана в реакциях с другими свободными радикалами. Все доступные из литературы данные представлены в табл. 5 и 6. Рассматривались реакции только тех радикалов, для которых число известных кон-

ТАБЛИЦА 5

Применение уравнения Тафта (11) к константам скоростей реакций свободных радикалов с соединениями R—H

R—H	Константы скоростей реакций в газовой (г. ф.) и жидкой (ж. ф.) фазах							
	$X(CH_2CH_2)_n^*$ $C^a \geq 3$ ж. ф. 100°	CH_3^* $k \cdot 10^{-6}$, г. ф. 100° $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$	$CH_3(CH_2)_2\dot{C}H(CH_2)_3CH_3$ $C^a \geq 3$ ж. ф. 100°	CF_3^* $k \cdot 10^{-6}$, г. ф. 100° $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$	$C_6H_5^*$ $\frac{k}{k_{CCl_4}}$ ж. ф. 60°	$HO^* \cdot 6$ $k \cdot 10^{-11}$ ж. ф. $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек$ 20°	I^* $k \cdot 10^{-4}$ г. ф. $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$ 247°	$X(CH_2CH)_n^*$ $\begin{array}{c} \\ OSOCH_3 \\ C^a \cdot 10^4 \\ ж. ф. 60° \end{array}$
CH ₃ —H	в	0,0019 ¹⁸⁰	3,9 · 10 ⁻⁶ з. и	0,36 ^г 198—200	0,005 ^{з, и}	0,07 ^{з. и}	0,0025 ²¹⁷	л
ClCH ₂ —H				0,83 ²⁰⁰	0,07 ¹⁴			
Cl ₂ CH—H			0,25 ¹⁹⁶	5,54 ²⁰¹	0,48 ¹⁴			4 ²²¹
Cl ₃ C—H			9,6 ¹⁹⁶	17,7 ^г 199, 201	3,2 ¹⁴	0,074 ²¹¹		140 ^{221—223}
BrCH ₂ —H				0,70 ²⁰⁰				
HOCH ₂ —H		0,23 ^г 181, 1. 2		18,6 ^{202, 203}	0,13 ¹⁴	5,36 ^г 212—215		6 ²²¹
HOOCCH ₂ —H		0,15 ^д 183			0,086 ¹⁴	0,166 ^{212, 215}	0,40 ²¹⁸	10 ²²¹
NCCCH ₂ —H		0,90 ¹⁸⁴						10 ²²¹
CH ₃ COCH ₂ —H		0,65 ^г 180, 185 ^е , 187	0,125 ¹⁹⁷	5,47 ²⁰⁴	0,17 ¹⁴	0,64 ^г 211, 212, 215		19 ^г 222, 224
CH ₃ OCH ₂ —H		0,62 ^{г. ж} 182, 185, 189		52,5 ²⁰⁵	0,28 ¹⁴		5,8 ²¹⁸	
CH ₃ CO—H		33,4 ^ж 190		243 ²⁰⁶	2,4 ²⁰⁸		520 ²¹⁸	420 ^г 221, 223—225
C ₆ H ₅ OCH ₂ —H		0,35 ^ж 191	0,14 ¹⁹⁷		0,07 ²⁰³	5,13 ^к		10 ¹⁹⁶
CH ₂ =CHCH ₂ —H		1,33 ^г 185, 192 ^г					56 ²¹⁹	
C ₆ H ₅ CH ₂ —H		1,16 ^г 185, 188, 193—195	1,24 ¹⁹⁷	135 ²⁰⁷	0,33 ^г 17, 210		25 ²²⁰	25 ^г 221, 222, 224, 226
ρ^*	2,33	1,51 ± 0,14	2,70 ± 0,53	0,56 ± 0,14	1,11 ± 0,07	0,01 ± 0,20	1,67 ± 0,32	1,02 ± 0,16
r^*	2,33	1,51 ± 0,14	2,22 ± 0,26	1,55 ± 0,05	0,90 ± 0,13	1,62 ± 0,34	3,13 ± 0,24	1,21 ± 0,12
r			0,962	0,994	0,936	0,959	0,952	0,968

а Константы передачи цепи. б Для расчета выбраны константы скоростей реакции HO· при pH 7, так как в щелочных растворах гидроксильные радикалы превращаются в O·²³¹.в Значения этих констант передачи цепи использованы для расчета σ^г (см. табл. 4). г Среднее значение. д Реакция с CH₃COOCD₃. е В работе¹⁸⁵ все константы скоростей реакций пересчитаны нами на основе известного значения константы скорости рекомбинации метильных радикалов 2,3 · 10¹³ см³ · моль⁻¹ · сек⁻¹ 188. ж Данные константы скоростей реакций метильных радикалов использованы для расчета соответствующих σ^г. з Рассчитано по уравнению Тафта (11). и В качестве стандартного соединения выбран хлорэтанол.к Найдено из $k_{CH_3CHO}/k_{CH_3OH} = 2,25^{216}$ и $k_{CH_3OH} = 5,36 \cdot 10^{11}$ см³ · моль⁻¹ · сек⁻¹. л В качестве стандартного соединения в уравнении (11) выбран толуол.

стант скоростей было более четырех. При обработке данных с помощью метода наименьших квадратов это приводило, как минимум, к четырем расчетным уравнениям. Поскольку константы передачи цепи для полимерных радикалов определены в большинстве случаев с меньшей точностью, в расчеты были включены только константы передачи цепи, найденные в полимеризации наиболее хорошо изученного винилацетата. Как видно из таблиц, три корреляции получены для 5 значений констант скоростей реакций (радикалы $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $\text{HO}\cdot$, $\text{Na}\cdot$), одна — для шести значений ($\text{I}\cdot$), одна — для восьми значений ($\text{CH}_3\cdot$), одна — для девяти значений (поливинилацетатный радикал) и две — для десяти примеров ($\text{CF}_3\cdot$ и $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$).

