

УДК 541.515;541.49

**ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
ИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ***Г. Б. Сергеев и И. А. Леенсон*

В обзоре обобщаются результаты работ по различным областям химии, которые объединяет проблема участия молекулярных донорно-акцепторных комплексов в получении свободных радикалов. Основное внимание уделено жидкофазным реакциям. Отдельная глава посвящена реакциям полимеризации, идущим с участием молекулярных комплексов.

Библиография — 200 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1566
II. Механизмы образования свободных радикалов из молекулярных комплексов	1567
III. Радикальные реакции в растворе с участием молекулярных комплексов	1574
IV. Радикальная полимеризация с участием комплексов	1582

I. ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое значение проблемы образования свободных радикалов при взаимодействии валентно-насыщенных молекул в свое время подчеркивал Семенов¹, однако накопленный по этому вопросу экспериментальный материал пока очень ограничен². Лучше изучены процессы, в которых появлению радикалов предшествует предварительное донорно-акцепторное взаимодействие молекул, приводящее к возникновению комплексов различных типов.

Значение молекулярных комплексов в химии огромно. За 20 лет, прошедших с разработки Малликеном основ современной теории донорно-акцепторного взаимодействия в комплексах, достигнуты большие успехи в области выяснения строения комплексов, их геометрии, термодинамических и спектральных характеристик. Эти вопросы подробно рассмотрены в монографиях^{3, 4}. В то же время работ по изучению участия комплексов в химических реакциях опубликовано относительно немного.

Обзоры, затрагивающие вопрос о получении из комплексов свободных радикалов, охватывают литературу до 1963—1964 гг.⁵⁻⁷. В настоящей работе основное внимание уделено анализу различных механизмов образования свободных радикалов и возможным объяснениям подобных процессов с энергетической точки зрения. Использованы в основном литературные данные за 1965—1970 гг. В обзоре не рассматриваются комплексы, образованные солями металлов, а также стабильными свободными радикалами. Эти вопросы подробно освещены в литературе⁸⁻¹¹. Однако мы рассмотрели некоторые работы, в которых зарегистрированы свободные радикалы, а существование комплекса можно предположить на основании свойств реагентов.

II. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

1. Участие комплексов в радикальных реакциях

При изучении вопроса об участии молекулярных комплексов в образовании свободных радикалов приходится сталкиваться с тремя задачами. Необходимо доказать существование в изучаемой системе молекулярных комплексов, затем обнаружить свободные радикалы или доказать радикальный механизм реакции и, наконец, установить связь процесса комплексообразования с появлением радикалов. Наиболее сложной обычно оказывается последняя задача.

Донорно-акцепторное взаимодействие между реагирующими молекулами изменяет их электронное строение и реакционную способность. Можно ожидать, что образование комплекса приведет к увеличению скорости реакции, когда при взаимодействии донора и акцептора свободная энергия переходного состояния понижается в большей степени, чем энергия основного состояния¹². Такие изменения, очевидно, наблюдаются во многих биохимических процессах и, в частности, в ферментативных реакциях, где в переходном состоянии большую роль играет энтропийный фактор¹³. В реакциях относительно небольших органических молекул часто можно показать существование молекулярных комплексов, но нелегко доказать, что они принимают участие в образовании продукта¹⁴. Комплекс может возникать и параллельно с основной реакцией.

Рассмотрим в качестве примера простейшие схемы последовательной и параллельной реакции:



где A — акцептор, D — донор, π — комплекс, P — продукт.

Выбор между схемами (I) и (II) не может быть сделан на основании обычных кинетических измерений^{14, 15}.

Действительно, небольшая энергия активации приводит к быстрому и обратимому образованию комплекса в растворе при комнатной температуре¹⁴. Измеренные недавно методом квадрупольной релаксации константы скоростей образования и диссоциации π — π -комплексов 1,3,5-тринитробензола с дейтерированными флуоренами имеют величины, соответственно, $(0,61 \div 1,7 \cdot 10^{10})$ л/м·сек и $(0,53 \div 1,5) \cdot 10^{10}$ сек⁻¹.¹⁶

Если в системе идет реакция, и образуется комплекс, за которым можно следить, например, по его оптическому поглощению, то для обычно выбираемых экспериментальных условий $[D]_0 \gg [A]_0$ исчезновение комплекса в системе по схеме (I) описывается уравнением

$$\ln \frac{[\pi]_0}{[\pi]} = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{k_1 K [D]_0}{K [D]_0 + 1} t \quad (1)$$

Если комплекс существует параллельно с образованием конечного продукта, то

$$\ln \frac{[\pi]_0}{[\pi]} = \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{k_2 [D]_0}{K [D]_0 + 1} t \quad (2)$$

В обоих случаях реакция следует первому порядку и различить механизмы невозможно¹⁵.

Прямые доказательства образования промежуточных комплексов получены только для некоторых реакций в газовой фазе¹⁷.

Для жидкофазных процессов вопрос об участии комплексов в реакции может быть решен путем детального изучения промежуточных частиц. Корреляции между различными свойствами комплексов и константами скоростей реакции также обычно рассматриваются как доказательство их участия в химическом процессе. Наблюдались корреляции реакционной способности донора и акцептора со стабильностью их комплексов с веществами, не вступающими с ними в реакцию¹⁸. Отмечено соответствие между значениями константы равновесия комплексообразования и константой скорости реакции при взаимодействии данного акцептора с рядом доноров^{14, 15}. Существует корреляция между реакционной способностью и изменениями в оптических спектрах переноса заряда¹⁹. Для выбора между схемами (I) и (II) предложен также кинетический метод анализа, основанный на проведении реакции в различных растворителях²⁰. Исследовали реакцию тетрахлорфталевого ангидрида с триэтиламино, которая подобна реакции Меншуткина и зависит от полярности и поляризуемости молекул растворителя. Определенная экспериментально по уменьшению концентрации акцептора кажущаяся константа скорости I порядка связана с константой равновесия комплексообразования и с концентрацией находящегося в избытке донора соотношением $k_{\text{экс.}} = k'[D]_0 / (1 + K[D]_0)$. Если комплекс участвует в реакции, то $k' = k_1 K$. Значения k_1 и K можно получить, приведя уравнение (I) к виду^{15, 20}:

$$1/k_{\text{экс.}} = 1/k_1 + 1/k_1 K \cdot 1/[D]_0 \quad (3)$$

При параллельном образовании комплекса (схема II) $k' = k_2$. Если константу скорости реакции Меншуткина (k^M) использовать как характеристику растворителя, то при участии комплекса в реакции должна наблюдаться определенная закономерность в зависимости $\lg k_1$ от $\lg k^M$. Если же комплекс не участвует в реакции, то аналогичная зависимость $\lg k_2$ от $\lg k^M$ должна давать большой разброс точек. На этом основании в работе²⁰ сделан вывод о том, что комплекс с переносом заряда — промежуточный продукт, и реакция осуществляется по схеме (I).

Другой подход к выяснению участия комплекса в реакции заключается в снижении температуры. Это позволяет, во-первых, изучить неустойчивые при комнатной температуре промежуточные продукты реакции^{21–23}, а во-вторых, уменьшает скорость всех стадий в схемах (I) и (II). При достаточном замедлении самой быстрой стадии реакции, в случае образования продукта из комплекса (последовательная реакция) можно будет экспериментально наблюдать S-образную кинетическую кривую накопления продукта реакции. При этом желательно, чтобы все элементарные константы скоростей не слишком сильно различались по абсолютной величине. Заслуживает также внимания явление отрицательного температурного коэффициента. Действительно, если ускорение реакции при понижении температуры связано с образованием промежуточного комплекса, то это согласуется со схемой (I) и не согласуется со схемой (II)¹⁵.

Выше мы рассматривали простейшие последовательные и параллельные реакции (схемы I и II). Часто предполагают, что продукты образуются с участием двух промежуточных частиц. Это могут быть, например, π - и σ -комплексы^{6, 14}. Например, для схемы



(R — второй комплекс или свободный радикал) изменение во времени концентрации продукта Р, при условии $[D]_0 \gg [A]_0$ и быстром равновесном образовании π , выражается уравнением:

$$[P] = \frac{k_3 k_4 [D]_0 [\pi]_0}{k_3 - k_4 [D]_0} \left[\frac{1 - e^{-k_4 [D]_0 t}}{k_4 [D]_0} - \frac{1 - e^{-k_3 t}}{k_3} \right] \quad (4)$$

В этом случае S-образность по продукту может наблюдаться сравнительно легко. На рис. 1 приведены теоретические кинетические кривые накопления продукта Р при разных соотношениях k_3 и $k_4[D]$ ²⁴. Схемы типа (III) особенно часто должны встречаться в случае радикальных реакций, так как возникшие из комплекса свободные радикалы легко реагируют с исходными веществами, давая продукты реакции.

Доказательство образования σ -комплекса из π -комплекса, а не непосредственно из исходных молекул получено в результате спектрофотометрического исследования взаимодействия N-замещенных ароматических аминов с хлоранилом в растворе²². Кинетика процесса исследована в работе²³. При малых концентрациях донора и акцептора «внешний» (π)-комплекс практически отсутствует при комнатной температуре, но наблюдается при охлаждении до -80° (процесс обратим). Для образования «внутреннего» (σ)-комплекса в данном случае необходимо дальнейшее понижение температуры для накопления π -комплекса (до -196°) с последующим разогревом до -80° . Когда π -комплекс присутствует в заметных концентрациях при комнатной температуре, охлаждения до -80° достаточно для образования σ -комплекса. Таким образом, существует критическая концентрация π -комплекса, необходимая для дальнейшей реакции²². Аналогичное явление имеет место и в некоторых радикальных реакциях, идущих через комплекс^{25, 26}.

Если при фотовозбуждении комплекса в полосе переноса заряда образуются те же продукты, что и в темновой термической реакции, то это может служить доводом в пользу участия комплекса в реакции и в отсутствие освещения. Такой критерий был использован, например, при изучении взаимодействия хлорангидридов кислот с ароматическими аминами²⁷ и в свободнорадикальных реакциях с участием тетранитрометана²⁵. Следует также отметить, что образование донорно-акцепторных комплексов благоприятствует проведению фотохимических реакций. В результате комплексобразования максимум поглощения в системе обычно сдвигается в сторону длинных волн, а на данной длине волны поглощение может возрастать. Таким образом, образование комплекса, во-первых, увеличивает эффективность поглощения света, а во-вторых, позволяет использовать облучение с меньшей энергией фотонов и избежать ряда побочных реакций.

