

УДК 541.124.13

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А. Д. Степухович и В. И. Бабаян

Обзор посвящен перегруппировкам алкильных радикалов, происходящим в различных газофазных процессах. Рассмотрены внутримолекулярные изомеризации, протекающие с миграцией атома водорода с образованием трех-, четырех-, пяти- и шестичленных переходных состояний. Обсуждается возможность изомеризации малых алкильных радикалов (этил, пропильные радикалы) и переход водорода к соседнему атому углерода в длинно-цепочечных радикалах. Рассмотрен механизм процесса.

Библиография — 82 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1610
II. 1,2-Миграция атома водорода	1611
III. 1,3-Миграция водорода	1618
IV. Миграция атома водорода к более отдаленному атому углерода, несущему свободную валентность	1620
V. Механизм миграции водорода в алкильных радикалах	1623

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди различных реакций свободных радикалов особый интерес представляют реакции внутримолекулярной изомеризации радикалов, приводящие к перемещению свободной валентности вдоль углеродного скелета частицы от одного атома углерода к другому. Благодаря изомеризации строение продуктов в процессах, протекающих при участии свободных радикалов, может значительно отличаться от строения веществ, образование которых можно было бы ожидать при отсутствии радикальных перегруппировок. В ряде цепных процессов изомеризация первоначально образующихся радикалов может приводить к замене менее активных промежуточных центров более активными. В полимеризационных процессах такие перегруппировки приводят к разветвлению и сшиванию полимерных цепей.

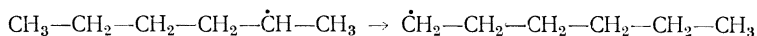
Представление об изомеризации радикалов возникло и стало развиваться фактически сразу же после установления факта существования свободных радикалов и выяснения роли, которую они могут играть при различных химических превращениях. Уже в 40-х — 50-х годах изомеризация радикалов привлекалась для объяснения опытных данных по термическому распаду^{1,2}, изомеризации³, окислению^{4,5,6} и другим реакциям^{7,8} органических соединений, осуществляющимися при участии свободных радикалов. Однако следует отметить, что в это время доказательств реальности процессов такого рода фактически не было.

Этот недостаток в значительной степени устранен в 60-х годах, когда исследования в области радикальной изомеризации были направлены на идентификацию радикальных центров. К настоящему времени получены и первые количественные данные по кинетическим характеристикам изомеризационных процессов. При термическом или фотохимическом

разложениях различных органических соединений два или более изомерных радикала образуются с почти одинаково вероятными независимыми путями, и даже идентификация радикалов и применение меченых атомов не всегда может однозначно указать на наличие в системе радикальной перегруппировки. Довольно часто образование в системе структурно изомерных радикалов или продуктов можно объяснить последовательностью бимолекулярных радикальных реакций замещения, присоединения и распада, не прибегая к представлению о радикальной изомеризации. Поэтому в литературе, посвященной свободно-радикальным процессам в газовой фазе, накопилось множество противоречивых данных и выводов относительно возможности изомеризации алкильных радикалов посредством миграции атома водорода.

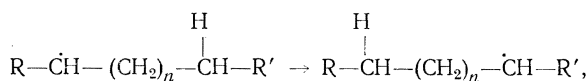
Настоящий обзор посвящен перегруппировкам алкильных радикалов в газовой фазе. Обобщающая литература по этому вопросу малочисленна. Мы можем указать лишь одну обзорную статью на чешском языке⁹ и краткое изложение некоторых вопросов перегруппировки радикалов в газовой фазе в монографиях Семенова¹⁰, Прайера¹¹ и Магарила¹², Фрейдлиной и сотр.¹³. Для классификации перегруппировок в обзоре принят развитый структурно-химический принцип 1,2; 1,3; 1,4; 1,5;... миграций атома водорода. Цифровые величины показывают взаимное расположение двух центров перегруппировки. Однако там, где это удобно, мы пользуемся подходом Рабиновича¹⁴, обозначая перемещения атома водорода как процесс Nab , где N — количество звеньев кольца циклического переходного состояния, равное 3, 4, 5, ..., $a=p, s$ или t — относится к первичным, вторичным или третичным разрывающимся связям $C-H$ и $b=p, s$ или t — относится к образующимся $C-H$ -связям.

Таким образом, изомеризация



будет обозначаться как реакция $6ps$, что соответствует по первой классификации 1,5-миграции водорода. Обозначения Рабиновича имеют то преимущество, что в них отражены два важных фактора, обуславливающих наступление перегруппировки: размер кольца переходного состояния и термохимия процесса, т. е. превращение менее стабильного радикала в более стабильный (первичного во вторичный или третичный) или наоборот.

Внутримолекулярные перегруппировки радикалов обычно рассматривают как реакции радикала с самим собой. В соответствии с этим в данном обзоре рассматриваются реакции внутримолекулярного замещения алкильных радикалов, которые схематически могут быть представлены в виде



где RR' — либо атом водорода, либо углеводородный радикал.

II. 1,2-МИГРАЦИЯ АТОМА ВОДОРОДА

Относительно возможности перегруппировок алкильных радикалов, сопровождаемых переходом атома водорода от углеродного атома, соседнего с атомом, несущим неспаренный электрон, в литературе высказываются противоречивые мнения. Для объяснения продуктов реакций многим авторам приходится обращаться к представлению об 1,2-мигра-

ции водородного атома; однако никому не удалось строго обосновать перегруппировку такого типа.

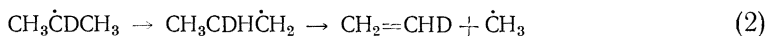
Глазбрук и Пирсон¹ исследовали фотолиз диизопропилкетона, улавливая образующиеся радикалы металлической ртутью. При добавлении в систему иодида ртути неожиданно был получен *n*-пропилмеркуриодид. Это привело авторов к выводу, что образующиеся при первичном фотолитическом акте изопропильные радикалы изомеризуются по реакции $3ps$ в *n*-пропильные радикалы, причем изомеризация, по-видимому, происходит в момент соединения радикала с ртутью, так как в отсутствие последней перегруппировки не происходит



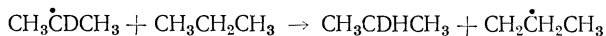
Такое заключение подвергли сомнению Караш и сотр.^{15, 16}, которые, исследуя термическое разложение перекисей *n*-пропила и *i*-пропила в CCl_4 , не обнаружили перегруппировок образующихся алкильных радикалов и распространили вывод об отсутствии изомеризации на газофазные реакции.

Известно, что распад алкильных радикалов происходит по связи, находящейся в β -положении к свободной валентности¹⁷ (β -правило). При наличии изомеризации радикалов должны наблюдаться кажущиеся отклонения от этого правила. Так, при распаде изопропильных радикалов должны были бы образоваться этилен и метильный радикал, при распаде *n*-бутильных радикалов — метильный радикал и пропилен и т. д. Обнаружение в системе продуктов такого «аномального» распада могло бы явиться серьезным указанием наличия в системе радикальных перегруппировок.