При рассмотрении констант скоростей реакций метильных радикалов в газовой фазе были использованы все данные, за исключением работ, результаты которых были поставлены под сомнение. Так например, в корреляцию не включены данные Рааля и Стиси для реакций $\text{CH}_3\cdot$ с галоидметанами вследствие образования в этих реакциях галоидводорода²²⁷⁻²²⁹. Как видно из табл. 5, константы скоростей реакций метильных радикалов удовлетворяют уравнению (11) в частном случае $\rho^* = r^* = 1,51 \pm 0,14$. Этого и следовало ожидать, так как для реакций алкильных радикалов в жидкой фазе константа r^* была выбрана равной ρ^* . Расчет по уравнению (11) с $\rho^* \neq r^*$ подтвердил, что величины ρ^* и r^* для реакций метильных радикалов не могут различаться более, чем на 0,17 единицы ρ^* . С помощью полученной корреляционной зависимости по известным константам скоростей реакций метильного радикала с анизолом¹⁹¹ и ацетальдегидом¹⁹⁰ были найдены $\sigma_{\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5}^r = 0,66$ и $\sigma_{\text{COSH}_3}^r = 1,15$, а также $\rho_{\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5} = 0,848^*$ и $\rho_{\text{COSH}_3} = 0,728$. Эти резонансные константы были использованы при построении корреляционных зависимостей для других свободных радикалов.

Корреляционные зависимости, соответствующие реакциям других свободных радикалов, были построены аналогичным образом. Константа скорости реакции фенильного радикала с ацетонитрилом¹⁴ резко выпадала из корреляции и потому в расчетах не учитывалась. Скорее всего, это является следствием экспериментальных ошибок, возможных при выбранной методике определения k ¹⁷. При исследовании реакций гидроксильного радикала в водных растворах в расчет не принимались константы скорости реакций с метаном и ацетонитрилом²¹⁴, которые определялись при pH 9, т. е. при условиях, когда кроме гидроксильных радикалов присутствуют анион-радикалы $\text{O}^{\cdot -}$ ²³¹.

ТАБЛИЦА 6

Применение уравнения Тафта (11) к константам скоростей реакций атомов натрия с соединениями $\text{R}-\text{Cl}$

Кон. Тафта скорости реакции	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$	CH_3CCl_3	CCl_4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	ρ^*	r^*	r
$k \cdot 10^{-11}$ ²³² , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ 247°, г. ф.	2,76	42,3	393	2260	27,3	1,234 $\pm 0,007$	0,760 $\pm 0,016$	0,9996

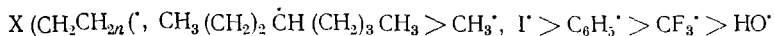
Как видно из табл. 5 и 6, полученные в данной работе корреляционные зависимости выполняются в основном с точностью 10—25% по ρ^* и 10—15% по r^* . Исключение составляет значение ρ^* в реакциях трифторметильного радикала, которое лежит в интервале $-0,20, - +0,20$. Эти

* Недавно Хадсон и Рут на основании спектров ЭПР нашли²³⁰ по уравнению (24) $\rho_{\text{CH}_2\text{CCH}_3} = 0,831$.

ошибки, в общем, довольно велики, однако все коэффициенты корреляции, кроме одного значения 0,936 для реакций фенильного радикала, выше 0,950, а в двух случаях — выше 0,990, т. е. корреляции следует считать вполне удовлетворительными*.

Необходимо отметить, что при расчетах использовались данные различных авторов, полученные с неодинаковой точностью. К тому же точность определения констант скоростей свободно-радикальных реакций реально редко превышает 50%. Далее, число доступных примеров было крайне ограничено, что не позволяло нам в необходимом количестве отбрасывать мало надежные данные. Это и является причиной сравнительно высоких корреляционных погрешностей. Можно надеяться, что увеличение точности и количества экспериментальных данных приведет к увеличению точности корреляций.

Для однотипных реакций можно обнаружить качественную зависимость ρ^* от электроотрицательности свободных радикалов (если пренебречь различием в температуре и среде проведения реакций), причем ρ^* уменьшается в ряду:



В этом ряду электроотрицательность радикалов возрастает слева направо. Величина r^* в принципе не должна зависеть от полярных свойств радикалов, а должна определяться структурой переходного состояния реакции. К зависимости r^* от структуры переходного состояния мы вернемся несколько позднее.

Все вышеприведенные расчеты выполнялись без учета статистического фактора. Как известно, в соответствии с «интуитивными» представлениями статистический фактор равен числу равновероятных центров атаки реагента (например, свободного радикала) на молекулу субстрата. Бенсон попытался вывести понятие статистического фактора на основе теории абсолютных скоростей реакций²³⁴. Он указал, что отождествление «интуитивного» статистического фактора и множителя, включающего в себя числа симметрии в теоретическом уравнении константы скорости, в общем случае не очевидно. В ряде работ на примере реакций с участием атома водорода^{235, 236} было показано, что реальный статистический фактор, вычисленный из отношения предэкспонентов констант скоростей реакций, не совпадает с множителем, найденным на основе «интуитивных» представлений. Следует отметить, что односторонний учет статистического фактора вызывает возражение и с общей точки зрения, так как, если быть последовательными, то необходимо учитывать и другие «нехимические» вклады в константу скорости, обусловленные, например, моментами инерции²³⁶.

Тем не менее, все найденные корреляционные зависимости, а также некоторые литературные данные⁹⁸ были пересчитаны с учетом статисти-

* Из сопоставления констант скоростей хлорирования хлоралканов и хлорсиланов Мигита и сотр.²³³ сделали вывод о том, что резонансный эффект атомов хлора, расположенных в α -положении к реакционному центру, больше, чем гиперконъюгационный эффект связей C—H и C—C. Мы обнаружили, что найденные этими авторами константы скоростей хлорирования хлоралканов и нитрилов^{92–94, 233} (за исключением соединений, содержащих атомы хлора в α -положении к реакционному центру) подчиняются двухпараметровому уравнению Тафта (11) с $\rho^* = -3,54 \pm 0,28$ и $r^* = 1,27 \pm 0,40$ (для 40°). Если подставить в это уравнение константы скоростей хлорирования хлоралканов с атомами хлора в α -положении, то ускоряющее влияние хлора в качестве α -заместителя соответствует $\sigma_{CH_2Cl}^+ = 1,5$ и $\sigma_{CH_2Cl}^- = 3,2$. (Напомним, что σ^+ такого классического резонансного заместителя, как $-CH_2CH=CH_2$ равна 1,62 (табл. 4). Поэтому, на наш взгляд, эффект атомов хлора в качестве α -заместителей на скорости хлорирования хлоралканов объясняется не резонансным влиянием хлора, а какими-то другими причинами, например, изменением гибридизации атома углерода.

ческого фактора. Оказалось, что его введение практически (в пределах полученных погрешностей) не изменяет результатов расчетов. Четыре корреляции выполнялись лучше без учета статистического фактора, четыре — с его учетом и одна — с одинаковой точностью. Однако различие в качестве корреляций было незначительным.