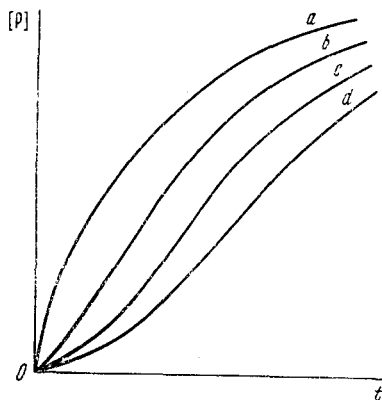


Рис. 1. Теоретические кинетические кривые накопления продукта реакции: *a* — по схеме (I); *b*, *c*, *d* — по схеме (III) при $k_4[D] = 8k_3$, $2k_3$ и $1,2k_3$, соответственно

2. Возможные пути распада комплекса на радикалы

Волновая функция донорно-акцепторного комплекса в основном состоянии описывается линейной комбинацией волновых функций несвязывающих и связывающих конфигураций. Существуют комплексы со слабым взаимодействием, когда наибольшее значение имеет член в волновой функции, описывающий структуру без переноса заряда, и комплексы с сильным взаимодействием, которые описываются в основном структурой с перенесенным зарядом. По нашему мнению, природа основного состояния комплекса и образующихся после переноса электрона радикалов позволяет выделить четыре основных случая, приведенных в табл. 1. В этой же таблице даны конкретные примеры, поясняющие общие схемы.

Из схемы № 1 видно, что если в основном состоянии комплекс состоит из двух нейтральных молекул, то электронный переход в таком комплексе ведет к возбужденному состоянию, более полярному, чем основное. В этом случае замена менее полярного растворителя более полярным приводит к сдвигу полосы переноса заряда в сторону длинных волн. Эффект обычно мал, так как для молекул растворителя необходимо конечное время для переориентации вокруг полярного возбужденного состояния, а основное состояние сольватировано незначительно. Полный перенос заряда в таких случаях приводит к двум противоположно заряженным радикалам.

Схема № 2а. В основном состоянии комплекс состоит из заряженных частиц. Большинство изученных комплексов этого типа относятся к галлоидным солям пиридиния⁶. В подобных комплексах наблюдается сильная зависимость положения полосы переноса заряда от полярности растворителя. Основное ионное состояние сольватировано в полярных растворителях сильнее, чем возбужденное, и это приводит к сдвигу полосы переноса заряда в коротковолновую область спектра. При полном переносе электрона от донора к акцептору в этом случае образуются два незаряженных радикала.

Схема № 2б. Наиболее легко свободные радикалы возникают в случае комплексов с сильным взаимодействием, когда происходит самопроизвольный перенос электрона с верхней занятой орбиты донора на нижнюю свободную орбиту акцептора. Образующуюся при этом радикальную пару можно рассматривать в некоторых случаях как новое основное состояние комплекса. При его возбуждении перенос заряда происходит в обратном направлении, а возбужденное состояние соответствует исходной структуре³⁰. Такие случаи обычно наблюдаются в твердой фазе в кристаллических парамагнитных комплексах. Из твердофазных комплексов наиболее изучены соли ион-радикалов. Подобные комплексы имеют высокую электропроводность и обычно сильно парамагнитны³⁴. Соли ион-радикалов могут получаться как в результате полного переноса электрона от донора к акцептору, так и из «готовых» ионов соответствующих веществ³⁵. Интересно поведение таких комплексов в растворе. В малополярных средах могут наблюдаться полосы переноса заряда, соответствующие переходу электрона от аниона к катиону. С увеличением полярности растворителя эта полоса сдвигается в сторону меньших длин волн³⁶, то есть в сторону, противоположную для нейтральных комплексов. Положение полосы переноса заряда в подобных комплексах соответствует небольшим энергиям и может наблюдаться в ИК-области^{30, 36-40}. Отнесение полосы переноса заряда может затрудняться поглощением ион-радикалов. Следует отметить, что ионное основное состояние комплекса в твердой фазе не обязательно со-

ТАБЛИЦА 1

Схемы и примеры образования свободных радикалов из молекулярных комплексов

№№	Исходные вещества	Комплекс		Примеры	Ссылки на литературу
		основное состояние	возбужденное состояние		
1	A+D	(A, D)	(A ⁻ , D ⁺)	$C_6H_5NH_2, (NC)_2C=C(CN)_2 \rightleftharpoons [C_6H_5NH_2]^+, [(NC)_2C=C(CN)_2]^-$	28
2a	A ⁺ +D ⁻	(A ⁺ , D ⁻)	(A [*] , D ⁻)	$C_6H_5N^+CH_3I^- \rightleftharpoons C_6H_5N^{\bullet}CH_3, I^{\bullet}$	29
2б	A + D	(A ⁻ , D ⁺)	(A, D)	$[(CH_3)_2NC_6H_4N(CH_3)_2]^+, \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{Cl} \quad \text{O} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^- \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons (CH_3)_2NC_6H_4N(CH_3)_2, \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \quad \text{C} \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{Cl} \quad \text{C} \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{Cl} \quad \text{O} \quad \text{Cl} \end{array}$	30
3a	A + D ⁻	(A, D ⁻)	(A ⁻ , D ⁻)	$C(NO_2)_4, C_6H_5O^- \rightleftharpoons [C(NO_2)_4]^{2-}, C_6H_5O^{\bullet}$	31
3б	A ⁺ +D	(A ⁺ , D)	(A [*] , D ⁺)	$(C_6H_5)_3C^+, \begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^{\bullet}, \begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH}_2^+ \end{array}$	32
4	D+X-Y	(D, X-Y)	(D, X [*] Y [*])	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{---} \text{Br}_2 \text{---} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \rightleftharpoons 2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{---} \text{Br}^{\bullet} \rightarrow$ $\rightarrow 2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{C}^{\bullet} \\ \diagdown \end{array}$	33

храняется в растворе. Сигнал ЭПР при переходе к раствору также часто исчезает⁴¹.

Самопроизвольный перенос электрона обычно происходит в случае доноров с низким потенциалом ионизации (I_D) и акцепторов с высоким сродством к электрону (E_a). Лучшие из известных доноров, например, третичные ароматические амины, имеют $I_D=6-7$ эв, а сродство к электрону таких акцепторов, как тетрацианэтилен, тетрацианхинодимертан, хлоранил составляет по последним данным 2,4—2,6 эв^{42, 43}.

Если комплекс образован нейтральной и ионной компонентами (схемы № 3а и 3б), то после переноса электрона один из радикалов будет нейтральным, а другой заряженным. Таких примеров известно относительно немного⁴⁴.

Возможны также случаи (схема № 4), когда в процессе комплексообразования на радикалы распадается одна из составных частей комплекса, а другая, по крайней мере вначале, остается без изменений. Такая схема формально соответствует гомолизу молекулы в результате связывания ее в комплекс и более подробно рассмотрена в разделе II, 2.

Детальный механизм образования радикалов из комплексов начали изучать в последние годы. В основном используют возбуждение нейтральных комплексов в полосе переноса заряда в сочетании с методами, позволяющими изучать короткоживущие промежуточные частицы. При поглощении комплексом света с энергией, соответствующей полосе переноса заряда, и не достаточной для возбуждения исходных веществ, комплекс переходит в низшее возбужденное синглетное состояние (кривая ${}^1\epsilon_0$, рис. 2). При этом электрон переносится с орбитали донора на низшую незанятую орбиталь акцептора с сохранением суммарной спиновой мультиплетности. Электронное строение и структура основного и возбужденного состояний комплекса сильно отличаются. Это приводит к значительному различию между возбужденным состоянием, образующимся

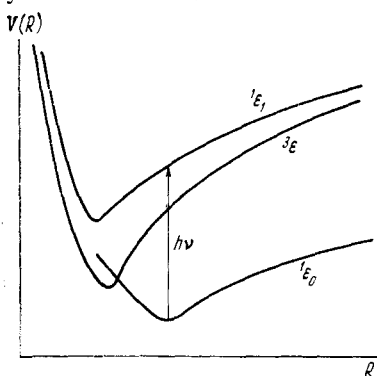
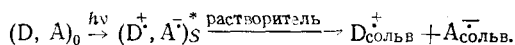


Рис. 2. Потенциальные кривые основного и возбужденных состояний комплекса

в соответствии с принципом Франка — Кондона, и равновесным возбужденным состоянием. В результате может не выполняться зеркальная симметрия между спектром поглощения (то есть полосой переноса заряда) и спектром флуоресценции⁴⁵. На структуру возбужденного состояния комплекса большое влияние оказывает растворитель. Возбужденный комплекс сильно полярен, и в среде с большой диэлектрической проницаемостью возможна стабилизация образующихся ион-радикалов. Весь процесс можно представить схемой:



Если диссоциации комплекса не происходит, он дезактивируется. Излучательный переход в основное состояние фиксируется в виде флуоресценции комплекса: $(D^+, A^-)_s^* \rightarrow (D, A)_0$. Возможна интеркомбинационная конверсия с заселением нижнего триплетного уровня одного из компонентов комплекса, например, донора: $(D^+, A^-)^* \rightarrow (D_T^*, A)$. Иногда время жизни D_T в комплексе уменьшается по сравнению со свободной молекулой. Например, для нафталина и его комплекса с тринитробензолом эти величины составляют, соответственно, 20 и 2 сек.⁴⁶, то есть происходит типичное тушение. Квантовые выходы фосфоресценции ароматических молекул при наличии донорно-акцепторного взаимодействия могут повышаться. Так как молекулы акцепторов обычно не содержат тяже-

лых атомов, то увеличение спин-орбитального взаимодействия, повышающего вероятность перехода синглет — триплет, происходит, очевидно, в результате связывания донора в комплекс^{46, 47}. При этом деформируются молекулярные орбитали, происходит смешивание *s*- и *p*-орбиталей, и спин-орбитальное взаимодействие увеличивается. Относительное распределение энергетических уровней в комплексе, необходимое для наблюдения флуоресценции, разбирается в работе⁴⁸.

Теоретически конверсия из нижнего синглетного возбужденного состояния комплекса может привести к триплетному состоянию самого комплекса (кривая ³ε, рис. 2). После этого возможна фосфоресценция комплекса: $(D^{\dagger}, A^{-})_S \rightarrow (D^{\dagger}, A^{-})_T \rightarrow (D, A)_0$. Такой процесс пока наименее изучен, а интерпретация экспериментальных данных не всегда однозначна.

В последнее время достигнуты большие успехи по экспериментальному обнаружению возбужденных состояний в донорно-акцепторных комплексах. При освещении комплексов тетрацианбензола и пиромеллитового диангидрида с ароматическими соединениями в полосе переноса заряда лазерным светом с $\lambda = 3371 \text{ \AA}$ удалось зафиксировать в течение нескольких десятков наносекунд спектр поглощения недиссоциированного комплекса в возбужденном синглетном состоянии⁴⁹. Возбужденные состояния изучали также при лазерном фотолизе комплексов тетрацианбензола с толуолом в ацетонитриле. Показано, что спектр поглощения частиц, полученных при облучении рубиновым лазером, очень близок к спектру анион-радикала акцептора. Кинетическим анализом установлено, что фотоиндуцированные частицы образуются быстрее, чем за 10 нсек⁵⁰. Флуоресценция возбужденного синглетного комплекса в растворе наблюдается сравнительно редко. Она изучена для комплексов ангидридов кислот с ароматическими соединениями^{51, 52}, тетрацианбензола с толуолом⁵³. В работе⁵⁴ проведено систематическое исследование спектральных характеристик комплексов ангидридов тетрахлорфталевой и пиромеллитовой кислот с гексаметилбензолом. Изучены спектры поглощения и флуоресценции, определены квантовые выходы флуоресценции в различных растворителях при комнатной температуре.