Геллер и Гордон¹⁸ изучали фотолиз диизопропилкетона- D_2 при температурах 200—500° и давлениях 14—16 мм рт. ст. В высокотемпературной области 407—504° они обнаружили этилен и метан в соотношении, близком к единице. Авторы предположили, что в этих условиях существенную роль начинает играть реакция аномального распада изопропильного радикала;



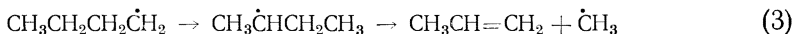
На присутствие в системе радикала *n*-пропила указывает также появление на хроматографе пика, соответствующего 2-метилпентану, который является продуктом соединения *n*- и изопропильных радикалов, образование *n*-пропила другими путями, а именно прилипанием $H\cdot$ к пропилену или межмолекулярной изомеризацией:



и «атомарный крекинг» в этих условиях не происходил. Если реакция (2) идет через две стадии: перегруппировку и распад, то, по мнению авторов, лимитирующей является изомеризация.

Реакция аномального распада изопропильных радикалов $CH_3\dot{C}HCH_3 \rightarrow \dot{C}H_3 + CH_2=CH_2$, как считают в работе¹⁸, ответственна за образование части этилена, являющегося побочным продуктом пиролиза изобутана. Найденная для интервала температур 440—541° и давлений 50—150 мм рт. ст. константа скорости этой реакции в известной мере согласуется с результатами Геллера¹⁸ (табл. 1). Несколько отличное значение константы скорости этой реакции для температур 417—493° получили Керр и Тротман-Дикенсон²⁰ при фотолизе изомасляного альдегида.

Подобным образом β -правило нарушается при распаде бутильных радикалов. Исследуя фотолиз *n*-валерианового альдегида при 300—416°, те же авторы²¹ обнаружили быстрый рост количеств метана и пропилена при сохранении отношения [метан]/[пропилен] ≈ 1 . В качестве причины была названа реакция аномального распада, заключающаяся в 1,3-миграции водорода и разрыве C—C-связи:

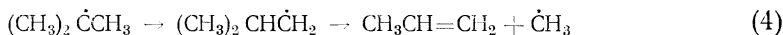


Так же как и в работе¹⁸, остается неясным вопрос, происходит ли перегруппировка раньше распада или одновременно с ним. Авторы, однако, считают, что изомеризация предшествует распаду: первая стадия реакции является экзотермической и образующийся *втор.*-бутильный радикал обладает большим запасом энергии, чем нужно для распада. Если такой радикал не дезактивируется при столкновении (вероятность этого процесса при небольших давлениях мала), то он, конечно, распадается.

Реакцию, аналогичную (3), еще ранее привлекали Биютер и Сте-си²² для объяснения приблизительного равенства скоростей образования метана и пропилена при фоторазложении *n*-бутана (250—400°, 200 мм рт. ст.), сенсibilизированной ртутью. Реакция такого типа должна сопровождаться 1,2- или 1,3-миграцией водорода.

Заключение об изомеризации *n*-бутильного радикала во *втор.*-бутильный, с последующим распадом на метильный радикал, сделали также Лин и Бек²³ на основании результатов исследования кинетики вторичного образования метана при термическом разложении этана (550—726°, 10÷600 мм рт. ст.). По-видимому, реакция действительно идет в две стадии, так как при больших процентах превращения наличие в системе *цис*- и *транс*-бутенов-2 может свидетельствовать о существовании *втор.*-бутильных радикалов.

Изомеризацию *трет.*-бутильных радикалов изучали Бирелл и Тротман-Дикенсон²⁴ при фотонинцированном разложении триметилацетальдегида. При температурах выше 470° они получили значительные количества пропилена и метана. Авторы объясняют это реакциями изомеризации и затем распада *трет.*-бутила:



Таким образом видно, что существует ряд исследований, результаты которых как будто свидетельствуют о возможности миграции водорода через трехчленное циклическое переходное состояние при обычных экспериментальных условиях крекинга и фотолиза. В табл. 1 приведены кинетические параметры таких реакций.

Однако существуют не менее убедительные свидетельства тому, что распад углеводородных радикалов происходит всегда по β -правилу. Так, Джексон и Мак-Несби²⁵ изучали термическое разложение 1,1,1-пропана- D_3 при 472—553° и давлении ~ 50 мм рт. ст. В этих условиях *n*-пропильный радикал быстро распадался на этилен и метил, а для изопропила предполагались четыре возможных пути распада:

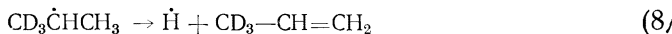
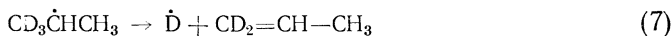
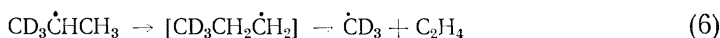
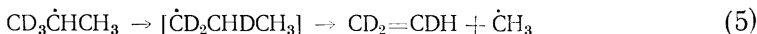
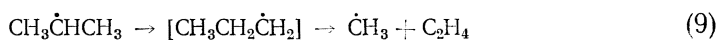


ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры аномального распада алкильных радикалов

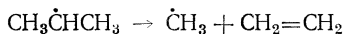
Реакция	T, °K	lg A, сек. ⁻¹	E, ккал/моль ⁻¹	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{DCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHD} + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	686—777	15,05	$32,5 \pm 2,0$	18
$i\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	690—770	10,6	29,5	20
	713—814	$12,0 \pm 0,2$	$34,5 \pm 0,5$	19
	690—814	$11,28 \pm 0,68$	$31,88 \pm 2,30$	25
$n\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	523—650	11,0	23	22, 26, 27
	571—689	12,1	27,1	21, 26, 27
$n\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{втор.}\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$	913—933	14,71	41,0	23
$\text{трет.}\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	742—797	16,0	46,3	24, 27
	—	8,5	18,5	26

Авторы обнаружили 3% $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$, который, по их мнению, образовался по реакции (5). Отношение выхода этилена, образующегося за счет изомеризации, к пропилену соответствует отношению $(k_5 + k_6)/(k_7 + k_8)$ и отношению k_9/k_{10} , где



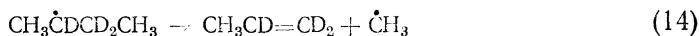
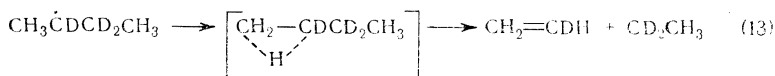
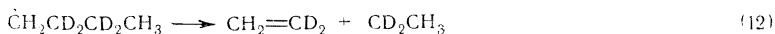
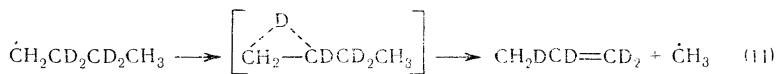
Для указанного интервала температур значение этого отношения в среднем равно 0,88. Последняя величина в общем растет с увеличением температуры, хотя авторы^{18,29} отмечают обратное. Таким образом, несмотря на то, что эта работа не отрицает в принципе возможности *3ps*-изомеризации небольшого радикала, при обычных условиях крекинга этот процесс, по-видимому, имеет небольшое распространение и вряд ли может конкурировать с другими реакциями изопропильного радикала.