Стерическое выключение резонанса

Как уже было отмечено (стр. 402), наличие в молекуле субстрата нескольких резонансных заместителей может привести к пространственному нарушению сопряжения неспаренного электрона с заместителями в переходном состоянии реакции. Стерическое выключение резонанса наблюдалось в ряде случаев, например, при исследовании реакций присоединения метильного радикала к ненасыщенным и ароматическим соединениям¹⁴⁶.

При определении резонансных констант этильной и изопропильной групп на основании констант передачи цепи в теломеризации этилена с иодистыми алкилами мы обнаружили (табл. 4), что резонансный эффект двух метильных групп равен удвоенному эффекту одной метильной группы ($\sigma'_{\text{CH}(\text{CH}_3)_2} = 0,64$, $\sigma'_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 0,32$). Этот факт был подтвержден определением констант передачи цепи в теломеризации этилена с бромистыми этилом и изопропилом, а также использованием найденных σ' в корреляционных уравнениях. Следовательно, при введении второй метильной группы в молекулу субстрата стерического выключения резонанса в реакциях радикального замещения не происходит.

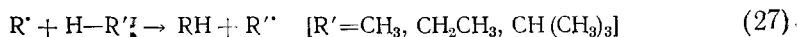
Однако изучение с помощью конкурентного метода реакционной способности соединений $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{ClCH}_2\text{COOH} - \text{CH}(\text{COOH})_2$ и $\text{BrCH}_2\text{COOH} - \text{BrClCHCOOC}_2\text{H}_5 - \text{BrCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ показало, что введение хлора или второго карбоксила в молекулы уксусной или бромуксусной кислоты увеличивает константы передачи цепи соответственно в 35—25 и 14—4 раза^{159, 177}. Применяя уравнение Тафта, легко показать, что реакционная способность данных соединений соответствует суммарному эффекту группы CHClCOOR ($R = \text{H}$ или C_2H_5) с $\Sigma\sigma^* = 1,86 - 2,10$ и группы $\text{CH}(\text{COOR})_2$ с $\Sigma\sigma^* = 1,64 - 2,06$. (Как и для других реакций *n*-алкильных радикалов константа пропорциональности ρ^* выбрана равной 2,33.) Хотя полярные константы σ^* этих групп неизвестны, зная $\sigma_{\text{CH}_2\text{OON}}^* = 1,05$ ² и учитывая «эффект насыщения» при суммировании индуктивных констант (так, например, $\sigma_{\text{CH}_2\text{Cl}}^* = 1,05$, $\sigma_{\text{CHCl}_2}^* = 1,94$, $\sigma_{\text{CCl}_3}^* = 2,65$) легко установить, что наблюдаемые суммарные эффекты групп CHClCOOR и $\text{CH}(\text{COOR})_2$ объясняются практически исключительно полярным влиянием. Таким образом, в рассматриваемых примерах происходит почти полное выключение резонанса.

VI. СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

При использовании двухпараметрового уравнения Тафта (11) для исследования реакций алкильных радикалов с бромистыми и иодистыми алкилами^{109, 159}, а также атомов натрия с хлористыми алкилами (табл. 6) наряду с другими заместителями рассматривались и метильные группы. При этом было обнаружено, что эффект метильных групп, так же как и других заместителей, может быть разложен на полярную и резонансную составляющие. Однако в общем случае влияние алкильных групп в свободно-радикальных реакциях не может быть описано на основе только этих двух эффектов.

Отклонения от уравнения (11) в случае метильных заместителей выявляются при рассмотрении реакций свободных радикалов с алифатически-

ми углеводородами. Следовало бы ожидать, что влияние метильных групп на скорости реакций отрыва водорода радикалами от метана, этана и пропана будет аддитивным, как это наблюдается, например, в реакциях радикалов с метил-, этил- и изопропилгалогенидами, протекающими с разрывом связей $C-H$ ^{109, 159}. Но, как видно из табл. 7, увеличение скорости реакции при переходе от метана к этану для всех радикалов значительно больше, чем при переходе от этана к пропану. Таким образом, к данным реакциям нельзя применять уравнение Тафта (11), так как величины ρ^* и r^* в реакциях



будут зависеть от R' .

Мы обнаружили ²³⁷, что существует прямая пропорциональная зависимость между $\lg \frac{k_{C_2H_6}}{k_{CH_4}}$ (см. табл. 7) и энергией диссоциации образующейся связи $R-H$ в реакциях (27). С помощью метода наименьших квадратов найдено:

$$\lg \frac{k_{C_2H_6}}{k_{CH_4}} = -(0,048 \pm 0,005) D(R-H) + (6,62 \pm 0,50), \quad r = 0,913 \quad (28)$$

Как уже указывалось (стр. 399), коэффициент пропорциональности уравнения Поляни (17) α зависит от структуры переходного состояния реакции. Если отношение предэкспонентов, соответствующих реакциям с этаном и метаном, в первом приближении не зависит от природы атакующего свободного радикала, то из уравнения (17) нетрудно получить зависимость α от $D(R-H)$. Действительно, ограничиваясь рассмотрением только реакций с метаном и этаном, имеем:

$$\alpha = \frac{E_{ак}^{CH_4} - E_{ак}^{C_2H_6}}{D(CH_3-H) - D(C_2H_5-H)} \quad (29)$$

$$\alpha = \frac{2,3RT}{6000} \lg \frac{k_{C_2H_6}}{k_{CH_4}} - \frac{2,3RT}{6000} \lg \frac{A_{C_2H_6}}{A_{CH_4}} \quad (30)$$

$D(CH_3-H) = 104$ ккал/моль, $D(C_2H_5-H) = 98$ ккал/моль ²¹⁰. При $\lg \frac{A_{C_2H_6}}{A_{CH_4}} = \text{Const} \approx 0$ и $T = 373^\circ \text{K}$ из уравнений (28) и (30):

$$\alpha = \frac{2,3RT}{6000} [-(0,048 \pm 0,005) D(R-H) + (6,62 \pm 0,50)] =$$

$$= -(0,014 \pm 0,001) D(R-H) + (1,89 \pm 0,14) \quad (31)$$

Для проверки сделанных предположений величина α была подсчитана непосредственно по формуле (29) на основании известных из литературы энергий активации реакций радикалов F^\cdot , Cl^\cdot , Br^\cdot , I^\cdot , ROO^\cdot , CD_3^\cdot , CF_3^\cdot , O^\cdot , H^\cdot , HO^\cdot . (Энергии активации, как правило, определены с меньшей точностью, чем константы скоростей реакций. Поэтому точки, резко выпадающие из общей корреляционной зависимости соответствующие радикалам $C_2F_5^\cdot$, $n-C_3F_7^\cdot$, CN^\cdot , при расчете не учитывались). Найдено:

$$\alpha = -0,015 D(R-H) + 2,03$$

Как видно, совпадение с уравнением (31) очень хорошее. Вычисленные по уравнению (31) $\alpha_{CH_3} = 0,44$ и $\alpha_{Br} = 0,66$ можно сопоставить с величинами, найденными Тротман — Диккенсоном (0,49 ¹²⁷ и 0,86 ¹²⁹).