В 1967 г. впервые сообщалось об обнаружении триплетного состояния комплекса при облучении комплексов тетрацианбензола с ароматическими соединениями в замороженных растворах; при этом, по мнению авторов, зафиксированы как фосфоресценция комплексов в триплетном состоянии⁵⁵, так и их триплетный сигнал ЭПР^{56, 57}. Однако позднее показано, что наблюдавшаяся фосфоресценция связана с триплетным возбужденным состоянием акцептора — тетрацианбензола^{58, 59}. Роль триплетного состояния комплекса в процессе фотоионизации изучали также методом низкотемпературного флеш-фотолиза; при этом впервые экспериментально обнаружена спонтанная ионизация триплетного состояния комплекса пиромеллитового диангидрида с мезитилом⁶⁰. В работе сделан также вывод, что триплетное состояние может заселяться путем прямого возбуждения комплекса в основном состоянии.

Сильное притяжение между возбужденной ионной парой и молекулой донора может привести к образованию ассоциата (эксимера):

$D \cdots (D^{\dagger}, A^{-})_S$. После интеркомбинационной конверсии наблюдается фосфоресценция триплетного эксимера: $D \cdots (D^{\dagger}, A^{-})_S \rightarrow (D, D^{\dagger}A) \rightarrow D + (D, A)_0$ ⁶¹.

Рассмотрим теперь возможность образования радикалов при термическом возбуждении комплекса. Низшее возбужденное синглетное

состояние комплекса лежит энергетически слишком высоко и термически недостижимо. Теоретическое рассмотрение энергетики комплексов приводит к выводу, что в случае основного незаряженного состояния комплекса для систем с низким потенциалом ионизации донора и положительным значением сродства к электрону акцептора потенциальные кривые основного и триплетного состояний комплекса могут пересекаться^{62, 63}. Если точка пересечения лежит энергетически достаточно низко, то триплетное состояние комплексов может заселяться термически (переход с кривой ${}^1\epsilon_0$ на кривую ${}^3\epsilon$, рис. 2). Такой перенос электрона в случае низколежащего триплетного состояния не требует значительных затрат энергии. В силу этого термические реакции образования радикалов из молекулярных комплексов могут осуществляться даже в тех случаях, когда полоса переноса заряда лежит в коротковолновой области.

III. РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

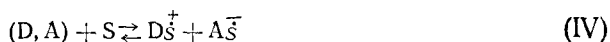
Для доказательства радикальной природы реакции в растворе во многих случаях удобно использовать метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Следует, однако, отметить, что отнесение сигнала ЭПР к самому комплексу встречает трудности. Образованию радикалов при термическом или фотоиндуцированном переносе электрона в комплексе предшествует образование триплетного состояния, эквивалентного бирадикалу. После его диссоциации должны одновременно присутствовать с одинаковой интенсивностью два спектра ЭПР — радикалов донора и акцептора. Обычно же после переноса электрона в комплексе и образования ион-радикалов в спектре ЭПР фиксируется лишь один радикал⁶¹. Вероятно, это связано с диссоциацией ион-радикальной пары в растворе на свободные ион-радикалы, один из которых более стабилен. По-видимому, при обнаружении спектров ЭПР, имеющих сверхтонкую структуру, их следует относить не к комплексу, а к радикальным продуктам реакции переноса электрона; для стабильной же ион-радикальной пары должен наблюдаться широкий сигнал, а при низких температурах фиксироваться спектр триплетного состояния⁶. Триплетное состояние комплекса в некоторых отношениях аналогично радикальным парам, образующимся, например, при фотолизе или радиоллизе в твердой фазе. Парамагнетизм таких пар изучен достаточно хорошо⁶⁵. Как уже указывалось, спектр ЭПР триплетного состояния комплекса удалось обнаружить только в твердой фазе. Что касается переходов с $\Delta m = 1$ и $\Delta m = 2$, то при облучении, например, комплексов тетрацианбензола с метилзамещенными бензолами при 77° К фиксируется сигнал ЭПР в области $g \approx 4$ ^{56, 57}. Спектр ЭПР наблюдали также в аналогичной системе при облучении комплексов, помещенных в охлажденные до стеклообразного состояния жидкие кристаллы в сильном электрическом поле. При возбуждении в полосе переноса заряда наблюдали переходы с $\Delta m = 1$ и $\Delta m = 2$. Каждый спектр состоял из двух групп линий от триплетных состояний донора и комплекса. Это свидетельствует о переносе энергии от $(D, A)_T^*$ к D_T^* . Вид спектра зависит от угла между постоянным магнитным и электрическим полями; метод позволяет изучать ориентацию комплексов в образце⁶⁶. В этой же работе наблюдали спектр ЭПР триплетного состояния комплекса в монокристалле тетрацианбензол — нафталин. Одновременно оба перехода с $\Delta m = 1$ и $\Delta m = 2$ в спектре ЭПР при фотохимическом распаде комплекса на радикалы обнаружены также при облучении системы акридин — акридан в полосе переноса заряда. В этой системе образуются два типа радикальных пар^{67, 68}.

Применение метода ЭПР для исследования радикальных реакций комплексов в растворе ограничено низкой концентрацией и небольшими скоростями превращения комплексов в радикалы. Стационарная концентрация короткоживущих радикальных частиц в таких реакциях часто ниже предела чувствительности метода электронного парамагнитного резонанса.

1. Радикалы при переносе электрона в комплексе от донора к акцептору

Полосы поглощения нейтральных комплексов в растворе при увеличении полярности растворителя в ряде случаев не сдвигаются, как обычно, в область низких частот, а наблюдается слабое смещение в противоположную сторону⁶⁹. Этот эффект связан с влиянием растворителя. Роль растворителя в реакциях с участием молекулярных комплексов чрезвычайно велика. Даже в таких растворителях, как гексан, CCl_4 , реагирующие с образованием комплекса частицы и сам комплекс находятся в состоянии, которое энергетически сильно отличается от газовой фазы^{43, 70}. Соответствующие потенциальные кривые приведены в работе⁷¹. В этой же работе обсуждается влияние растворителя на термодинамические характеристики комплексов тетрацианэтилена и иода с рядом доноров.

В случае нейтрального комплекса его диссоциация на ион-радикалы облегчается снижением свободной энергии ион-радикального состояния вследствие взаимодействия с растворителем⁷². В результате сольватации полярным растворителем, диссоциация на ион-радикалы становится энергетически выгодной. Если комплекс в основном состоянии имеет ионный характер, то полярный растворитель способствует стабилизации основного состояния, и в этом случае диссоциация на радикалы легче происходит в неполярном растворителе. Рассмотренный процесс можно представить как химическую реакцию с участием растворителя S:



Равновесие сдвигается вправо, когда энергия переноса заряда меньше суммарной энергии сольватации двух ионов. С увеличением полярности растворителя устойчивость ион-радикалов к рекомбинации возрастает⁷³. Таким образом, для количественной оценки реакционной способности комплексов важно знать энергии сольватации частиц, образующихся при диссоциации.

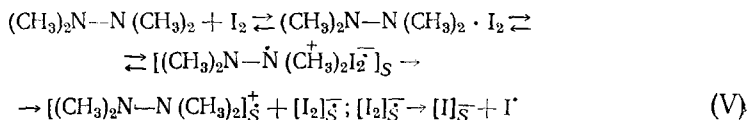
В большинстве органических комплексов, даже образованных сильными донорами и акцепторами, в малополярных растворителях степень переноса заряда мала. В полярных же растворителях могут образоваться ионные частицы. Обратимость схемы (IV) и зависимость положения равновесия от полярности растворителя подтверждается результатами, приведенными в работе⁷⁴. Спектр эквимолекулярной смеси тетраметилпарафенилендиамина и хлоранила в ацетонитриле обнаруживает полосы соответствующих аниона (428 и 448 нм), катиона (568 и 618 нм) и полосы переноса заряда (843 нм) в комплексе. Добавление неполярного CCl_4 уменьшает относительное поглощение ионных частиц по сравнению с комплексом. Это изменение обратимо — добавление избытка CH_3CN снова приводит к относительно большей интенсивности поглощения ионов. Аналогичные результаты получаются, если в качестве исходных веществ взять соответствующие ионы — перхлорат катион-радикала амина (соль Вюрстера) и натриевую соль анион-радикала хлоранила.

Влияние растворителя на реакцию может служить определенным критерием радикального механизма. Для систем, в которых специфическая сольватация не играет основной роли, слабое влияние растворителя мо-

жет указывать на реакцию с переносом атома, а сильное влияние растворителя обычно свидетельствует о реакции переноса электрона⁷⁵.

Большую информацию о сольватационных эффектах в комплексах дает метод ЭПР в сочетании с УФ-спектроскопией.

Рассмотрим в качестве примера поведение комплекса тетраметилгидразина с иодом⁷⁶. Исследованные растворители можно разбить на три группы. В неполярных растворителях (*n*-гексан, циклогексан, четыреххлористый углерод) сигнала ЭПР нет, а в УФ-спектре фиксируется сильная полоса комплекса и поглощение свободного и связанного в комплекс иода. Константа равновесия при 25° равна 450 ± 170 л/моль. В растворителях средней полярности (хлороформ, хлористый метилен, изопропиловый и изобутиловый спирты, диметоксизтан) уже появляются сигналы ЭПР с широкими линиями (1,7—4,4 гс) от катион-радикала тетраметилгидразина. В полярных растворителях (ацетонитрил, ацетон, метиловый спирт, вода) получены полностью разрешенные спектры ЭПР с узкими линиями ($0,35 \pm 0,03$ гс). В смеси диоксан — вода линии спектра ЭПР сужаются при увеличении концентрации радикалов, то есть уширение не связано со спин-спиновым обменом, а происходит из-за электронного обмена с не связанным в комплекс тетраметилгидразином. Во всех полярных растворителях ширина линий спектра ЭПР постоянна. В хлороформе происходит медленное исчезновение сигнала ЭПР, а добавление полярных растворителей ускоряет гибель радикалов. Сигнал ЭПР от иода не наблюдается. При замене иода тетрацианэтиленом в ацетонитриле зарегистрированы спектры ЭПР как катион-радикала, так и анион-радикала. Полученные результаты приводят к следующей схеме:



В неполярных растворителях комплекс недиссоциирован. В растворителях средней полярности комплекс существует в виде сольватированных ион-радикальных пар. В полярных растворителях радикалы находятся в свободном виде: пары диссоциированы, и ионы сольватированы независимо. Неустойчивость анион-радикала иода приводит к необратимости всего процесса.