В работе³⁰ исследован фотолиз диизопропилртути в струе при 150—300° и давлении ~4 мм рт. ст. Получен единственный C_6 -углеводород—2,3-диметилбутан, который образуется при рекомбинации изопропильных радикалов. Изомеризации $i\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$ в $n\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$ не происходит. Однако наличие в продуктах реакции также изобутана и этилена предполагает протекание реакции:



что вполне согласуется с данными работы¹⁸. Результаты исследования³⁰ наводят на мысль, что стадии распада и изомеризации протекают одновременно. Об этом говорит отсутствие в системе других изомерных гексанов при добавлении перфторциклогексана. Поскольку даже с добавкой давление в системе не превышало ~4,5 мм рт. ст., дезактивация за счет перфторциклогексана маловероятна.

Мак-Несби и сотр.³¹ изучали пиролиз ацетона в присутствии 2,2; 3,3-*n*-бутана- D_4 при 365—506° и 32 мм рт. ст. Предполагалось два способа распада каждого из бутильных радикалов:

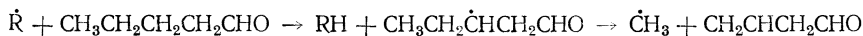
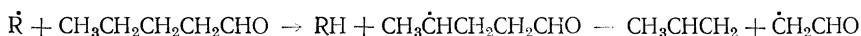


Исследование масс-спектров этиленовой (в основном $\text{CH}_2=\text{CD}_2$) и пропиленовой фракций приводит к выводу, что происходят главным образом реакции (12) и (14). Реакция (11), — 1,2-миграция дейтерия, — не особенно существенна, так как количество пропилена- D_4 составляет не более 1% к основному продукту — пропилену- D_3 . Этилена- D_1 образуется очень мало, либо совсем не образуется. Таким образом, изомеризации типов $3sp$ и $3ps$ в таких экспериментальных условиях идут в незначительной степени.

Тем не менее, образование в основном пропилена- D_3 вовсе не означает малую степень изомеризации бутильных радикалов^{21, 24}. Образование такого пропилена может быть объяснено также 1,3-миграцией дейтерия с последующим распадом по реакции, аналогичной (3):

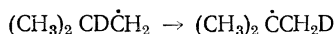


Исследуя изотопный состав метановой фракции, Гордон и Мак-Несби³² не обнаружили в ней дидейтерометана, который должен был бы образоваться, так как метильные радикалы в этих условиях ($400\text{--}450^\circ$) отщепляют дейтерий более чем вдвое легче водорода. Одинаковые выходы метана и пропилена в работе²¹ могут быть объяснены отрывом свободными радикалами эквивалентных атомов водорода n -валерианового альдегида у β - и γ -углеродов с последующим распадом протяженных радикалов:

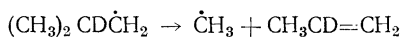


Фрей и Хэпп³³, исследуя разложение ди- n - и ди-втор.-бутиlrтуты при 490° и 1—5 мм рт. ст., также нашли, что распад n - и втор.-бутильных радикалов происходит в соответствии с β -правилом, а изомеризация $n\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9 \rightleftharpoons \text{втор.-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$ с последующим распадом в этих условиях, если и происходит, то в очень малой степени ($\sim 0,1\%$). Было также показано³⁴, что при малых давлениях и при $350\text{--}525^\circ$ n -бутильный радикал распадается только на этилен и этильный радикал, а втор.-бутильный — только на пропилен и метильный радикал. Что касается распадов первичного и трет.-изобутильных радикалов, то и они происходят по β -правилу.

Изомеризацию изобутильных радикалов изучали также Мак-Несби и Джексон при термическом разложении изобутана-2- D при $45\text{--}56$ мм рт. ст.³⁵ При 540° скорость реакции изомеризации:



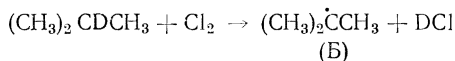
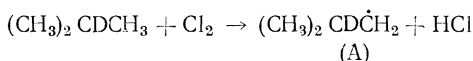
составляет только одну сотую от скорости прямого распада



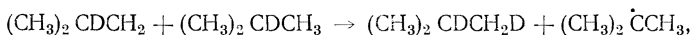
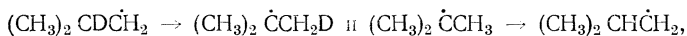
Таким образом, из приведенных данных видно, что обычная техника и методика экспериментов не позволяют решить вопрос о возможности 1,2- или 1,3-миграции водорода в алкильных радикалах и указывают лишь на очень малую роль этих процессов при крекинге и фотолизе многих органических соединений. В частности, β -правило для распада алкильных радикалов выполняется с очень большой точностью.

Также незначительной является 3 *sp* изомеризация n - $\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$ в i - $\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$. В уже рассмотренной работе³⁰ единственным гексаном при фотолизе ди- n -пропилртути при 380—460° явился n -гексан. Аналогично при фотолизе ди- n -пропилкетона (55—357°, 8—115 мм рт. ст.) 98% фракций C_6 составил n -гексан³⁶. Лоссинг³⁴ также показал, что продуктами распада n -пропильных радикалов являются этилен и метильные радикалы.

Наиболее точные результаты, по которым можно судить об 1,2-миграции водорода в радикалах как в газовой, так и в жидкой фазе, получены при работе с мечеными атомами изотопами водорода и углерода. Браун и Рассел³⁷ фотохимически хлорировали 2-метилпропан-2-Д при —15°. Продуктами реакции явились *трет*-бутилхлорид, изобутилхлорид, хлористый водород и дейтероводород. Это указывает на протекание двух реакций:



О наличии перегруппировок радикалов (А) и (Б) авторы судили по соответствию отношений DCl/HCl и *трет*-бутилхлорид/изобутилхлорид. Прекрасное соответствие этих отношений ясно указывает на отсутствие сколько-нибудь значительной изомеризации с переходом водорода по схемам:



являющейся по сути дела межмолекулярной изомеризацией.

С другой стороны, Бхардвей и Ли³⁸, изучая изомеризацию этил-1-¹⁴С-иодида в этил-2-¹⁴С-иодид под влиянием γ -облучения, обнаружили, что при комнатной температуре в 2%-ном водном растворе этил-1-¹⁴С-иодида на каждые 100 эв поглощенной энергии, независимо от дозы облучения, образуется 0,28 молекул этил-2-¹⁴С-иодида*. Но добавление 1% иода перед облучением снижает степень перегруппировки до нуля. Наиболее вероятным механизмом процесса авторы считают 1,2-миграцию водорода



Действие иода объясняется большей скоростью присоединения его к этилу по сравнению со скоростью реакции (15). Образование этил-2-¹⁴С-иодида другим путем, а именно реакцией между основными продук-

* Число молекул, перегруппировавшихся при поглощении 100 эв энергии, обозначается буквой G.

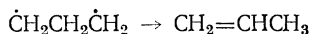
тами — этиленом и иодистым водородом:



в принципе возможно, но тогда остается неясным ярко выраженное ингибирующее действие иода. Аналогично, при облучении γ -лучами 2% водного раствора этанола-1- ^{14}C образуется этанол-2- ^{14}C с $G \approx 0,04$ ³⁹, что также свидетельствует о миграции водорода. Большее значение G в³⁸ объясняется легкостью образования этильного радикала из этилиодида по сравнению с этанолом.