ТАБЛИЦА 7

Кинетические параметры реакций свободных радикалов R[•] с метаном, этаном и пропаном и энергии диссоциации связей D(R—H)

Радикал R [•]	k_{CH_4}	$k_{C_2H_6}$	$k_{C_3H_8}$	$\lg \frac{k_{C_2H_6}}{k_{CH_4}}$	$\frac{E_{CH_4} - ^a}{-E_{C_2H_6}}$, ккал/моль	α	D (R--H), ккал/моль
	см ³ · моль ⁻¹ · сек ⁻¹						
CH ₃ [•]	1,9 · 10 ³ 180	7,0 · 10 ⁴ 6, в 238, 239	8,0 · 10 ⁵ 241	1,57	3,15	0,44	104 242
CF ₃ [•]	3,6 · 10 ⁵ 6 198—200	17,6 · 10 ⁶ 6 198, 243	7,6 · 10 ⁷ 211	1,69	2,0	0,40	106,3 244
C ₂ F ₅ [•]	2,7 · 10 ⁵ 245	12,2 · 10 ⁶ 245		1,655	1,9?	0,45	103 244
n-C ₃ F ₇ [•]	2,7 · 10 ⁵ 246	7,3 · 10 ⁶ 246		1,43	0,3?	0,45	103 244
H [•]	1,38 · 10 ⁷ 247	40,5 · 10 ⁷ 248	2,1 · 10 ⁹ 235	1,47	2,6	0,43	104,2 249
HO [•]	5,9 · 10 ¹⁰ 250	10 · 10 ¹¹ 250		1,23	1,4	0,22	119,2 249
ROO [•]	3,16 251	646 251	3,7 · 10 ⁴ 251	2,31	4,0	0,63	90,0 252
O [•]	8,51 · 10 ⁷ 253	4,85 · 10 ⁹ 253		1,755	3,1	0,46	102,3 249
F [•]	1,9 · 10 ¹³ 254	3,3 · 10 ¹³ 254	1,1 · 10 ¹³ 254	0,24	0,93	0,0	135,5 249
Cl [•]	4,0 · 10 ¹¹ 6 255, 256	24 · 10 ¹² 6 255, 256	29 · 10 ⁶ 255, 256	1,78	2,9	0,45	103,1 249
Br [•]	1,4 · 10 ³ 6 257—259	1,2 · 10 ⁶ 6 258, 260	5,8 · 10 ⁷ 258	2,92	5,1	0,66	87,6 249
I [•]	6,3 · 10 ⁻⁶ 217	7,9 · 10 ⁻³ 261	0,43 262	3,11	6,2	0,89	71,3 249
CN	1	7,1 ^г 263	7,0 ^г 263	0,85	3,7?	0,34	111 249

^а Разность энергий активации; ссылки на литературу приведены в предыдущих столбцах таблицы. ^б Среднее значение. ^в При расчете $k_{C_2H_6}$ использовано исправленное значение константы скорости реакции метильного радикала с дэйтэроацетоном ²⁴⁰. ^г Относительные значения констант скоростей; константа скорости реакции метана принята за единицу.

Уравнение (31) является количественным выражением постулата Хэммонда¹⁰, поскольку α изменяется от 0 до 1 при переходе от начального к конечному состоянию¹¹⁹. Действительно, в соответствии с этим постулатом для наиболее активного радикала F^\cdot переходное состояние не отличимо от начального ($\alpha=0$), тогда как для I^\cdot $\alpha=0,89$, т. е. переходное состояние практически полностью (на 89%) соответствует продуктам реакции. Отсюда следует, что уравнения (28) и (31) справедливы только для изученного интервала значений $D(R-H)$, поскольку этот интервал соответствует изменению переходного состояния от структуры реагентов до структуры продуктов реакции. В частности при $D(R-H)=0$, $\lg \frac{k_{C_2H_6}}{k_{CH_4}} \neq 6,62$, как по уравнению (28).

Для реакций CH_3^\cdot , CF_3^\cdot , Cl^\cdot , $C_2F_5^\cdot$, $n-C_3F_7^\cdot$, H^\cdot и O^\cdot переходное состояние, как и следовало ожидать, «симметрично» ($\sim 50\%$ начального или конечного состояния), так как энергии диссоциации разрывающейся и образующейся связей в реакциях с метаном для них примерно равны. Литературные данные по структуре переходного состояния в реакциях метильного радикала с углеводородами совпадают с полученными результатами ($\sim 50\%$ начального состояния¹⁸⁵), однако для переходного состояния в реакциях хлора ранее предполагали²⁶⁴ 10% конечного состояния вместо $\sim 50\%$, найденных в данной работе. Эти данные были получены из сопоставления разностей энергий активации отрыва атомом хлора первичного и третичного атомов водорода в триптоне и энергией диссоциации этих связей.

Однако абсолютные константы скоростей реакций хлора с этаном, пропаном и изобутаном примерно равны $(2-3) \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 100° ^{255, 256}. Поэтому малая разность энергий активации этих реакций объясняется тем, что реакции идут практически при каждом столкновении реагентов (верхний предел константы скорости бимолекулярной реакции по теории столкновений равен $\sim 10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$), и изменение структуры молекулы алкана практически не влияет на скорость реакции. Как уже указывалось, при переходе от метана к этану скорость реакций атома хлора возрастает в 60 раз (при 100°), а разность энергий активации равна 2,9 ккал/моль, т. е. скорости реакций резко изменяются в зависимости от строения алканов. Поэтому использование этих данных для расчета структуры переходного состояния представляется наиболее правильным.

Интересно, что для значительного числа радикалов переходное состояние имеет одинаковую структуру ($\sim 50\%$ начального состояния). Именно поэтому во многих случаях справедливо уравнение Поляни — Семенова.