Спектры ЭПР обнаружены также при образовании комплекса иода с тетраарилгидразинами в растворе и в твердом состоянии, причем в последнем случае на каждую молекулу комплекса приходится один неспаренный электрон⁷⁷. Таким образом, метод ЭПР позволяет изучать промежуточные частицы в реакциях переноса электрона и различать свободные ион-радикалы и ион-радикалы, связанные в пару.

Ценную информацию о механизме одноэлектронного переноса в комплексе с образованием свободных радикалов дают фотохимические и кинетические методы исследования. Например, при облучении комплекса тетрацианэтилена с тетрагидрофураном (ТГФ) в полосе поглощения комплекса стационарная концентрация анион-радикалов тетрацианэтилена, имеющих характерный 9-линейный спектр, зависела от квадратного корня из интенсивности света. Рост сигнала на свету пропорционален квадрату времени, и его исчезновение после выключения света описывалось уравнением второго порядка⁷⁸. На основании кинетических измерений предложен следующий механизм реакции⁷⁸. При поглощении света с интенсивностью I комплекс π возбуждается в синглетное состояние: $\pi \xrightarrow{I} \pi^{\text{S}}$. Скорость этого процесса пропорциональна интенсивности

света. Переходы в основное ($\pi^S \xrightarrow{k_2} \pi$) и триплетное ($\pi^S \xrightarrow{k_3} \pi^T$) состояния мономолекулярны. По первому же порядку триплетное состояние превращается в основное: $\pi^T \xrightarrow{k_4} \pi$. Если бы синглет π^S непосредственно диссоциировал на ион-радикалы по схеме $\pi^S \rightarrow D^+ + A^-$, то решение соответствующих кинетических уравнений приводило бы к зависимости концентрации радикалов от времени в виде гиперболического тангенса. Экспериментально такая зависимость не наблюдалась. Поэтому сделан вывод, что реакция идет через триплетное состояние: $\pi^T \xrightarrow{k_5} D^+ + A^-$. Из различных реакций ион-радикалов самой быстрой является рекомбинация $D^+ + A^- \xrightarrow{k_6} \pi$. Решение соответствующих кинетических уравнений при условии $[\pi^S] = \text{const}$ приводит к прямой пропорциональности между наблюдаемой стационарной концентрацией анион-радикалов и квадратным корнем из интенсивности света.

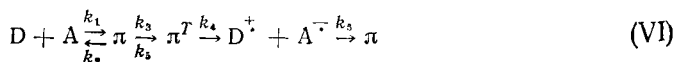
Фотоиндуцированные сигналы ЭПР обнаружены во многих комплексах акцепторных молекул с донорными растворителями^{79, 80}. Более подробно изучен комплекс хлоранил — диоксан⁷⁹. При его облучении концентрация радикалов достигала за 1—1,5 мин. максимального значения (10^{17} спин/мл), а затем уменьшалась. Данная работа интересна также тем, что для изучения кинетики «быстрых» сигналов ЭПР (время достижения максимальной концентрации 0,1 сек., а время исчезновения после выключения света 0,05—0,15 сек.) авторы использовали малоинерционный спектрометр ЭПР (постоянная времени $\sim 0,03$ сек.) в сочетании с накопителем, позволяющим улучшить отношение сигнала к шуму для полученных кинетических кривых. «Быстрые» сигналы ЭПР, вероятно, принадлежат первичным продуктам фотовозбуждения комплекса. Более однозначную интерпретацию в таких случаях получают, проводя, например, флеш-фотолиз комплекса^{29, 60} или исследования при низких температурах, когда рекомбинация ион-радикалов сильно замедляется⁸⁰.

Реакцию переноса электрона при фотолизе комплекса с образованием свободных радикалов изучали также при взаимодействии аминов и галоидзамещенных метанов⁸¹, аминов и хлорангидридов кислот²⁷, ТГФ и малеинового ангидрида⁸², эфира и кислорода⁸³. Подробно изучены низкотемпературные реакции спиртов с галоидами, дающие радикалы при фотолизе нестойких молекулярных комплексов^{84—86}.

Особый интерес представляют процессы самопроизвольного образования радикалов, когда происходит термический перенос электрона в комплексе.

Так, при растворении тетрацианэтилена в сильных донорах в результате одноэлектронного переноса сразу появляется сигнал ЭПР анион-радикалов тетрацианэтилена, иногда соответствующий превращению до 20% исходного вещества²⁸. Сигнал ЭПР зарегистрирован при растворении тетрацианэтилена в пиридине и его производных^{87, 88}, в ароматических аминах²⁸, в диметилсульфоксиде^{73, 89}, N,N-диметилацетамиде⁷³, ацетоне^{73, 90}, а также при взаимодействии с циклопропилзамещенными этиленами⁹¹. Сигнал ЭПР не появляется в апротонных растворителях⁹⁰, а также в присутствии кислорода⁹². Соответствующий катион-радикал обычно не наблюдается, и за кинетикой реакции удобно следить по сигналу ЭПР или по характерному спектру анион-радикала тетрацианэтилена в УФ- и видимой области²⁸. Процесс образования радикалов зависит от полярности среды и ее вязкости, поскольку эти факторы влияют на стабилизацию образующихся ион-радикалов и на скорость их рекомбинации^{73, 90}. Например, в полярном диметилсульфоксиде тетрациан-

этилен образует сильный комплекс состава 1:1 с константой равновесия $95,4 \pm 1,9$ л/моль при 25° и теплотой образования $\Delta H = -11,3$ ккал/моль⁸⁹. При небольших концентрациях донора и акцептора интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна их концентрации. Предложен следующий механизм образования радикалов⁷³:



Комплекс находится в основном синглетном состоянии, но при своем образовании частично термически возбуждается в триплетное. Возбужденное синглетное состояние не образуется, так как оно лежит значительно выше основного (3,34 эв); попытки зарегистрировать флуоресценцию комплекса дали отрицательный результат. Триплетное состояние распадается на радикалы, либо возвращается в основное состояние;

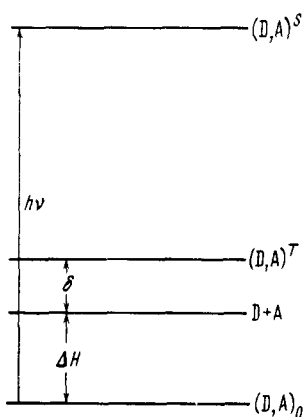


Рис. 3. Энергетическая диаграмма различных состояний комплекса

последняя реакция происходит с изменением спина и потому осуществляется с меньшей скоростью. При большом избытке донора медленной будет и реакция рекомбинации ион-радикалов. Отсутствие сигнала от триплетного состояния комплекса и от катион-радикала объяснено обменным уширением при столкновениях π^T и π , а также D^+ и D .

Стабильность комплексов, образованных тетраэтиленом, изменяется в следующем порядке: диметилсульфоксид ($\Delta H = -11,3$ ккал/моль) > N,N-диметилацетамид ($\Delta H = -9,17$ ккал/моль) > ацетон > ТГФ ($\Delta H = -1,14$ ккал/моль). В первых трех растворителях наблюдается образование анион-радикалов, причем в диметилсульфоксиде и диметилацетамиде получен сильный сигнал ЭПР ($[T\dot{C}E^-] = 10^{-3} [T\dot{C}E]_0 \approx 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л), в ацетоне сигнал слабый, а в ТГФ радикалы не обнаружены. Таким

образом существует корреляция между силой комплекса, характеризующей изменением энтальпии ΔH , и сигналом ЭПР.

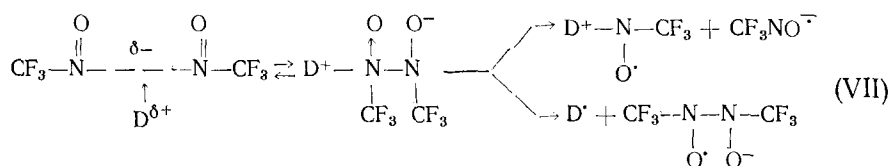
Большая теплота образования комплекса с диметилсульфоксидом приводит к смещению вниз всех изображенных на рис. 3 уровней комплекса по отношению к уровню свободных молекул донора и акцептора.

Предполагается, что происходит термическое заселение триплетного состояния комплекса^{73, 89, 90, 92}. Это подтверждается тем, что интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна величине $e^{-\delta/hT}$. При наличии Больцмановского распределения между состояниями $(D+A)$ и $(D,A)^T$, для комплекса с диметилсульфоксидом вычислены значения $\delta \approx 0,18$ эв и $J = 0,65$ эв, где $J = \delta + \Delta H$ — синглет-триплетное расщепление. Соответствующие энергетические диаграммы для различных растворителей и теоретическая интерпретация наблюдаемых явлений приведены в^{73, 89}. В соответствии с развитой теорией, быстрое появление темнового сигнала ЭПР — общее свойство сильных комплексов. Интенсивность сигнала тесно связана с теплотой комплексообразования, и его величина позволяет оценить значение ΔH комплекса. Определив ΔH независимым методом, из температурной зависимости сигнала ЭПР можно найти значение энергии активации процесса (δ) и затем вычислить J — величину синглет-триплетного расщепления. Из-за отсутствия удобных методов

измерения эта величина обычно неизвестна для жидкофазных комплексов.

Большинство комплексов не дает сигнала ЭПР или дает очень слабый сигнал. В соответствии с рассмотренной выше схемой, это объясняется небольшими величинами ΔH . Основное состояние комплекса при этом лежит близко к уровню $(D+A)$, а величина δ/kT , соответственно, слишком велика для того, чтобы уровень $(D, A)^T$ был заметно заселен термически. Для комплекса диметилсульфоксид — иод ($\Delta H = -4,4$ ккал/моль) например, подсчитано, что сигнал ЭПР должен быть на два порядка слабее, чем для комплекса диметилсульфоксид — тетрацианэтилен и поэтому не наблюдается.

Термический распад комплекса на ион-радикалы при переносе электрона подробно исследован также для реакций нитрозосоединений с различными веществами — донорами электронов^{93–103}. Например, для димера трифторнитрозометана предложен следующий механизм:



где D — молекула донора.