Существует ряд экспериментальных данных также и иного характера, свидетельствующих о возможности перемещения атома водорода к соседнему атому углерода, несущему свободную валентность. Так, Галлер и Кветановик⁴⁰, изучая ртутнофотосенсибилизированное разложение C_2H_4 , C_2D_4 и *цис*- $\text{C}_2\text{D}_2\text{H}_2$ при комнатной температуре и 16—750 мм рт. ст., нашли, что в этом процессе основные продукты (водород и ацетилен) получаются не по радикальному механизму, а вследствие гомогенных внутримолекулярных процессов. При фотолизе *цис*- $\text{C}_2\text{D}_2\text{H}_2$ изотопный состав образующегося водорода находится в отношении $\text{H}_2 : \text{HD} : \text{D}_2 = 2 : 5,7 : 1$. Одним из объяснений этого факта является признание возможности перемещения водорода в возбужденных частицах. Имеющиеся данные не позволяют точно обосновать механизм процесса, но за переход водорода между углеродными атомами говорит изомеризация *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ в *анти*-форму, которая происходит даже в случае ударной дезактивации возбужденных частиц (большая добавка CO_2). С другой стороны, если атомы водорода в этилене в возбужденном состоянии обмениваются между собой, то изотопный состав по водороду должен быть одинаков вне зависимости от того, *цис*- или *анти*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ подвергаются разложению, сенсибилизированному ртутью. При разложении *анти*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ изотопный состав водорода $\text{H}_2 : \text{HD} : \text{D}_2 = 1,8 : 4,6 : 1$ ⁴¹. Это доказывает, что в этилене, возбужденном $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$, происходит внутримолекулярный обмен водорода. Однако, по мнению авторов⁴², этот процесс маловероятен при прямом фотолизе в вакууме в УФ-области (1849—1236 Å).

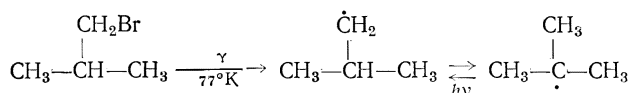
Скала и Ауслос⁴³, исследуя фотолиз $(\text{CH}_3)_2\text{CDCH}_2\text{CH}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ светом 1048—1470 Å при давлении несколько мм рт. ст., пришли к выводу о перегруппировках в пропилиденовых $\text{H}_3\text{CCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ и этилиденовых $\text{CHCD}_3 \rightarrow \text{CHD}=\text{CD}_2$ бирадикалах. Аналогично исследования фотолиза этана (1048—1067 Å) показывают^{44—52}, что при этих энергиях важнейшим процессом является отщепление молекулярного водорода, и оно происходит почти полностью от одного атома углерода. Образующийся колебательно возбужденный этилен при дезактивации перегруппировывается в этилен $\text{CH}_3\text{CH}_3^* \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$. Подобные перегруппировки с 1,2-перемещением водорода или дейтерия наблюдаются при фотолизе других соединений. Миграция водорода *3sp* в бирадикале триметилена происходит при изомеризации циклопропана в пропилен (см. обзор⁹). Как найдено⁵³, энергия активации такого перехода



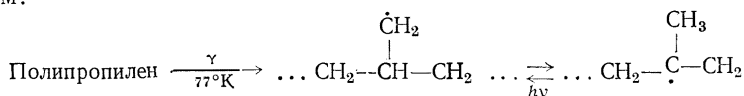
составляет всего лишь 9,5 ккал/моль.

Имеется ряд экспериментальных данных, которые указывают на наличие перегруппировок углеводородных радикалов и в твердой фазе. В работе⁵⁴ обнаружено изменение сверхтонкой структуры спектра ЭПР пропильного радикала, отражающее превращение последнего в изо-

пропильный радикал, и самопроизвольный переход спектра изобутильного радикала в спектр *трет.*-бутильного радикала. Эти переходы происходят при температуре жидкого азота. Аналогичную картину наблюдали Ивасаки и Торияма⁵⁵ при исследовании методом ЭПР фотоиндуцированного радикального превращения изобутилбромида при 77° К. γ -Облучение этого соединения приводит к образованию первичных изобутильных радикалов, которые за время хранения (~ 40 дней) в темноте при 77° К самопроизвольно переходят в *трет.*-бутильные радикалы. Освещение последних УФ-светом при той же температуре в течение 90 минут приводит к изобутильным радикалам, т. е.



Аналогичные переходы происходят при γ -облучении многих полимеров при 77° К. В случае полипропилена⁵⁶ процесс происходит следующим образом:



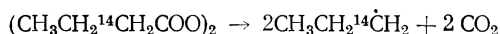
Обобщая, можно сказать, что под влиянием УФ-света при температуре жидкого азота происходит *3pt*-миграция водорода с образованием энергетически менее выгодного радикала. Обратный процесс, как и следовало ожидать, происходит самопроизвольно.

Явление изомеризации радикалов в газовой фазе с 1,2-миграцией водорода пока еще мало изучено даже в качественном отношении. Исходя из рассмотренных данных, следует, по-видимому, признать, что этот процесс принципиально возможен. Он безусловно затруднен при обычных условиях крекинга углеводородов (до 600°), но, вероятно, имеет место в превращениях «горячих» частиц, а также в свободно-радикальных процессах, в которых последующие реакции радикала являются «медленными». Возможно, внутримолекулярные перегруппировки простейших алкильных радикалов удастся обнаружить при исследовании процессов, происходящих при более высоких температурах (~ 1000 – 1500°) и низких давлениях.

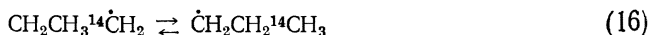
III. 1,3-МИГРАЦИЯ ВОДОРОДА

Данных о 4 *ab*-миграции атома водорода в алкильных радикалах в газовой фазе получено еще меньше. Помимо вышеупомянутых исследований Тротмана-Дикенсона^{21, 24}, следует указать на работу Рабиновича и сотр.¹⁴, которые, изучая внутримолекулярную изомеризацию многих колебательно-возбужденных алкильных радикалов, пришли к выводу, что перегруппировки с $N < 5$ являются незначительными и не могут происходить как простая передача атома.

О возможности 1,3-миграции водорода свидетельствует работа Реутова и Шаткиной⁵⁷. Применив изотоп ^{14}C , они нашли, что свободный пропильный радикал, образующийся при термическом разложении перекиси *n*-бутирила, меченой по α -положению, в кипящем CCl_4 :

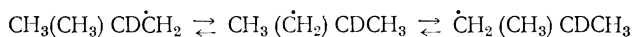


изомеризуется с миграцией атома Н из β -положения:



На основании анализа продуктов распада доказано, что в указанных условиях такая изомеризация происходит на $4,0 \pm 0,5\%$. Стремясь подтвердить реакцию (16) независимым способом, Реутов и сотр.⁵⁸ исследовали пиролиз α -D₂-перекиси бутирила в кипящем CCl₄. При этом, наряду с нормальным продуктом, было обнаружено образование (в количестве $1,3 \pm 0,1\%$) аномального продукта CD₂HCH₂CH₂Cl, что также указывает на протекание изомеризации (16). Замена CCl₄ на бромформ в качестве растворителя приводит к снижению выхода перегруппированного продукта ($0,68 \pm 0,1\%$ при 140°)⁵⁹, что объясняется уменьшением времени жизни свободного радикала. Показано также, что строение продукта перегруппировки нельзя объяснить обменными реакциями при осуществлении анализа.