Из изложенного видно, что увеличение константы скорости реакции свободных радикалов при переходе от метана к этану определяется в первую очередь уменьшением энергии диссоциации разрываемых связей на 6 ккал/моль. Энергии диссоциации связей, по-видимому, являются определяющим фактором и для скоростей реакций других алканов со свободными радикалами, причем для каждого радикала всем этим реакциям соответствует одинаковая структура переходного состояния, так как для них справедливо уравнение (17). Возможно, что для радикальных реакций соединений, имеющих сильные полярные и резонансные заместители (например, для реакций хлороформа, толуола и т. п.) структура переходного состояния отлична от однотипных реакций алканов. Действительно, точки, соответствующие реакциям метильного радикала с толуолом и пропиленом, резко выпадают из графика уравнения (17)¹¹⁹.

Уравнения (28) и (30) могут быть использованы как для расчета соответствующих кинетических параметров свободно-радикальных реакций, так и для предсказания величины энергии диссоциации $D(R-H)$ и па-

параметра α . Так, например, Притчард и Перона недавно определили²⁶⁵ константы скоростей реакций (27) с участием радикала CHF_2 . По их данным, при $100^\circ \lg \frac{k_{\text{C}_2\text{H}_5}}{k_{\text{CH}_3}} = 2,02$. С помощью уравнений (28) и (31) находим: $D(\text{CHF}_2-\text{H}) = 95,9 \text{ ккал/моль}$, $\alpha = 0,55$. Экспериментальное значение $D(\text{CHF}_2-\text{H}) = 97,4 \text{ ккал/моль}$ ²⁶⁵.

Как уже указывалось (стр. 407), от структуры переходного состояния и, следовательно, параметра α должна зависеть величина константы пропорциональности r^* уравнения (11). К сожалению, значения r^* , приведенные в табл. 5, найдены при различных температурах, что затрудняет их сравнение. Однако вряд ли можно сомневаться, что r^* растет с увеличением α . (Например, $r^*_{\text{I}^\cdot} > r^*_{\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n} > r^*_{\text{CH}_3} = r^*_{\text{CF}_3}$; соответствующие значения α из уравнения (31) : 0,86, 0,52, 0,44, 0,40.)

ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Hammett, Chem. Revs., **17**, 125 (1935).
2. Р. У. Тафт, в сб. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ. М., 562 (1960).
3. H. C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1913 (1957).
4. E. C. Kooyman, R. Helden, A. F. Bickel, Koninkl. Ned. Acad. Wetenschappen Proc., **B56**, 75 (1953).
5. R. Helden, E. C. Kooyman, Rec. trav. chim., **73**, 269 (1954).
6. C. Walling, B. Miller, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4181 (1957).
7. G. A. Russell, Там же, **78**, 1047 (1956).
8. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, там же, **70**, 1537 (1948).
9. G. A. Russell, J. Org. Chem., **23**, 1407 (1958).
10. G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., **77**, 334 (1955).
11. E. Kalatzis, G. H. Williams, J. Chem. Soc., **B**, 1966, 1112.
12. W. A. Pryor, U. Tonellato, D. L. Fuller, S. Jumonville, J. Org. Chem., **34**, 2018 (1969).
13. E. S. Huyser, J. Am. Chem. Soc., **82**, 391 (1960).
14. R. F. Bridger, G. A. Russell, Там же, **85**, 3754 (1963).
15. Э. А. Тросман, X. С. Багдасарьян, ЖФХ, **38**, 2698 (1964).
16. R. W. Taft, J. Phys. Chem., **64**, 1805 (1960).
17. W. A. Pryor, J. T. Echols, K. Smith, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1189 (1966).
18. E. I. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Koehl, Там же, **91**, 138 (1969).
19. G. A. Russell, R. C. Williamson, Там же, **86**, 2357 (1964).
20. J. Hradil, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Comm., **33**, 2029 (1968).
21. K. H. Lee, Tetrahedron, **25**, 4357 (1969).
22. C. Walling, A. L. Rieger, D. D. Tanner, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3122 (1963).
23. C. Walling, A. L. Rieger, Там же, **85**, 3135 (1963).
24. R. E. Pearson, J. C. Martin, Там же, **85**, 3142 (1963).
25. C. Walling, B. B. Jacknow, Там же, **82**, 6108 (1960).
26. R. D. Gilliom, B. F. Word, Там же, **87**, 3944 (1965).
27. B. R. Kennedy, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., **44**, 2381 (1966).
28. R. D. Gilliom, J. R. Howley, Там же, **46**, 2752 (1968).
29. H. Sakurai, A. Hosomi, J. Am. Chem. Soc., **89**, 458 (1967).
30. C. Walling, J. A. McGuinness, Там же, **91**, 2053 (1969).
31. C. Walling, M. J. Gibian, Там же, **87**, 3361 (1965).
32. В. Д. Походенко, В. А. Бидзиня, ТЭХ, **2**, 691 (1966).
33. R. S. Neale, E. Gross, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6579 (1967).
34. E. P. Chang, R. L. Huang, K. H. Lee, J. Chem. Soc., **B**, 1969, 878.
35. R. L. Huang, K. H. Lee, там же, **C**, 1966, 935.
36. G. J. Gleicher, J. Org. Chem., **33**, 332 (1968).
37. J. A. Howard, K. U. Ingold, M. Symonds, Canad. J. Chem., **46**, 1017 (1968).
38. W. D. Totherow, G. J. Gleicher, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7150 (1969).
39. M. M. Martin, G. J. Gleicher, J. Org. Chem., **28**, 3266 (1963).
40. T. P. Low, K. H. Lee, J. Chem. Soc., **1970**, 535.
41. S. S. Friedrich, L. J. Andrews, R. M. Keefer, J. Org. Chem., **35**, 944 (1970).
42. S. S. Friedrich, E. C. Friedrich, L. J. Andrews, R. M. Keefer, там же, **34**, 900 (1969).
43. R. L. Huang, K. H. Lee, J. Chem. Soc., **1964**, 5963.
44. R. L. Huang, K. H. Lee, M. S. Malhotra, Там же, **1964**, 5947.
45. R. L. Huang, H. H. Lee, S. H. Ong, Там же, **1962**, 3336.