Перенос электрона в комплексе, приводящий к образованию радикалов, предполагался также при озонировании олефинов¹⁰⁴; при взаимодействии иода с третичными аминами¹⁰⁵; тетранитрометана с тетраалкилтетразенами^{106, 107} и с 1,1-дифенилэтиленом¹⁰⁸; при облучении комплекса $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ с N-винилкарбазолом²⁶; при растворении хлоранила и бензохинона в донорных растворителях¹⁰⁹. Вероятно, по аналогичному механизму одноэлектронного переноса в промежуточном комплексе идут реакции перекисных соединений с фосфитами, сульфидами, ароматическими аминами. Кинетика и механизм таких процессов рассмотрены в обзоре¹¹⁰. Следует отметить, что при образовании комплексов перекисями основную роль играют водородные связи¹¹¹. Комплексы с переносом заряда могут играть важную роль в биохимических процессах¹¹². Образование из комплексов свободных радикалов происходит, например, при взаимодействии дигидроксиацетона с феназином¹¹³ ряда лекарственных препаратов (в том числе антибиотиков) с хлоранилом и другими акцепторами¹¹⁴, флавинов с фенолами^{115, 116}.

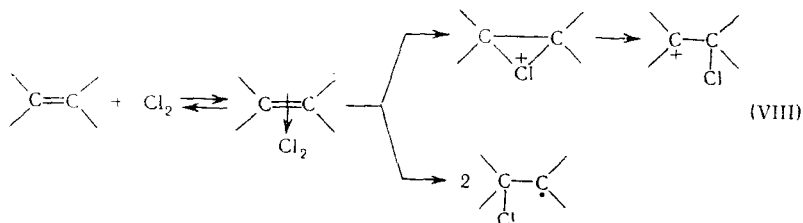
2. Радикалы при разрыве связи в одном из компонентов комплекса

При взаимодействии валентно-насыщенных молекул свободные радикалы в ряде реакций образуются со скоростью, иногда в сотни раз большей теоретически вычисленной из энергии диссоциации наименее прочной связи. Такие процессы иногда называют молекулярно-индуцированным гомолизом и их механизм до сих пор не вполне ясен^{117, 118}. Во многих случаях такие реакции осуществляются по радикально-цепному механизму. В подобных процессах имеется своеобразная обратная связь, заключающаяся в том, что энергия, требуемая для диссоциации молекулы, частично или полностью возвращается при образовании новых связей после гомолиза^{2, 119}. Установлено, что важную роль в таких реакциях играет растворитель¹²⁰.

Образование комплексов в реакциях молекулярно-индуцированного гомолиза доказано лишь в ряде реакций. В некоторых случаях их существование можно ожидать, так как один из реагентов имеет донорные свойства (часто это — олефин), а другой — акцепторные, например, галогены. Образование комплексов галогид — олефин доказано экспериментально^{121, 122}.

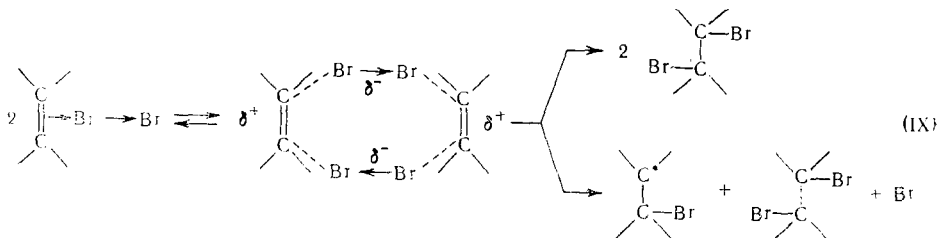
Молекулярные комплексы, вероятно, могут принимать участие в образовании радикалов в реакциях жидкофазного хлорирования олефинов^{119, 123–128}. На примере этих реакций показано, что хлорирование олефинов в отсутствие света и кислорода без растворителя является радикальным процессом для линейных олефинов и ионным для разветвленных. Для три- и тетраалкилзамещенных олефинов радикальный путь не осуществляется. Кислород сильно ингибирует радикальную реакцию, которая при этом заменяется более медленной ионной. Разбавление неполярным растворителем также способствует ионной реакции. Облучение увеличивает долю радикальной реакции. Самопроизвольное образование радикалов в олефине в отсутствие растворителя и кислорода идет быстро, и на него не влияет облучение. Реакция с циклогексеном осуществляется легко даже при -78° ¹¹⁹. Введение в реагирующую смесь циклогексана приводит к его хлорированию, что доказывает присутствие атомов хлора.

Предполагается, что реакция начинается с образования комплекса олефина с хлором, который может либо перегруппировываться в ионные промежуточные продукты, либо реагировать со второй молекулой олефина с образованием радикалов:



Таким образом, классическая схема полярного присоединения хлора к олефинам не учитывает всех особенностей данной реакции. С ионной реакцией может успешно конкурировать радикально-цепная реакция, для протекания которой достаточно уже небольшой скорости инициирования свободных радикалов¹²⁷.

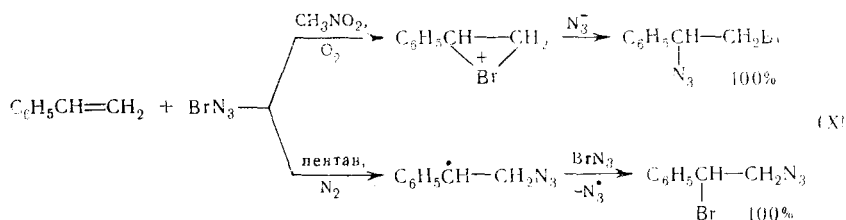
Схемы аналогичные (VIII), предложены для радикального бромирования³³ и нитрования⁸⁶ олефинов. В работе¹²⁹ на основании кинетических данных предложена схема с участием в бромировании олефинов комплекса, в состав которого входят две молекулы галогена:



Расчет показывает, что возникновение радикалов в данном случае является слабо эндотермичным процессом ($q = -5$ ккал/моль), и поэто-

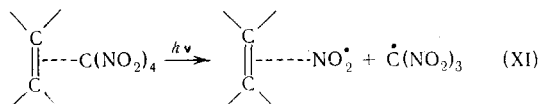
му данная схема имеет энергетические преимущества перед прямым распадом молекулы брома на атомы, требующим 46 ккал/моль. В галогидировании олефинов, в соответствии с выше рассмотренной схемой, полярный и радикальный механизмы реакции могут осуществляться через близкие переходные состояния.

С участием комплексов, вероятно, происходит образование радикалов и при взаимодействии ненасыщенных соединений с иодом^{130, 131}, с алкилгипогалогенидами^{120, 132, 133}, с галондазидами^{134–137}, с перекисями¹¹⁸, с цианзамещенными соединениями¹³⁸, озоном¹⁰⁴. Во всех этих реакциях обнаружено спонтанное образование радикалов без инициирования. Особый интерес представляет возможность участия молекулярных комплексов в регулировании радикального и ионного направления реакции. Например, при присоединении бромистого азида к олефинам в зависимости от условий можно получить с количественным выходом продукт как ионной, так и радикальной реакции¹³⁵. Например, в случае стирола процесс может идти по схеме:



Молекулярные комплексы между реагентами в подобных реакциях пока не обнаружены.

Перестройка электронной структуры при комплексообразовании может приводить к ослаблению связи в одном из компонентов комплекса¹³⁹. При этом в ряде случаев участие комплексов в реакции подтверждается совместным применением фотохимического разложения с последующим анализом образующихся радикалов методом ЭПР при низких температурах. Например, при фотолизе комплекса тетранитрометана с олефином энергии квантов, соответствующих длинноволновому краю полосы переноса заряда, недостаточно для разрыва связи в любом из компонентов комплекса. В смеси же веществ происходит гомолитический распад тетранитрометана²⁵. Предположено, что распад идет по схеме:



Образующиеся при фотолизе комплекса свободные радикалы идентифицированы методом ЭПР при низких температурах. Подобная реакция может идти и без облучения, очевидно, в результате термического возбуждения комплекса¹⁴⁰. Свободные радикалы, возникающие при гомолитическом распаде $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ в комплексе могут в соответствующих условиях приводить к цепным процессам. Например, при взаимодействии с 1-фенилциклогексеном высокие квантовые выходы расходования олефина и образования кристаллического продукта при облучении системы в полосе переноса заряда свидетельствуют о цепном механизме реакции¹⁴¹.

Таким образом, детальное изучение молекулярных комплексов в подобных системах позволит глубже понять некоторые особенности механизма этих реакций.

IV. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ

Многочисленные исследования показали, что наряду с такими классическими инициаторами, как перекиси, диазосоединения и т. п., весьма перспективно осуществление реакций полимеризации при радикальном распаде молекулярных донорно-акцепторных комплексов. На участие комплексов в таких реакциях указывает ряд факторов. Обнаружено не известное ранее влияние разбавления реакционной смеси растворителем на состав полимера. Если комплекс отвечает за образование в системе регулярного сополимера, то следует ожидать уменьшения этой регулярности при разбавлении, снижающем относительную концентрацию комплекса. Например, при сополимеризации дивинилового эфира с фумаронитрилом разбавление не только уменьшает скорость полимеризации, но и снижает содержание фумаронитрила в сополимере ¹⁴².

Если полимеризация идет под действием активных частиц, образующихся при медленном распаде комплекса [например, по схеме (III) стр. 1568], то такой механизм, как указывалось, должен приводить к S-образным кинетическим кривым накопления продукта реакции. Такие кривые наблюдались в ряде случаев ^{143, 144}. Наконец, участие комплекса в полимеризации подтверждает образование при взаимодействии бутадиена с малеиновым ангидридом в бензоле в основном *цис*-1,4-микроструктуры полимера ^{9, 145}. В обычной радикальной полимеризации бутадиена в основном получается *транс*-1,4-микроструктура. Таким образом, по-видимому, в реакции участвует не свободный, а закомплексованный диен, поскольку именно в комплексе наиболее сильное взаимодействие с переносом заряда должно быть в случае *цис*-структуры мономера ¹⁴⁵.

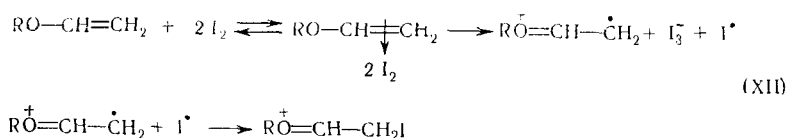
В радикальной полимеризации комплексы играют двоякую роль. Во-первых, они могут инициировать реакцию путем распада на свободные радикалы, а во-вторых, принимать участие в реакции роста цепи, в результате связывания в комплекс свободных радикалов. В обзоре в основном рассмотрен процесс инициирования. Следует отметить, что и вторая проблема очень интересна как с теоретической, так и с практической точки зрения. Среда сильно меняет свойства свободных радикалов, сольватация или связывание свободного радикала в комплекс может в значительной степени определить его реакционную способность в растворе ^{8, 11, 146, 147}.

Рассмотрение литературных данных позволяет для реакций полимеризации, инициируемых молекулярными комплексами, отметить следующие особенности.