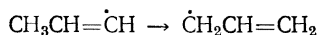
Одним, скорее интересным, чем убедительным, доказательством возможности 1,3-миграции водорода являются опыты Воеводского с сотр.⁶⁰⁻⁶³. На основании кинетических вычислений авторы⁶⁰ доказали, что наблюдаемую в различных работах большую скорость обмена водорода на дейтерий в алкильных радикалах при комнатной температуре можно объяснить реакциями $RH + D_2 \rightarrow RD + HD$, $RHD + D_2 \rightarrow RD_2 + HD$ и т. д., причем обмениваться могут только атомы водорода, связанные с углеродом, несущим свободную валентность. Однако дальнейшие исследования⁶¹⁻⁶³ указывают, что это ограничение распространяется только на соседние атомы углерода. Если свободная валентность может самопроизвольно переходить на другой углеродный атом, то вероятен дальнейший обмен водорода. В результате должен образоваться радикал с большим содержанием дейтерия, чем без изомеризации. В случае изобутильных радикалов, образующихся по реакции $(CH_3)_2C = CH_2 + D \rightarrow (CH_3)_2CD\dot{C}H_2$, показано⁶¹, что фракция углеводородов C₈, появление которой связано с рекомбинацией этих радикалов, характеризуется степенью обмена 40—50%, в то время как без учета изомеризации максимальная глубина обмена должна составить 30%. Следовательно, при комнатной температуре возможны изомеризации



с 1,3-миграцией водорода. Вместе с тем, на примере изопропильного радикала и радикалов типа $(CH_3)_2CD\dot{C}(CH_3)_2$ ⁶³ показана невозможность миграции свободной валентности к соседнему атому углерода.

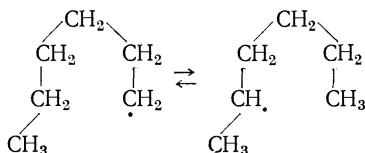
Слабым местом этих экспериментов является методика работы. Атомарный водород вытягивался из разрядной трубки и подавался в реактор в смеси с углеводородом и дейтерием под давлением 0,2—0,4 мм и скоростью до 3 м/сек. Хотя специальными опытами показано, что проникновение углеводорода в зону разряда в этих условиях практически не имело места (концентрация RH в зоне разряда $\leq 0,25\%$ ⁶³), величина диффузии дейтерия может быть более высокой, и тогда исследователи имели дело не с молекулярным, а с атомарным дейтерием. В этом случае высокая степень дейтерирования не может быть объяснена перегруппировками радикалов.

Чесик⁶⁴, исследуя фотолиз *цис*-бутена-2 светом с длиной волны 2026—2062 Å при комнатной температуре и 540 мм рт. ст., приходит к заключению об 1,3-миграции водорода в непредельном радикале $CH_3CH = \dot{C}H$:



IV. МИГРАЦИЯ АТОМА ВОДОРОДА К БОЛЕЕ ОТДАЛЕННОМУ АТОМУ УГЛЕРОДА, НЕСУЩЕМУ СВОБОДНУЮ ВАЛЕНТНОСТЬ

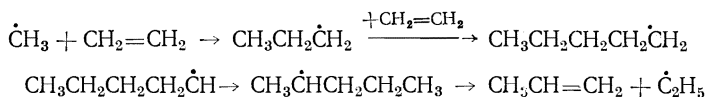
Впервые перегруппировки такого типа предложили в 1943 г. Райс и Косяков⁶⁵. По их мнению, алкильные радикалы, содержащие пять или более пяти атомов углерода при обычных условиях крекинга могут изомеризоваться. Энергия активации такой изомеризации может быть намного меньше энергии распада радикала. Вследствие этого между двумя изомерными формами должно установиться равновесие, например, для изомеризации первичного *n*-гексильного радикала



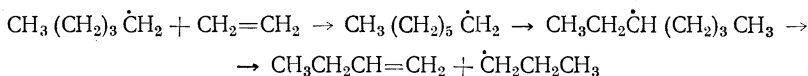
константа равновесия равна ~ 7 при 600° . Введенное представление авторы применили для вычисления продуктов термического распада *n*-гексана и некоторых октанов. При этом оказалось, что расчет, принимающий во внимание возможность внутримолекулярного переноса водорода, гораздо лучше соответствует эксперименту, чем расчет, не учитывающий изомеризации. Для радикалов с более длинной цепью, получаемых, например, при крекинге *n*-гексадекана⁶⁶, существует еще большее число возможностей изомеризации, и улучшение соответствия выхода продуктов реакции расчетной величине при учете этих возможностей становится еще более заметным.

Несколько позже Сэфтон и Ле Рой⁶⁷ изучали полимеризацию этилена, инициированную этильными радикалами, меченными в метильной группе изотопом ^{14}C , при $250\text{--}300^\circ$. В продуктах реакции был обнаружен 2-метилбутен-1. Если бы этот продукт образовывался при присоединении меченого этильного радикала к пропилену с последующим диспропорционированием 2-метилбутильного радикала, то его молярная активность должна была бы равняться единице. Эксперимент же дал только половину этой величины. Несоответствие авторы объясняют внутримолекулярной радикальной изомеризацией, включающей 1,4- и 1,5-миграций водорода.

Не менее убедительны качественные результаты опытов Мак-Несби и Гордона⁶⁸, также изучавших реакцию метильных радикалов с этиленом в температурном интервале $300\text{--}500^\circ$ и при давлениях 109—360 мм рт. ст. В этих условиях основным продуктом является пропилен. Авторы предлагают следующий механизм процесса:

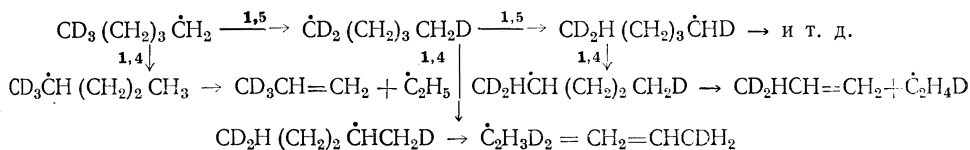


В реакционной смеси содержится также и бутен-1, получающийся в результате 1,5-перегруппировки гептильных радикалов:



Справедливость приведенного механизма была показана введением CD_3 радикалов. При 300° пропиленовая фракция имела следующий изотопный состав: 30% C_3H_6 , 20% $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}$, 30% $\text{C}_3\text{H}_4\text{D}_2$ и 20% $\text{C}_3\text{H}_3\text{D}_3$. Это

указывает на наличие обменных процессов. Один из возможных механизмов, включающий ряд быстрых обменов водорода между 1 и 4,1 и 5 атомами водорода, может быть выражен таким образом:

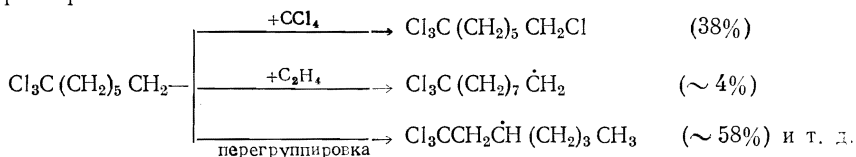


Вижнен⁶⁹, проводя фотолиз 2-гептана при 60—200° обнаружил 2-метилпентан среди продуктов реакции. Это соединение возникает при сочетании метильного и *втор.*-амильного радикалов. Следовательно, реакция с 1,4-перемещением водорода $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ играет значительную роль не только при 250°, как в⁶⁸, но уже при 150°.