46. K. H. Lee, *Tetrahedron*, **24**, 4793 (1968).
47. K. H. Lee, там же, **26**, 1503 (1970).
48. K. H. Lee, там же, **26**, 2041 (1970).
49. L. Harvey, G. J. Gleicher, W. D. Tothorow, Там же, **25**, 5019 (1969).
50. H. Sakurai, A. Hasomi, M. Kumara, *J. Org. Chem.*, **35**, 993 (1970).
51. K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2816 (1963).
52. M. A. Roope, L. R. Manohay, *J. Org. Chem.*, **32**, 1 (1967).
53. J. C. McGowan, T. Powell, R. Raw, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3103.
54. J. C. Hogg, D. H. Lohmann, K. E. Russell, *Canad. J. Chem.*, **39**, 1588 (1961).
55. J. A. Howard, K. U. Ingold, Там же, **41**, 1744 (1963).
56. M. Simonyi, F. Tudos, *J. Pospisil Europ. Pol. J.*, **3**, 101 (1967).
57. J. A. Howard, K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **43**, 2724 (1965).
58. Y. Schaafsma, A. F. Bickel, E. C. Kooyman, *Rec. trav. chim.*, **76**, 180 (1957).
59. S. C. Barton, R. A. Bird, K. E. Russell, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2737 (1963).
60. M. Simonyi, F. Tudos, *Prepr. papers Intern. symp. macromol. chem. Budapest*, **3**, 119 (1969).
61. W. C. Danen, D. G. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5924 (1969).
62. A. Orochov, M. Asscher, *J. Chem. Soc.*, **B**, **1969**, 255.
63. T. Yamamoto, T. Otsu, *J. Polymer Sci.*, **B-4**, 1039 (1966).
64. T. Yamamoto, T. Otsu, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **70**, 2403 (1967).
65. T. Yamamoto, T. Otsu, *Chem. a. Ind.*, **1967**, 787.
66. T. Yamamoto, T. Otsu, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **6**, 49 (1968).
67. T. Yamamoto, S. Nakamura, M. Hasegawa, T. Otsu, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **72**, 727 (1969).
68. T. Yamamoto, M. Hasegawa, T. Otsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2788 (1968).
69. T. Yamamoto, M. Hasegawa, T. Otsu, Там же, **42**, 1364 (1969).
70. T. Yamamoto, T. Otsu, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **7**, 1279 (1969).
71. R. Ito, T. Migita, N. Morikawa, O. Simamura, *Tetrahedron*, **21**, 955 (1965).
72. M. E. Kurz, M. Pellegrini, *J. Org. Chem.*, **35**, 990 (1970).
73. G. Martell, P. Spagnolo, M. Tiecco, *J. Chem. Soc.*, **B**, **1970**, 1413.
74. P. Kovacic, C. G. Reid, M. E. Kurz, *J. Org. Chem.*, **34**, 3302 (1969).
75. J. R. Shelton, C. W. Uzelmeier, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5222 (1966).
76. M. R. Martin, G. J. Gleicher, Там же, **86**, 233 (1964).
77. J. G. Cadogan, I. H. Sadler, *J. Chem. Soc. B*, **1966**, 1191.
78. M. Imoto, K. Kinoshita, N. Nishigaki, *Makromol. Chem.*, **86**, 217 (1965).
79. S. C. Dickerman, D. J. DeSouza, M. Fryd, I. S. Megna, M. M. Skoultchi, *J. Org. Chem.*, **34**, 714 (1969).
80. M. Kobayashi, H. Minato, N. Watanabe, N. Kobori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 258 (1970).
81. M. Kobayashi, H. Minato, N. Kobori, E. Yamada, Там же, **43**, 1131 (1970).
82. B. Yamada, T. Hayashi, T. Otsu, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **71**, 2045 (1968).
83. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 558.
84. R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4231 (1953).
85. H. V. Hartel, N. Meer, M. Polanyi, *Ztschr. Phys. Chem.*, **B19**, 139 (1932).
86. И. Б. Афанасьев, А. А. Беэр, *Нефтехимия*, **2**, 611 (1962).
87. F. W. Evans, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1905 (1961).
88. И. Б. Афанасьев, Т. Н. Еремина, Е. Д. Сафроненко, *ЖОрХ*, **1**, 844 (1965).
89. И. Б. Афанасьев, Т. Н. Еремина, С. А. Енговатова, Н. П. Леонова, Там же, **3**, 237 (1967).
90. И. Б. Афанасьев, Е. Д. Сафроненко, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **14**, 462 (1969).
91. M. Anbar, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **69**, 271 (1965).
92. T. Migita, M. Kosugi, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 920 (1967).
93. M. Kosugi, K. Takeuchi, T. Migita, Там же, **42**, 3242 (1969).
94. M. Kosugi, K. Takeuchi, T. Migita, Там же, **42**, 3354 (1969).
95. W. Mack, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 4993.
96. M. Kosugi, K. Takeuchi, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1535 (1970).
97. E. L. Patmore, R. J. Gitter, *J. Org. Chem.*, **27**, 4196 (1962).
98. Y. Nagai, K. Yamazaki, I. Shiojima, N. Kobori, M. Hayashi, *J. Organometal. Chem.*, **9**, P21 (1967).
99. P. H. Owens, G. J. Gleicher, L. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4122 (1968).