Реакция полимеризации, инициируемая комплексом, может проходить с исключительно высокими скоростями, не достижимыми при использовании обычных инициирующих агентов ¹⁴⁸. В некоторых случаях образуются регулярные сополимеры с правильным чередованием звеньев; независимо от соотношения исходных реагентов, обычно получается сополимер состава 1 : 1. Механизм реакции нельзя описать на основании законов обычной радикальной полимеризации. Комплекс между исходными веществами иногда можно рассматривать как мономер с реакционной способностью, значительно большей, чем у обычных мономеров. Описаны случаи, когда ни один из мономеров — компонентов комплекса не способен к полимеризации даже в присутствии радикального инициатора. Смесь же мономеров легко сополимеризуется и в отсутствие инициаторов ¹⁴⁹. С другой стороны, образование стабильного комплекса может настолько инактивировать мономер, что полимеризация не идет даже в присутствии радикального инициатора ¹⁵⁰.

Все работы, в которых для инициирования реакции полимеризации используется распад на радикалы молекулярных комплексов, можно разделить на две группы. Комплекс может являться посторонним реагентом в отношении мономеров, то есть его функция не отличается от обычных радикальных инициаторов. С другой стороны, в инициирующий комплекс может входить одна или более молекул мономера. В последнем случае, меняя состав комплекса, например при добавлении разных комплексообразующих агентов, можно получать полимеры различного состава^{151, 152}.

Особенности полимеризации, инициируемой комплексом, связаны с образованием при переносе электрона двух ион-радикалов: $(A, D) \rightarrow A^{\cdot+} + D^{\cdot-}$, судьба которых различна. Возможна рекомбинация ионов; при этом предполагается, что полимеризацию начинает вести бирадикал^{148, 153}. При рекомбинации радикалов образуется биполярный цвиттер-ион $-A - D^+$, который инициирует ионную полимеризацию¹⁵³. Рекомбинация радикальных центров может происходить в результате различных вторичных процессов^{143, 149}. Например, при ионной полимеризации виниловых эфиров в присутствии иода возможны следующие реакции¹⁴⁹:



Таким образом, ионный и радикальный механизмы оказываются тесно связанными, и это объясняет наблюдавшееся влияние на радикальную полимеризацию ингибиторов ионной реакции¹⁵⁴. При образовании ион-радикалов возможна ионная полимеризация, которая может сильно ускоряться светом, облегчающим перенос электрона в комплексе¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. Механизм превращения ион-радикалов в карбониевые ионы пока окончательно не выяснен^{158, 159}. Когда один или оба ион-радикала, полученные из комплекса, реагируют с молекулами мономера, то присоединение первой же молекулы мономера приводит к разделению ионного и радикального центров и теоретически здесь также возможна как ионная, так и радикальная полимеризация¹⁵³.

Следует отметить, что из указанных выше механизмов практически реализуются далеко не все. Так, изученные пока мономерные катион-радикалы не обнаруживают одновременно катионную и свободно-радикальную активность при полимеризации; не найдены пока примеры образования из $D^{\cdot+}$ дикатионов $+D - D^+$, продолжающих цепь. Многие акцепторы электронов, входящие в состав комплекса, являются ингибиторами свободнорадикальных реакций и, возможно, подавляют радикальную активность $D^{\cdot+}$ ¹⁴⁹.

Диссоциация слабых комплексов на радикалы не обнаруживается экспериментально методом ЭПР, но концентрация радикалов все же оказывается достаточной для протекания реакции полимеризации¹⁶⁰. Исследование кинетики полимеризации в этом случае является удобным методом изучения скорости распада инициирующего комплекса. Например, во многих работах, где комплекс служил только генератором радикалов, скорость реакции была пропорциональна корню квадратному из концентрации комплекса¹⁶¹⁻¹⁶⁴. Наиболее простое объяснение такой зависимости — образование равновесного комплекса, расход которого сопровождается появлением свободных радикалов, реагирующих с мономером¹⁶¹. Предложены и другие более сложные механизмы^{163, 165}.

Наиболее подробно изучено инициирование полимеризации комплексами ароматических аминов с карбоновыми кислотами и их производными. Установлена связь между энергетикой образования комплексов и кинетическими параметрами инициируемой ими полимеризации. Полученные результаты приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

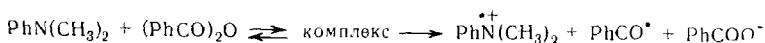
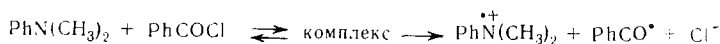
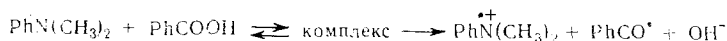
Зависимость энергии активации (E_a) полимеризации метилметакрилата при инициировании комплексом диметиланилина с различными акцепторами от условий реакции

Акцептор	Характеристика комплекса			E_a , ккал/моль				Ссылки на литературу
	$h\nu_{\text{макс.}}$ ккал/моль	K_D (25°)	$-\Delta H$, ккал/моль	без растворителя		в CH_3CN		
				темновая реакция	фотохимическая реакция	темно- вая реакция	фотохимическая реакция	
ТХФА	62,3	10,85	3,6	—	—	7,2	—	164
ФА	76,2	4	2,0	—	12,0	11,5	11,5	164, 166
ИЗФХ	79,5	6,65	1,8	—	—	8,8	—	164
БА	84,5	3,51	1,2	—	13,2	11,0	11,0	164, 166
БХ	84,5	9,5	1,1	13,5	—	7,0	—	162, 164
БК	—	—	—	13,2	6,4	—	—	161

Примечание: ТХФА—тетрахлорфталевый ангидрид, ФА—фталевый ангидрид, ИЗФХ—изофталойлхлорид, БА—бензойный ангидрид, БХ—бензоилхлорид, БК—бензойная кислота.

Реакции аминов с хлорангидридами кислот идут быстро. Например, при исходной концентрации 0,1 моль/л, время полупревращения составляет тысячные доли секунды¹⁶⁷. Для изучения подобных комплексов и их превращений используют низкотемпературную методику¹⁶⁸. Полосы комплексов ангидридов с аминами обнаружены при -196° . При повышении температуры на несколько десятков градусов идет химическая реакция, сопровождающаяся исчезновением комплекса. ИК-спектры указывают на уменьшение концентрации ангидридных и аминных групп и на образование при низких температурах аммониевой соли¹⁶⁸.

Предложены следующие схемы образования радикалов при переносе электрона в комплексах ароматических аминов^{161, 169}:



Сольватация ионов облегчает распад комплекса. В наибольшей степени эффект проявляется при образовании иона хлора, и наименее сильно для анион-радикала из фталевого ангидрида. Для сильных комплексов в полярном растворителе иногда удается зарегистрировать спектр ЭПР катион-радикала амина^{170, 171}. Показано, однако, что инициируют полимеризацию углеводородные радикалы¹⁷². На скорость распада ком-

плекса сильно влияют свет и присутствие кислорода, а также полярность среды^{160, 170, 171, 173–175}.

Кроме комплексов аминов с производными кислот, для инициирования полимеризации были использованы комплексы азотсодержащих гетероциклов с двуокисью серы и галоидметанами¹⁵⁰, комплексы полимеров с SO_2 и CCl_4 ^{150, 165}, предварительно облученные комплексы малеинового ангидрида с амидами^{176–178} и ТГФ^{179, 180}.

Механизм полимеризации, инициируемой комплексами, в состав которых входят мономеры, окончательно не выяснен. Ряд авторов придерживается мнения, что определяющим является взаимодействие радикал — мономер в переходном состоянии; другие считают, что особенно в образовании сополимеров чередующегося строения связаны с участием в реакции инициирования и роста цепи молекулярных донорно-акцепторных комплексов⁹. В комплекс может входить только один мономер — донор, при этом второй компонент является акцептором электронов^{149, 181}. Принято считать, что по такому механизму, например, происходит полимеризация N-винилиндола и N-винилпиррола под действием хлоранила, тетрацианэтилена и других акцепторов¹⁸², а также полимеризация N-винилкарбазола под действием хлоранила и тетранитрометана^{143, 183}. В некоторых случаях для инициирования применяли облучение комплекса в полосе переноса заряда¹⁸⁴.

Комплекс может также состоять из двух мономеров, один из которых имеет донорные, а другой — акцепторные свойства. Из реакций подобного типа исследованы, например, сополимеризация диоксена с малеиновым ангидридом^{185–187}; 1,2-диметоксиэтилена с малеиновым ангидридом¹⁸⁷; стирола и винилбутилового эфира с малеиновым ангидридом¹⁸⁸; винилбутилового эфира с акрилонитрилом и малеиновым ангидридом^{189, 190}; метилметакрилата с димером метилвинилкетона¹⁹¹ и с N-винилпирролидоном¹⁹², а также двуокиси серы с рядом олефиновых соединений — 1-метилциклопропеном¹⁴⁴, циклопентеном¹⁹³, бицикло-[2, 2, 1]-гептеном-2¹⁴⁸, стиролом и метилметакрилатом¹⁹⁴.

Для объяснения возможности полимеризации в случае слабых комплексов, не способных к полному переносу электрона с диссоциацией на радикалы, предполагается наличие взаимной активации донора и акцептора в комплексе¹⁴⁹.

Ценные сведения о реакционной способности комплекса дает изучение тройной сополимеризации. При этом в некоторых случаях реакцию, где донорный и акцепторный мономеры поочередно входят в полимерную цепь, можно рассматривать как бинарную сополимеризацию комплекса, образованного этими мономерами, с молекулой третьего мономера¹⁹⁵. Тройная сополимеризация изучалась для систем: стирол — малеиновый ангидрид — двуокись серы¹⁵¹; 2-хлорэтилвиниловый эфир — малеиновый ангидрид — акрилонитрил, диоксен^{145, 196, 197}; метилметакрилат — димер метилвинилкетона — стирол, акрилонитрил¹⁹¹; метилметакрилат — малеиновый ангидрид — N-винилпирролидон¹⁹⁸; циклопропен — акрилонитрил — двуокись серы¹⁹⁹; диоксен — малеиновый ангидрид — β -хлорэтилакрилат²⁰⁰; анетол — малеиновый ангидрид — β -хлорэтилметакрилат, метакрилонитрил, акрилонитрил¹⁹⁵. В последних трех работах изучена кинетика реакции.

Недавно проведено интересное исследование связи термодинамических констант комплексов, образованных двумя мономерами в различных растворителях, с реакционной способностью этих комплексов¹⁹⁷. Показано, что увеличение константы равновесия комплекса при смене растворителя ведет к увеличению скорости реакции. При сравнении же разных комплексов основное значение имеет не концентрация, а их ре-

акционная способность. Например, *n*-диоксен и 2-хлорэтилвиниловый эфир становятся, соответственно, в 31 и 11 раз более реакционноспособными, если они входят в состав комплекса с малеиновым ангидридом. В этой же работе предложена классификация, по которой все реакции полимеризации с участием комплексов разбиваются на несколько классов в зависимости от константы равновесия (K_p) комплекса. При $K_p \approx \approx 0,01$ реакция не идет или идет только в присутствии инициатора. С увеличением K_p до 0,1—1 возможна самопроизвольная радикальная или ионная реакция. Прочный комплекс ($K_p \rightarrow \infty$) не способен инициировать процесс полимеризации.