Имеются также достоверные данные о миграции атомов водорода в радикалах в жидкой фазе. Так, например, изучая теломеризацию этилена уксусной кислотой при 140°, Фрейдлина и сотр.⁷⁰ обнаружили в продуктах изоуксусной кислоты: α -этилкапроновую и α -*n*-бутилкапроновую. Образование этих кислот легко объясняется перегруппировкой $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$. В то же время, отсутствие в реакционной смеси изогексановой кислоты говорит о невозможности 1,3-миграции водорода в радикале $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ при этих условиях. Показано также⁷¹, что повышение температуры, как и следует ожидать, благоприятствует образованию перегруппированного продукта, в то время как изменение концентрации реагентов не оказывает существенного влияния на его выход.

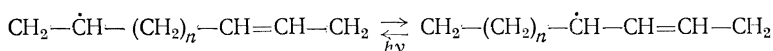
Перегруппировки, аналогичные вышеуказанной, происходят также при теломеризации этилена метилхлорацетатом⁷², метиловым спиртом⁷², пропионовой кислотой⁷³, метилпропионатом⁷³, ацетоуксусным эфиром⁷³ и т. д. По-видимому, если температуры достаточно высоки, а телогены сравнительно малоэффективны, перегруппировка радикалов с 1,5-миграцией водорода общее явление⁷².

Однако если в растворах малоактивных телогенов изомеризация радикалов играет заметную роль, то при теломеризации этилена в растворе CCl_4 ⁷⁴⁻⁷⁶ (140°) ее значение невелико. При переходе к газовой фазе (давление $\sim 0,3$ атм) 70—80% образующихся продуктов являются изомерами нормальных теломеров. В этих условиях мономолекулярные перегруппировки успешно конкурируют с бимолекулярными реакциями, например:



Доля подобных перегруппировок очень сильно уменьшается с ростом давления, увеличения концентрации этилена и CCl_4 .

Имеются также указания о внутримолекулярных перегруппировках радикалов в твердой фазе^{77, 78}. Изучение сверхтонкой структуры спектров ЭПР алкильных радикалов, образующихся из *n*-гексадецена-1, *n*-децена-1, *n*-октена-2, *n*-гектена-2 и др. при облучении γ -лучами (77° К), показывает, что они самопроизвольно переходят в энергетически более выгодные радикалы аллильного типа:



При этом общая концентрация спинов остается неизменной. Обратный переход при температуре жидкого азота достигается действием УФ-света ($\lambda \leq 3400 \text{ \AA}$).

Последние годы принесли первые количественные данные о константах скоростей изомеризации типа *5sp* и *6sp*. Эндрени и Ле Рою⁷⁹ при исследовании фотолиза смеси ацетона с этиленом ($165-230^\circ$, $P \sim 104 \text{ мм рт. ст.}$) удалось количественно оценить соотношение реакций *n*-пропильных радикалов. Радикалы получались в результате присоединения $\text{CH}_3\cdot$ к этилену. Наличие среди продуктов изогексана авторы сочли свидетельством того, что часть *n*-амильных радикалов изомеризуется во *втор.-*амильные радикалы. Константа скорости перегруппировки



оказалась равной

$$k_{17} = 10^{7,146} \exp(-10800/RT) \text{ сек}^{-1}.$$

Уоткинс и Острекко⁸⁰ исследовали фотолиз смеси азобутана и этилена при температурах $79-132^\circ$ и давлении $\sim 55 \text{ мм рт. ст.}$ О наличии в системе *втор.-*гексильных радикалов свидетельствует присутствие в продуктах 3-метилгептана. С использованием методики предыдущей работы⁷⁹ была определена константа скорости изомеризации:



$$k_{18} = 10^{7,3} \pm 1,0 \exp(-8300 \pm 1700/RT) \text{ сек}^{-1}.$$

Рабинович и сотр.¹⁴ исследовали изомеризацию колебательно-возбужденных алкильных радикалов гептила-3 $\cdot$ ($\text{Hr}3\cdot$), октила-4 $\cdot$ ($\text{Oc } 4\cdot$), октила-2 $\cdot$ ($\text{Oc } 2\cdot$), 3-метилпентила-2 $\cdot$ ($3\text{MP}2\cdot$), нонила-2 $\cdot$ ($\text{N}2\cdot$), 3-метилгексила-2 $\cdot$ ($3\text{MH}2\cdot$) и 3,3-диметилгексила-2 $\cdot$ ($33\text{DMH}2\cdot$). Во всех случаях радикалы химически активировались за счет присоединения атома во-

ТАБЛИЦА 2

Относительные скорости изомеризации радикалов

Радикал	5sp	5 ss	5 pp	6 sp	6 ps	6 ss	7 ss	Продукты и абсолютная скорость процесса разрыва C—C-связи, 10^3 сек.^{-1}	
$\text{Hr}3\cdot$	—	1(7,5) ^a	—	—	<1(<7,5)	—	—	$\text{B}1+n\text{-Pr}\cdot$	1,2
$\text{Oc}4\cdot$	—	1(2,1)	—	—	—	—	—	$\text{H}1+\text{Et}$	0,14
$\text{Oc}2\cdot$	—	1(8)	—	—	—	75(600)	—	$\text{Pr}1+\text{P}1\cdot$	1,0
$\text{N}2\cdot^6$	—	1(20)	—	—	—	100(2000)	5(100)	$\text{Pr}1+\text{H}1\cdot$	0,09
$\text{Oc}1\cdot^6$	—	—	(<0,05)	(>300)	—	—	—	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}1\cdot$	1,0
$3\text{Hr}1\cdot^6$	(<0,5)	—	—	—	—	—	—	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{SBu}\cdot$	20,0
$3\text{MH}2\cdot$	—	(2,5)	—	—	—	—	—	<i>трет.</i> - $\text{B}2+n\text{-Pr}\cdot$	4,0
$3\text{MH}1\cdot$	—	—	—	(>100)	—	—	—	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{P}2\cdot$	10,0
$33\text{DMH}2\cdot$	—	(7,0)	—	—	—	—	—	$2\text{MB}_2+n\text{-Pr}$	2,3
$33\text{DMH}1\cdot$	—	—	—	(<200)	—	—	—	$\text{C}_2\text{H}_4+2\text{MP}2\cdot$	4,0

^a Цифры в круглых скобках выражают отношение скорости изомеризации к скорости распада, указанной в последней колонке

⁶ Скорости распада оценены с точностью множителя 2.