100. G. J. Gleicher, J. L. Jackson, P. H. Owens, J. D. Unruh, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 833.
101. M. M. Martin, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 242 (1964).
102. J. G. Kirkwood, F. H. Westheimer, *J. Chem. Phys.*, **6**, 503 (1938).
103. T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2257 (1966).
104. T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 113 (1965).
105. T. Otsu, K. Tsuda, T. Fukumizu, *Makromol. Chem.*, **119**, 140 (1968).
106. K. Yokota, M. Kani, Y. Ishii, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **6**, 1325 (1968).
107. J. Wantier, A. Bruylant, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **72**, 222 (1963).
108. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафроненко, И. Б. Афанасьев, *Высокомолекулярное соединение*, **7**, 823 (1965).
109. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафроненко, И. Б. Афанасьев, *Там же*, **8**, 282 (1966).
110. G. A. Gornowicz, J. W. Ryan, J. L. Speier, *J. Org. Chem.*, **33**, 2918 (1968).
111. H. Sakurai, A. Hosomi, M. Kumada, *Там же*, **34**, 1764 (1969).
112. K. Chikanishi, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **73**, 231 (1964).
113. T. Alfrey, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **2**, 101 (1947).
114. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 418 (1959).
115. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, *J. Polymer Sci.*, **53**, 149 (1961).
116. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 530 (1963).
117. Ч. Уоллинг, *Свободные радикалы в растворе*, ИЛ, М., 1960.
118. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Онъон, *Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений*, ИЛ, М., 1961.
119. Х. С. Багдасарьян, *Теория радикальной полимеризации*, «Наука», М., 1966.
120. Б. А. Энглин, Р. Х. Фрейдлина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 2097.
121. Б. А. Энглин, Б. Н. Осипов, Р. Х. Фрейдлина, *Там же*, **1967**, 2223.
122. Б. А. Энглин, Т. А. Онищенко, Р. Х. Фрейдлина, *Там же*, **1968**, 2489.
123. Б. А. Энглин, Б. Н. Осипов, *Там же*, **1968**, 2712.
124. N. Fuhrman, R. V. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3281 (1954).
125. M. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11 (1938).
126. Н. Н. Семенов, *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*, Изд. АН СССР, М., 1958.
127. A. F. Trotman-Dickenson, *Chem. a. Ind.*, **1965**, 379.
128. J. A. Kerr, D. Timlin, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 1241.
129. A. F. Trotman-Dickenson, *Adv. Free Radical Chem.*, **1**, 1 (1965).
130. J. T. Herron, R. E. Huie, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3327 (1969).
131. J. A. Kerr, B. J. A. Smith, A. F. Trotman-Dickenson, J. C. Young, *J. Chem. Soc., A*, **1968**, 510.
132. N. L. Arthur, P. Gray, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 434 (1969).
133. A. A. Zavitsas, S. Ehrenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2841 (1965).
134. M. G. Evans, J. Gergely, E. C. Seaman, *J. Polymer Sci.*, **3**, 866 (1948).
135. C. Walling, *J. Phys. Chem.*, **64**, 166 (1966).
136. R. P. Smith, T. Ree, J. L. Magee, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2263 (1951).
137. R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, **46**, 497 (1949).
138. R. P. Smith, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 229 (1952).
139. K. R. Wilson, D. R. Herschbach, *Nature*, **208**, 182 (1965).
140. J. C. Polanyi, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 421 (1967).
141. J. Whittemore, A. P. Stefani, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3799 (1962).
142. A. P. Stefani, L. Herk, M. Szwarc, *Там же*, **83**, 4732 (1961).
143. A. P. Stefani, L.—Y. Y. Chuang, H. E. Todd, *Там же*, **42**, 4168 (1970).
144. C. A. Coulson, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1435.
145. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, *Квантовая органическая химия*, «Мир», М., 1967.
146. М. Шварц, Д. Бинк, в сб. *Теоретическая органическая химия*, ИЛ, М., 1963, стр. 327.
147. A. P. Stefani, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3661 (1962).
148. E. C. Kooyman, *Tetrahedron*, **19**, Suppl. 2, 415 (1963).
149. K. R. Jennings, R. J. Cvetanovic, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1233 (1961).
150. K. Yang, *J. Phys. Chem.*, **67**, 562 (1963).
151. J. E. Bloor, A. C. R. Brown, D. G. L. James, *Там же*, **70**, 2191 (1966).
152. И. Е. Членов, М. В. Базилевский, *Ж. структ. химии*, **8**, 993 (1967).
153. J. D. Unruh, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6211 (1969).
154. Ф. Б. Моин, *Усп. химии*, **36**, 1223 (1967).
155. Ю. Г. Папулов, *ЖОХ*, **37**, 1191 (1967).
156. З. Г. Сабо, в сб. *Химическая кинетика и цепные реакции*, «Наука», М., 1966, стр. 46.

157. T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue, F. S. Dyachkovski, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 1812 (1969).
158. T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue, Там же, **42**, 2422 (1969).
159. Е. Д. Сафроненко, И. Б. Афанасьев, *ЖОрХ*, **4**, 2086 (1968).
160. Е. Д. Сафроненко, И. Б. Афанасьев, Там же, **6**, 209 (1970).
161. G. A. Mortimer, *J. Polymer Sci., A1*, **4**, 881 (1966).
162. J. E. Hodgkins, E. D. Megarity, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5322 (1965).
163. L. Gilbert, R. Kreilick, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3376 (1968).
164. M. F. R. Mulcahy, D. J. Williams, *Nature*, **199**, 761 (1963).
165. А. И. Прокофьев, Г. И. Никифоров, С. П. Солодовников, В. В. Ершов, *ТЭХ*, **3**, 821 (1967).
166. С. П. Солодовников, А. И. Прокофьев, *ДАН*, **180**, 158 (1968).
167. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963).
168. P. Smith, J. T. Pearson, P. B. Wood, T. C. Smith, Там же, **43**, 1535 (1965).
169. H. Fischer, *Naturforsch.*, **19a**, 866 (1964).
170. O. H. Griffith, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2644 (1963).
171. G. A. Russell, J. Lokensgard, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5059 (1967).
172. J. Bolton, *Radical Ions*, ed. E. T. Kaiser, L. Kevan, N. Y., 1968, 1.
173. O. H. Griffith, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2651 (1963).
174. W. T. Dixon, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 2531.
175. И. Б. Афанасьев, *ДАН*, **187**, 1287 (1969).
176. I. B. Afanasev, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 1853.
177. И. Б. Афанасьев, Е. Д. Сафроненко, *ЖОрХ*, **7**, 453 (1971).
178. A. Carrington, J. C. P. Smith, *Mol. Phys.*, **9**, 137 (1965).
179. J. Lin, K. Tsuji, F. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2896 (1968).
180. F. S. Dainton, K. J. Ivin, F. Wilkinson, Там же, **55**, 929 (1959).
181. T. W. Shannon, A. G. Harrison, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2455 (1963).
182. P. Gray, A. A. Herod, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2723 (1968).
183. M. H. J. Wijnen, *J. Chem. Phys.*, **28**, 939 (1958).
184. M. H. J. Wijnen, Там же, **22**, 1074 (1954).
185. A. F. Trotman-Dickenson, *Quart. Rev.*, **7**, 198 (1953).
186. A. Shepp, *J. Chem. Phys.*, **24**, 939 (1956).
187. J. C. J. Thynne, P. Gray, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2403 (1962).
188. R. E. Rebbert, E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1723 (1953).
189. L. F. Loucks, *Canad. J. Chem.*, **45**, 2775 (1967).
190. J. A. Kerr, J. G. Calvert, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1022 (1965).
191. M. F. R. Mulcahy, B. G. Tucker, D. J. Williams, J. R. Wilmschurst, *Austral. J. Chem.*, **20**, 1155 (1967).
192. R. J. Cvetanovic, R. S. Irwin, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1694 (1967).
193. J. B. Burley, R. E. Rebbert, Там же, **67**, 168 (1963).
194. M. F. R. Mulcahy, D. J. Williams, J. R. Wilmschurst, *Austral. J. Chem.*, **17**, 1329 (1964).
195. M. Cher, C. S. Hollingsworth, F. Silicio, *J. Phys. Chem.*, **70**, 877 (1966).
196. И. Б. Афанасьев, И. В. Мамонтова, Г. И. Самохвалов, *ЖОрХ*, **7**, 457 (1971).
197. И. Б. Афанасьев, И. В. Мамонтова, *ЖОрХ*, **7**, 0000 (1971).
198. P. B. Ayscough, J. C. Polanyi, E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chem.*, **33**, 743 (1955).
199. H. Carmichael, H. S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1975 (1964).
200. W. G. Alcock, E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 244 (1965).
201. W. G. Alcock, E. Whittle, Там же, **62**, 134 (1966).
202. T. S. Carlton, J. R. Steeper, R. L. Christensen, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3222 (1966).
203. E. R. Morris, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 414 (1968).
204. G. O. Pritchard, J. R. Decay, *Canad. J. Chem.*, **38**, 182 (1960).
205. N. L. Arthur, P. Gray, A. A. Herod, Там же, **47**, 1347 (1969).
206. R. E. Dodd, J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1465.
207. J. L. Holmes, K. O. Kutschke, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 333, 1962.
208. М. В. Базилевский, Н. И. Пискун, *ЖФХ*, **39**, 951 (1965).
209. М. В. Базилевский, Х. С. Багдасарьян, *Кинетика и катализ*, **5**, 215 (1964).
210. М. В. Базилевский, Н. И. Пискун, *ЖФХ*, **39**, 762 (1965).
211. B. Chutny, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 358 (1966).
212. J. K. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 702 (1965).
213. G. E. Adams, J. W. Boag, J. Currant, B. D. Michael, *Pulse Radiolysis*, Ed. J. H. Baxendale, и др., Acad. Press, London, N. Y., 1965, стр. 131. G. Scholes, P. Shaw, R. L. Wilson, M. Ebert, там же, стр. 131.
214. M. Anbar, D. Meyerstein, P. Neta, *J. Chem. Soc.*, **B**, **1966**, 742.
215. G. Scholes, R. L. Willson, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2983 (1967).
216. J. H. Merz, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1949**, S 15.