Таким образом, приведенные результаты указывают на широкие возможности изменять скорость и селективность полимеризационных процессов, строение и структуру полимеров путем связывания исходных мономеров в комплексы.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что число работ, в которых на основе кинетических данных исследовано превращение молекулярных комплексов в свободные радикалы, невелико. Механизм процесса, особенно в отсутствие света, недостаточно ясен. Перестройка электронной структуры при комплексообразовании, очевидно, может ослабить связь в одном из компонентов комплекса. В ряде случаев установлена корреляция сигнала ЭПР с энтальпией образования комплекса. Крайне важны исследования энтропийных вкладов в подобных процессах.

Большая скорость и обратимость комплексообразования часто приводят к неоднозначности полученных кинетических данных. Анализ экспериментальных результатов на электронных вычислительных машинах позволил бы оценить достоверность предлагаемых механизмов.

Необходимо искать новые корреляционные зависимости, связывающие термодинамические характеристики комплексообразования (K_p , ΔH , ΔS) с реакционной способностью молекулярных комплексов. По нашему мнению, в этом плане перспективны кинетические исследования систем, в которых конкурируют несколько процессов комплексообразования (например, взаимодействие реагирующих молекул между собой и с растворителем). Количественную оценку реакционной способности комплексов облегчает знание энергий сольватации частиц, образующихся из комплекса. В получении таких данных полезен метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Этот метод в ряде случаев дает надежные сведения и о термодинамических характеристиках молекулярных комплексов. Таким образом, наиболее успешный путь решения рассматриваемой в обзоре проблемы — это комбинация различных методов и приемов исследования (кинетика, фотохимия, в частности импульсная, методы ЭПР и ЯМР). Анализируя механизм образования радикалов из валентно-насыщенных молекул, необходимо учитывать возможность конкуренции процессов появления радикалов в результате переноса электрона в комплексе и непосредственно из исходных молекул под влиянием растворителя.

Рассмотрение вопроса о роли молекулярных комплексов в образовании свободных радикалов, особенно на примере процессов полимеризации, показывает, что радикальный и ионный механизмы связаны между собой более тесно, чем это предполагалось. Эта связь понятна, если начальной стадией является перенос электрона в молекулярном комплексе с образованием ион-радикалов. Изучение закономерностей превращения молекулярных комплексов в другие активные промежуточные продукты позволит управлять скоростью и селективностью самых различных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Усп. химии, **35**, 699 (1966).
3. R. S. Mulliken, W. B. Person, Molecular Complexes, N. Y., 1969.
4. R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, L.— N. Y., 1969.
5. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
6. Э. М. Косовер, в сб. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969, стр. 36.
7. В. П. Парини, Усп. химии, **31**, 822 (1962).
8. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Там же, **36**, 475 (1967).
9. N. G. Gaylord, A. Takahashi, Adv. Chem. Ser., **91**, 94 (1969).
10. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман, Кинетика и катализ, **6**, 601 (1965).
11. В. А. Полуэктов, ДАН, **195**, 889 (1970).
12. F. J. Bullock, Сб. Compreh. Biochem., **22**, 81 (1967).
13. И. В. Березин, К. Мартинек, ЖВХО им. Менделеева, **16**, 411, 1971.
14. D. V. Banthorpe, Chem. Revs., **70**, 295 (1970).
15. S. Seltzer, Adv. Alicycl. Chem., **2**, 19 (1968).
16. C. Brevard, J. M. Lehn, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4987 (1970).
17. R. Wolligang, Acc. Chem. Res., **3**, 48 (1970).
18. А. И. Коновалов, В. Д. Киселев, М. Б. Метелина, ЖОрХ, **6**, 1548 (1970).
19. A. Ledwith, H. J. Woods, J. Chem. Soc., (B), **1970**, 310.
20. J. B. Nagy, A. Bruylants, O. B. Nagy, Tetrahedron Letters, **1969**, 4825.
21. T. Yamaoka, S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 355 (1970).
22. T. Nogami, K. Yoshihara, S. Nagakura, Там же, **44**, 295 (1971).
23. T. Nogami, T. Yamaoka, K. Yoshihara, S. Nagakura, Там же, **44**, 380 (1971).
24. T. Nogami, K. Yoshihara, H. Hosoya, S. Nagakura, J. Phys. Chem., **73**, 2670 (1969).
25. Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, Вестн. МГУ, сер. хим., **1970**, № 2, 184.
26. D. H. Iles, A. Ledwith, J. Chem. Soc. (D), **1969**, 364.
27. Н. П. Глухоедов, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, ДАН, **187**, 597 (1969).
28. N. S. Isaacs, J. Chem. Soc., (B), **1966**, 1053.
29. R. F. Cozzens, T. A. Gover, J. Phys. Chem., **74**, 3003 (1970).
30. Y. Sato, M. Kinoshita, M. Sano, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan., **43**, 2370 (1970).
31. T. C. Bruice, M. J. Gregory, S. L. Walters, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1612 (1970).
32. M. K. Eberhardt, G. Chuchani, Tetrahedron, **26**, 955 (1970).
33. V. L. Heasley, S. K. Taylor, J. Org. Chem., **34**, 2779 (1969).
34. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», М., 1970.
35. M. Kinoshita, H. Akamatu, Nature, **207**, 291 (1965).
36. H. Yasuba, T. Imai, K. Okamoto, S. Kusabayashi, H. Mikawa, Bull. Chem. Soc. Japan., **43**, 3101 (1970).
37. M. Ohmasa, M. Kinoshita, M. Sano, H. Akamatu, Там же, **41**, 1998 (1968).
38. B. G. Anex, E. B. Hill, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3648 (1966).
39. W. Damerau, Naturforsch., **21b**, 937 (1966).
40. В. А. Гинсбург, Л. Л. Мартынова, М. Н. Васильева, ЖОХ, **37**, 1083 (1967).
41. В. В. Кардашевский и др., Там же, **39**, 463 (1969).
42. J. Aihara, M. Tsuda, H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Japan., **42**, 1824 (1969).
43. J. Aihara, M. Tsuda, H. Inokuchi, Там же, **43**, 2439 (1970).
44. A. Ledwith, H. J. Woods, J. Chem. Soc., (C), **1970**, 1422.
45. N. Mataga, Y. Murata, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3144 (1969).
46. Б. Ф. Минаев, А. Ф. Терпухова, Изв. вузов, физика, **1969**, № 10, 30.
47. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, «Мир», М., 1967.
48. N. Mataga, O. Tanimoto, Theor. chim. Acta, **15**, 111 (1969).
49. R. Potashnik, M. Ottolenghi, Chem. Phys. Letters, **6**, 525 (1970).
50. H. Masuhara, M. Shimada, N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan., **43**, 3316 (1970).
51. G. D. Short, C. A. Parker, Spectr. Acta, **23A**, 2487 (1967).
52. H. M. Rosenberg, E. C. Eimatis, J. Phys. Chem., **70**, 3494 (1966).
53. K. Egawa, N. Nakashima, N. Mataga, Ch. Yamanaka, Chem. Phys. Letters., **8**, 108 (1971).

54. J. Prochorow, R. Siegoczyński, Там же, **3**, 635 (1969).
55. S. Iwata, J. Tanaka, S. Nagakura, J. Chem. Phys., **47**, 2203 (1967).
56. H. Hayashi, S. Nagakura, Mol. Phys., **13**, 489 (1967).
57. H. Hayashi, S. Iwata, S. Nagakura, J. Chem. Phys., **50**, 993 (1969).
58. G. Briegleb, D. Wolf, Naturforsch., **25a**, 1925 (1970).
59. G. Briegleb, D. Wolf, Angew. Chem., **82**, 179 (1970).
60. R. Potashnik, C. R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, J. Phys. Chem., **73**, 3170 (1969).
61. G. Briegleb, H. Schuster, W. Herre, Chem. Phys. Letters, **4**, 53 (1969).
62. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, **4**, 405 (1963).
63. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, П. А. Стунжас, Там же, **7**, 686 (1966).
64. C. Lagercrantz, 6-th Intern. Symp. Free Radicals, Cambridge, 1963, AJ-1.
65. Г. М. Жидомиров, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, **8**, 1110 (1967).
66. P. Krebs, E. Sackmann, J. Schwarz, Chem. Phys. Letters, **8**, 417 (1971).
67. S. Niizuma, H. Kokubun, M. Koizumi, Там же, **7**, 279 (1970).
68. S. Niizuma, H. Kokubun, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 335 (1971).
69. K. M. C. Davis, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1965**, 2079.
70. H. Møllendal, J. Grundnes, E. Augdahl, Acta Chem. Scand., **23**, 3525 (1969).
71. M. Kroll, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1097 (1968).
72. R. L. Ward, J. Chem. Phys., **39**, 852 (1963).
73. F. E. Stewart, M. Eisner, Mol. Phys., **12**, 173 (1967).
74. R. Foster, J. W. Morris, Rec. trav. chim., **89**, 636 (1970).
75. E. M. Kosower, M. Mohammad, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3271 (1968).
76. D. Romans, W. H. Bruning, C. J. Michejdo, Там же, **91**, 3859 (1969).
77. Г. А. Абакумов, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1744.
78. D. F. Ilten, M. Calvin, J. Chem. Phys., **42**, 3760 (1965).
79. D. F. Ilten, M. E. Kronenberg, M. Calvin, Photochem. Photobiol., **7**, 331 (1968).
80. N. S. Isaacs, J. Paxton, Там же, **11**, 137 (1970).
81. D. P. Stevenson, G. M. Coppinger, J. Am. Chem. Soc., **84**, 149 (1962).
82. A. Ledwith, M. Sambhi, J. Chem. Soc., **1966**, 670.
83. V. I. Stenberg, R. D. Olson, C. T. Wang, N. Kulevsky, J. Org. Chem., **32**, 3227 (1967).
84. Г. Б. Сергеев, Усп. химии, **35**, 747 (1966).
85. Г. Б. Сергеев, Чэнь Юй-кунь, ДАН, **169**, 1354 (1966).
86. Г. Б. Сергеев, в сб. Современные проблемы физической химии, т. 4, Изд. МГУ, 1970, стр. 20.
87. В. В. Пеньковский, ТЭХ, **2**, 282 (1966).
88. H. J. Shine, R. D. Goodin, J. Org. Chem., **35**, 949 (1970).
89. F. E. Stewart, M. Eisner, W. R. Carper, J. Chem. Phys., **44**, 2866 (1966).
90. R. M. Haines, A. Pryce, L. Shields, J. Chem. Soc. (B), **1970**, 820.
91. S. Nishida, I. Moritani, T. Teraji, Там же, (D), **36** (1971).
92. R. T. Keys, W. R. Carper, J. Chem. Phys., **48**, 3682 (1968).
93. В. А. Гинсбург, А. Н. Медведев, С. С. Дубов, М. Ф. Лебедева, ДАН, **167**, 1083 (1966).
94. В. А. Гинсбург, А. Н. Медведев, М. Ф. Лебедева, С. С. Дубов, А. Я. Якубович, ЖОХ, **35**, 1418 (1965).
95. В. А. Гинсбург и др., Там же, **35**, 1924 (1965).
96. В. А. Гинсбург и др., Там же, **37**, 601 (1967).
97. В. А. Гинсбург и др., Там же, **37**, 611 (1967).
98. В. А. Гинсбург и др., Там же, **37**, 620 (1967).
99. В. А. Гинсбург и др., Там же, **37**, 1073 (1967).
100. В. А. Гинсбург и др., Там же, **37**, 1077 (1967).
101. В. А. Гинсбург и др., Там же, **37**, 2023 (1967).
102. А. Н. Медведев и др., Там же, **38**, 2462 (1968).
103. В. А. Гинсбург и др., Там же, **39**, 282 (1969).
104. P. S. Bailey, F. E. Potts, J. W. Ward, J. Am. Chem. Soc., **92**, 230 (1970).
105. W. H. Bruning, R. F. Nelson, L. S. Marcoux, R. N. Adams, J. Phys. Chem., **71**, 3055 (1967).
106. W. E. Thun, D. W. Moore, W. R. McBride, J. Org. Chem., **31**, 923 (1966).
107. W. M. Tolles, D. W. Moore, W. E. Thun, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3476 (1966).
108. S. Penczek, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, Там же, **90**, 2174 (1968).
109. Э. А. Ромоданова, И. С. Ромоданов, Ж. структ. химии, **9**, 903 (1968).
110. Д. Г. Победимский, Усп. химии, **40**, 254 (1971).
111. Л. Г. Привалова, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **161**, 1135 (1965).
112. А. Сент-Дьердьи, Введение в субмолекулярную биологию, «Наука», М., 1964.