дорода к соответствующему алкену при комнатной температуре. Полученные результаты сведены в табл. 2. Там же представлены константы скорости конкурирующей изомеризации, выраженные относительно процесса 5ss, скорость которого полагается равной единице.

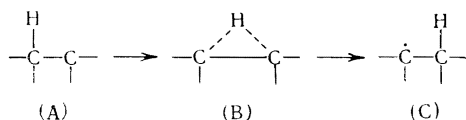
Как видно из табл. 2, радикалы, изомеризация которых энергетически доступна (т. е. при $N \geq 5$), изменяются почти целиком и в большинстве случаев изомеризация является самым быстрым процессом из происходящих в рассматриваемых системах.

Из рассмотренных данных можно заключить, что изомеризация алкильных радикалов с миграцией водорода, происходящей через пяти-, шести- и семичленное циклическое переходное состояние, возможна. Этот процесс, безусловно, необходимо учитывать при рассмотрении конкретных свободно-радикальных реакций.

В. МЕХАНИЗМ МИГРАЦИИ ВОДОРОДА В АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛАХ

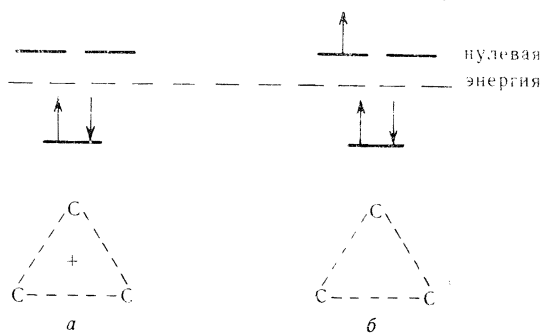
Рассматривая литературу о перегруппировках алкильных радикалов, нельзя обойти вопрос о механизме перемещения водорода. К сожалению, детальный механизм перегруппировок изучен мало и высказывания по этому вопросу носят гипотетический характер.

В настоящее время общее согласие встречает предположение Косякова и Райса⁶⁵ о том, что миграция водорода в длинноцепочечных радикалах происходит через циклическое переходное состояние. Однако возможность реализации трехчленного комплекса при переходе водорода от С-атома к соседнему С-атому все же вызывает известные сомнения¹⁴. Действительно, приближенные квантово-механические расчеты показывают, что трехчленное переходное состояние должно характеризоваться большой энергией активации, так как «атака» связи происходит под углом, отличным от наивыгоднейшего, и вследствие этого цикл напряжен^{10, 11}. При перегруппировке вещества (А) в вещество (С) промежуточным образованием является конфигурация (В):



Энергия активации перегруппировки будет определяться разностью энергий соединения (А) и промежуточного комплекса (В). Трехатомная структура (В) имеет три орбиты, одна из которых связывающая, а две других вырожденные, антисвязывающие. В случае иона карбония, тенденция которого к перегруппировкам хорошо известна, имеются только два электрона, и они могут быть отнесены на самую низшую связывающую орбиту (рис. а). Свободный электрон радикала должен идти на одну из антисвязывающих орбит (рис. б), что дестабилизирует систему и увеличивает ее энергию. Стабилизация и снижение энергии переходного состояния (В) достигается за счет перераспределения электронной плотности, которое происходит во время перемещения мигрирующей группы, что, в свою очередь, определяется ее природой (см., например, данные по миграции арильной группы⁸¹). В то же время довольно легкая 1,2-миграция атомов галогенов¹³ не может быть понята на основании вышеказанного. Маянц⁸² объясняет это противоречие различием частот и форм колебаний замещенных и незамещенных радикалов. По его мнению, скорость перегруппировки в основном определяется вероятностью возникновения нужной переходной конфигурации благо-

даря внутримолекулярным колебаниям. Вероятность же образования такого переходного состояния при прочих равных условиях увеличивается с уменьшением частот колебаний. Можно ожидать⁷², что для радикалов, содержащих в α -положении к свободной валентности атом галогена или арильную группу, будет иметь место уменьшение частот колебаний, ответственных за возникновение переходной конфигурации, по сравнению с незамещенными радикалами как в связи с увеличением массы заместителя, так и, вероятно, благодаря уменьшению угловых силовых коэффициентов. Поэтому в замещенных радикалах следует ожидать увеличения константы скорости перегруппировки (1,2-миграция галогена и ари-



Энергетические уровни для трехугольной системы трех орбит¹¹

ла) по сравнению с перегруппировкой незамещенного радикала (1,2-миграция водорода). Если же заместитель — алкильная группа, то, по мнению Фрейдлиной⁷², с 1,2-миграцией алкила может конкурировать изомеризация с перемещением более отдаленных от радикального центра атомов водорода при более выгодном угле атаки.

С другой стороны, если 1,2- и 1,3-миграции водорода затруднены энергетически, стерические факторы констант скорости таких процессов должны быть достаточно высоки. Действительно, в рамках теории абсолютных скоростей реакций предэкспоненциальный множитель газофазных реакций

$$A = \kappa e^{\frac{kT}{h}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

определяется величиной энтропии активации $\Delta S^\ddagger$, которая равна разности энтропий активированного и исходного состояния системы. В случае реакций, идущих через трехчленный циклический активированный комплекс, энтропии комплекса и реагента отличаются, главным образом, членами, соответствующими утрате возможности одного заторможенного внутреннего вращения и изменению частот в активированном комплексе. Эта разность выражается величиной порядка — 4 кал/моль. В то же время перегруппировки, протекающие через пяти-, шестичленные и т. д. переходные состояния, приводят к потере в комплексе возможностей для 4-х, 5-ти и более внутренних вращений. Это очень сильно понижает A -факторы таких перегруппировок. Таким образом, мы наблюдаем следующую картину: процессы 1,2-миграции водорода характеризуются высокой энергией активации и большим предэкспоненциальным множителем, кинетические параметры многоцентровых процессов более низкие. Поэтому в ряду 1,2; 1,3...; 1,6...-перемещений водорода следует ожидать появления некоторого компенсационного эффекта.

Следует отметить, что аномально низкие значения предэкспоненциальных множителей реакций (17) и (18) не могут быть объяснены в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Это привело Эндрени и Ле Роя к выводу⁷⁹, что реакция (17) имеет коэффициент трансмиссии $\kappa \ll 1$. Однако опыты с добавками инертных газов⁸⁰ не дали измене-