217. D. M. Golden, R. Walsh, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4053 (1965).
218. D. M. Golden, S. W. Benson, *Chem. Rev.*, **69**, 125 (1969).
219. D. M. Golden, A. S. Rodgers, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3196 (1966).
220. R. Walsh, D. M. Golden, S. W. Benson, Там же, **88**, 650 (1966).
221. J. T. Clarke, R. O. Howard, W. H. Stockmayer, *Makromol. Chem.*, **44—46**, 427 (1961).
222. S. R. Palit, S. K. Das, *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 82 (1954).
223. R. D. Spencer, M. B. Fulton, B. H. Beggs, *Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem. Preprint*, **1**, 126 (1960).
224. A. Vansheidt, G. Hardy, *Acta Chim. Acad. Scient. Hung.*, **20**, 261, 381 (1959).
225. M. Matsumoto, J. Ukida, G. Takayama, T. Eguchi, K. Mukumoto, K. Imai, Y. Kazusa, M. Maeda, *Makromol. Chem.*, **32**, 13 (1959).
226. S. F. Thompson, W. S. Port, L. P. Witnauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2552 (1959).
227. F. A. Raal, E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, **20**, 578 (1952).
228. S. H. Ridge, E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chem.*, **33**, 396 (1955).
229. R. O. King, E. S. Swinboure, *J. Phys. Chem.*, **71**, 237 (1967).
230. A. Hudson, K. O. J. Root, *J. Chem. Soc.*, **B**, 1970, 656.
231. G. Hughes, H. A. Makada, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 3276 (1968).
232. B. G. Gowenlock, K. E. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5068.
233. Y. Nagai, M. Kosugi, K. Takeuchi, T. Migita, *Tetrahedron*, **26**, 3791 (1970).
234. S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5151 (1958).
235. H. A. Kazmi, D. J. LeRoy, *Canad. J. Chem.*, **42**, 1145 (1964); D. M. Bishop, K. J. Laidler, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1688 (1965).
236. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», М., 1964, стр. 488.
237. И. Б. Афанасьев, Кинетика и катализ, **12**, № 2 (1971).
238. M. H. J. Wijnen, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1357 (1955).
239. J. R. Nesby, A. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4719 (1955).
240. P. Gray, A. A. Herod, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1568 (1968).
241. W. M. Jackson, J. R. McNesby, B. B. Barwent, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1610 (1962).
242. J. A. Kerr, *Chem. Rev.*, **66**, 465 (1966).
243. P. B. Ayscough, E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chem.*, **34**, 103 (1956).
244. J. W. Coomber, E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2656 (1967).
245. G. O. Pritchard, J. R. Dacey, W. C. Kent, C. R. Simonds, *Canad. J. Chem.*, **44**, 171 (1966).
246. G. Giacometti, E. W. R. Steacie, Там же, **36**, 1493 (1958).
247. R. W. Walker, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1968, 2391.
248. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, ДАН, **184**, 625 (1969).
249. В. И. Веденеев и др., Спр. Энергия разрыва химических связей, Изд. АН СССР, М., 1962.
250. D. G. Horne, R. G. W. Norrish, *Nature*, **1967**, 1373.
251. S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 972 (1965).
252. J. Hecklen, *Adv. Chem. Ser.*, **76**, 23 (1968).
253. A. A. Westenberg, N. de Haas, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2512 (1969).
254. G. C. Fettis, J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1064.
255. J. H. Knox, R. L. Nelson, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 937 (1959).
256. R. Eckling, P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens, L. Meyers, S. Smoes, *Ber.*, **93**, 3014 (1960).
257. G. B. Kistiakowsky, E. R. Van Arsdalen, *J. Chem. Phys.*, **12**, 469 (1944).
258. G. C. Fettis, J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4177.
259. A. M. Tarr, J. W. Coomber, E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1182 (1965).
260. J. W. Coomber, E. Whittle, Там же, **62**, 1553 (1966).
261. B. B. Hartley, S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, **39**, 132 (1963).
262. P. S. Nandia, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2773 (1964).
263. C. A. Goy, D. H. Shaw, H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1504 (1965).
264. G. A. Russell, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4031 (1955).
265. G. O. Pritchard, M. J. Perona, *Int. J. Chem. Kin.*, **1**, 509 (1969).