113. A. Szent-Györgyi, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **58**, 2012 (1967).
114. Н. Е. Айнбиндер, В. С. Гречишкин, Г. И. Субботин, Опт. и спектр., **18**, 1081 (1965).
115. D. E. Fleischman, G. Tollin, Biochim. biophys. acta, **94**, 248 (1965).
116. D. E. Fleischman, G. Tollin, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **53**, 237 (1965).
117. У. Прайер, Свободные радикалы, Атомиздат, М., 1970, гл. 9.
118. C. Walling, H. P. Waits, J. Milovanovic, C. G. Rappiannonu, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4927 (1970).
119. M. L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2161 (1965).
120. C. Walling, L. Heaton, D. D. Tanner, Там же, **87**, 1715 (1965).
121. J. E. Dubois, F. Garnier, J. chim. phys., **63**, 351 (1966).
122. Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергучев, ТЭХ, **4**, 406 (1968).
123. M. L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3511 (1963).
124. M. L. Poutsma, Там же, **87**, 2172 (1965).
125. M. L. Poutsma, Там же, **87**, 4293 (1965).
126. M. L. Poutsma, J. Org. Chem., **31**, 4167 (1966).
127. M. L. Poutsma, Science, **157**, 997 (1967).
128. M. L. Poutsma, Methods in Free-Radical Chemistry, v. 1, N. Y., 1969, p. 80.
129. Ю. А. Сергучев, Г. Б. Сергеев, В. В. Смирнов, Е. А. Шилов, Укр. хим. ж., **38**, № 7 (1972).
130. M. K. Eberhardt, Tetrahedron, **21**, 1383, 1391 (1965).
131. M. K. Eberhardt, Там же, **23**, 3029 (1967).
132. L. R. Byrd, M. C. Caserio, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5422 (1970).
133. L. Heasley, C. L. Frye, G. E. Heasley, K. A. Martin, D. A. Redfield, P. S. Wilday, Tetrahedron Letters, **1970**, 1573.
134. F. P. Boerwinkle, A. Hassner, Там же, **1968**, 3921.
135. A. Hassner, F. P. Boerwinkle, J. Am. Chem. Soc., **90**, 216 (1968).
136. A. Hassner, F. P. Boerwinkle, Tetrahedron Letters, **1969**, 3309.
137. A. Hassner, F. P. Boerwinkle, A. B. Levy, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4879 (1970).
138. P. Boldt, L. Schulz, U. Klinsmann, H. Köster, W. Thielecke, Tetrahedron, **26**, 3591 (1970).
139. Ф. С. Дьячковский, Н. Е. Хрущ, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, **9**, 1006 (1968).
140. И. А. Леенсон, Г. Б. Сергеев, ЖФХ, **44**, 1146 (1970).
141. И. А. Леенсон, Г. Б. Сергеев, Химия выс. энергий, **5**, 370 (1971).
142. G. B. Butler, Pure Appl. Chem., **23**, 255 (1970).
143. J. Pac, P. H. Plesch, Polymer, **8**, 237 (1967).
144. S. Iwatsuki, T. Kokubo, C. Yamashita, J. Polymer Sci., **A-1**, **6**, 2441 (1968).
145. Y. Yamashita, S. Iwatsuki, T. Kokubo, Там же, **C**, № 23, 753 (1969).
146. M. Čáпка, V. Bažant V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Comm., **33**, 2886 (1968).
147. В. П. Zubov, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., **13A**, 1305 (1971).
148. N. L. Zutty, C. W. Wilson, G. H. Potter, D. C. Priest, C. J. Whitworth, J. Polymer Sci., **A3**, 2781 (1965).
149. L. P. Ellinger, Adv. Macromolec. Chem., **1**, 169 (1968).
150. M. Matsuda, Y. Ishioroshi, Makromolek. Chem., **126**, 16 (1969).
151. M. Matsuda, K. Abe, J. Polymer Sci., **A-1**, **6**, 1441 (1968).
152. С. Н. Новиков, А. Н. Праведников, Высокомол. соед., **11Б**, 784 (1969).
153. S. Tazuke, S. Okamura, J. Polymer Sci., **A-1**, **6**, 2907 (1968).
154. S. Tazuke, S. Okamura, Там же, **B6**, 173 (1968).
155. S. Tazuke, M. Asai, S. Ikeda, S. Okamura, Там же, **B5**, 453 (1967).
156. M. Yamamoto, S. Nishimoto, M. Ohoka, Y. Nishijima, Macromolecules, **3**, 706 (1970).
157. S. Tazuke, Chemistry of high polymers, **27**, 673 (1970).
158. K. Tsuji, K. Takakura, M. Nishii, K. Hayashi, S. Okamura, J. Polymer Sci., **A-1**, **4**, 2028 (1966).
159. D. J. Metz, Adv. Chem. Ser., **91**, 202 (1969).
160. С. Д. Ставрова, Г. В. Перегудов, С. Б. Гольштейн, С. С. Медведев, ДАН, **169**, 630 (1966).
161. М. Ф. Маргаритова, С. Д. Евстратова, Высокомол. соед., **3**, 390, 398 (1961).
162. С. Д. Ставрова, И. П. Чихачева, С. С. Медведев, Там же, **9Б**, 443 (1967).
163. M. Matsuda, T. Higayama, J. Polymer Sci., **A-1**, **5**, 2769 (1967).
164. С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, С. С. Медведев, ДАН, **188**, 591 (1969).
165. M. Matsuda, Y. Ishioroshi, J. Polymer Sci., **A-1**, **8**, 387 (1970).
166. С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **10A**, 657 (1968).
167. С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, ДАН, **148**, 1323 (1963).

168. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Там же, **191**, 391 (1970).
169. С. Д. Ставрова, И. П. Чихачева, Н. И. Мягчилова, С. С. Медведев, Там же, **188**, 852 (1969).
170. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Там же, **164**, 1293 (1965).
171. С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, И. П. Савелова, С. С. Медведев, Там же, **181**, 134 (1968).
172. С. Д. Ставрова, С. Б. Гольштейн, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **11Б**, 250 (1969).
173. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Там же, **8**, 1136, (1966).
174. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, ДАН, **169**, 876 (1966).
175. С. Д. Ставрова, И. П. Чихачева, О. И. Непогодина, В. П. Мисина, С. С. Медведев, Там же, **194**, 1135 (1970).
176. Н. Тамура, М. Такака, N. Murata, J. Chem. Soc. Jap., Industr. Chem. Sect., **72**, 2506, A 140 (1969).
177. Н. Тамура, М. Такака, M. Murata, Там же, **73**, 800, A45 (1970).
178. Н. Тамура, М. Такака, N. Murata, Там же, **73**, 844, A48 (1970).
179. C. E. Bawn, A. Ledwith, A. Parry, Chem. Comm., **1965**, 490.
180. Н. Тамура, K. Sakaue, М. Такака, N. Murata, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sect., **72**, 304, A12 (1969).
181. N. G. Gaylord, J. Polymer Sci., **D4**, 183 (1970).
182. Н. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, Там же, **B4**, 623 (1966).
183. Н. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, Там же, **B4**, 261 (1966).
184. T. J. Mao, R. J. Eldred, Там же, **A-1**, 5, 1741 (1965).
185. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., **89**, 205 (1965).
186. S. Iwatsuki, K. Nishio, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sect., **70**, 384, A26 (1967).
187. T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., **123**, 256 (1969).
188. С. Н. Новиков, Р. А. Караханов, А. Н. Праведников, Высокомол. соед., **9Б**, 8 (1967).
189. S. Tazuke, S. Okamura, J. Polymer Sci., **A-1**, 7, 715 (1969).
190. С. Н. Новиков, Л. И. Данилина, А. Н. Праведников, Высокомол. соед., **12А**, 1751 (1970).
191. Н. Тамура, S. Morita, K. Kakimoto, М. Такака, N. Murata, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **73**, 217, A9 (1970).
192. Н. Тамура, М. Такака, N. Murata, Bull. Chem. Soc. Japan., **42**, 3042 (1969).
193. S. Iwatsuki, T. Okada, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., **A-1**, 6, 2451 (1968).
194. P. Ghosh, K. F. O'Driscoll, Там же, **B4**, 519, (1966).
195. T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Macromolecules, **3**, 518 (1970).
196. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., **A-1**, 5, 1753 (1967).
197. T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Macromolecules, **1**, 482 (1968).
198. Н. Тамура, М. Такака, N. Murata, Bull. Chem. Soc. Japan., **42**, 3041 (1969).
199. T. Kokubo, K. Sakai, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **73**, 2488, A136 (1970).
200. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Там же, **68**, 1963, A107 (1965).

Химический факультет
Каф. химической кинетики МГУ