ний измеряемой константы скорости, что свидетельствует об адиабатичности процесса. Для объяснения чрезвычайно малой энтропии активации таких реакций авторы⁸⁰ предлагают модель «жесткого» циклического переходного состояния с очень сильными концевыми взаимодействиями, что обусловлено принадлежностью атома водорода к обоим «концам» радикала. В этом случае силовые константы низкочастотных колебаний в комплексе сильно возрастают, что вызывает понижение энтропии активации реакции дополнительно к ее уменьшению за счет утраты возможностей некоторых видов внутренних вращений.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Glazebrook, T. G. Pearson, J. Chem. Soc., 1936, 1777.
2. R. Reed, J. Chem. Phys., 2, 377 (1935).
3. Я. М. Слободкин, ЖОХ, 8, 22 (1938).
4. В. Я. Штерн, С. С. Поляк, ДАН, 65, 311 (1949).
5. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 20, 673 (1951).
6. Н. Н. Фок, А. Б. Налбандян, ДАН, 89, 125 (1953).
7. W. H. Urry, M. S. Kharasch, J. Am. Chem. Soc., 66, 1438 (1944).
8. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН, 81, 199 (1951).
9. M. Lazár, O. Kysel, Chem. listy, 60, 192 (1966).
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
11. У. Прайер, Свободные радикалы, Атомиздат, М., 1970.
12. Р. З. Магарил, Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, «Химия», М., 1970.
13. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, М. Я. Хорлина, Усп. химии, 31, 3 (1962).
14. E. A. Hardwidge, C. W. Larson, B. S. Rabinovitch, J. Am. Chem. Soc., 92, 3278 (1970).
15. M. S. Kharasch, S. S. Kane, H. C. Brown, Там же, 63, 526 (1941).
16. M. S. Kharasch, S. S. Kane, H. C. Brown, Там же, 64, 1621 (1942).
17. Ф. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, Л., 1937.
18. C. A. Heller, A. S. Gordon, J. Phys. Chem., 62, 709 (1958).
19. R. S. Konar, R. M. Marshall, J. H. Purnell, Trans. Faraday Soc., 64, 405 (1968).
20. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, Там же, 55, 921 (1959).
21. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., 1960, 1602.
22. S. Bywater, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., 19, 172 (1951).
23. M. C. Lin, M. H. Back, Canad. J. Chem., 44, 2369 (1966).
24. R. N. Birrell, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., 1960, 4218.
25. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозависимых реакций. Справочник, «Наука», М., 1970.
26. A. F. Trotman-Dickenson, Gas Kinetics, Butterworths, London, 1955.
27. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, v. 1, 1961.
28. W. M. Jackson, J. R. McNesby, J. Chem. Phys., 36, 2272 (1962).
29. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, Trans. Faraday Soc., 54, 921 (1958).
30. B. H. M. Billinge, B. G. Gowenlock, J. Chem. Soc., 1962, 3252.
31. J. R. McNesby, C. M. Drews, A. S. Gordon, J. Chem. Phys., 24, 1260 (1956).
32. A. S. Gordon, J. R. McNesby, Там же, 33, 1882 (1960).
33. F. E. Frey, H. J. Hepp, J. Am. Chem. Soc., 55, 3357 (1933).
34. F. P. Lossing, J. B. de Sousa, Там же, 81, 2811 (1959).
35. J. R. McNesby, W. M. Jackson, J. Chem. Phys., 38, 692 (1963).
36. C. R. Masson, J. Am. Chem. Soc., 74, 4731 (1952).
37. H. C. Brown, G. A. Russell, Там же, 74, 3995 (1952).
38. I. S. Bhardwaj, C. C. Lee, Canad. J. Chem., 41, 2368 (1963).
39. C. C. Lee, D. G. Lee, Там же, 38, 2315 (1960).
40. A. B. Caller, R. J. Cretanović, J. Chem. Phys., 24, 873 (1956).
41. P. Ausloos, R. Gordon, Там же, 36, 5 (1962).
42. H. Okabe, J. R. McNesby, Там же, 36, 601 (1962).
43. A. A. Scala, P. Ausloos, Там же, 45, 847 (1966).
44. J. R. McNesby, H. Okabe, Advan. Photochem., 3, 157 (1964).
45. H. Okabe, J. R. McNesby, J. Chem. Phys., 34, 668 (1961).
46. M. D. Scheer, J. R. McNesby, R. Klein, Там же, 36, 3504 (1962).
47. R. F. Hampson, J. R. McNesby, H. Akimoto, I. Tanaka, Там же, 40, 1099 (1964).

48. H. H. Carmichael, R. Gorden, P. Ausloos, Там же, **42**, 343 (1965).
49. R. F. Hampson, J. R. McNesby, Там же, **42**, 2200 (1965).
50. H. Akimoto, K. Obi, I. Tanaka, Там же, **42**, 3864 (1965).
51. H. Akimoto, I. Tanaka, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **72**, 134 (1968).
52. S. G. Lias, G. J. Colline, R. E. Rebbert, P. Ausloos, J. Chem. Phys., **52**, 1841 (1970).
53. H. O. Pritchard, R. G. Sowden, A. F. Trotman-Dickenson, Proc. Roy. Soc., **A217**, 563 (1953).
54. P. B. Ayscough, J. K. Ivin, I. M. O'Donnell, C. Thomson, Fifth Intern. Symp. of Free Radicals, Uppsala, 1961.
55. M. Iwasaki, K. Toriyama, J. Chem. Phys., **46**, 2852 (1967).
56. M. Iwasaki, T. Ichikawa, K. Toriyama, J. Polymer Sci., **A2**, **6**, 265 (1968).
57. О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина, ДАН, **133**, 381 (1960).
58. О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, В. А. Ремова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 519.
59. Г. М. Остапчук, М. П. Карпова, Ю. Г. Бундель, О. А. Реутов, Там же, **1964**, 1534.
60. В. В. Воеводский, Г. К. Лавровская, Р. Е. Мардалейшвили, ДАН, **81**, 125 (1951).
61. Р. Е. Мардалейшвили, Доклад на Ломоносовском чтении, МГУ, 1953.
62. Д. Н. Курсанов, В. В. Воеводский, Успехи химии, **23**, 641 (1954).
63. Г. К. Лавровская, Р. Е. Мардалейшвили, В. В. Воеводский, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 40.
64. J. P. Chesick, J. Chem. Phys., **45**, 3934 (1966).
65. A. Kossiakoff, F. O. Rice, J. Am. Chem. Soc., **65**, 590 (1943).
66. H. H. Voge, G. M. Good, Там же, **71**, 593 (1949).
67. V. B. Sefton, D. J. Le Roy, Canad. J. Chem., **34**, 41 (1956).
68. A. S. Gordon, T. R. McNesby, J. Chem. Phys., **31**, 853 (1959).
69. M. H. J. Wijnen, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3752 (1961).
70. Р. Х. Фрейдлина, С. Н. Аминов, А. В. Терентьев, ДАН, **156**, 1133 (1964).
71. М. Я. Хорлина, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1483.
72. Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, М. Я. Хорлина, С. Н. Аминов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 211 (1966).
73. А. Б. Терентьев, Ю. П. Чижов, П. Брахме, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 176.
74. V. Jaaks, R. F. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3371 (1965).
75. V. Jaaks, R. F. Mayo, Там же, **87**, 5811 (1965).
76. F. R. Mayo, Там же, **89**, 2654 (1967).
77. J. Nitta, S. Ohnishi, S. Sugimoto, C. A., **59**, 13513 (1963).
78. В. И. Тупиков, С. Я. Пшежецкий, ДАН, **156**, 114 (1964).
79. L. Endrenyi, D. J. Le Roy, J. Phys. Chem., **70**, 4081 (1966).
80. K. W. Watkins, L. A. Ostreko, Там же, **73**, 2080 (1969).
81. C. Walling, Molecular Rearrangements, Part I, P de Mayo, Ed., Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1963.
82. А. М. Маянц, ЖФХ, **38**, 623 (1964).

Саратовский гос. университет
им. Н. Г. Чернышевского
каф. хим. физики