

УДК 541.144.8

КОРОТКОЖИВУЩИЕ ФЕНОКСИЛЬНЫЕ И СЕМИХИНОНОВЫЕ РАДИКАЛЫ

И. В. Худяков, В. А. Кузьмин

Рассмотрены результаты основных работ, посвященных исследованию спектров поглощения и кинетики гибели короткоживущих феноксильных и семихиноновых радикалов в жидкой фазе. Систематизированы результаты исследований взаимодействия с соединениями металлов. Значительное внимание уделено фотохимическим методам генерации феноксильных и семихиноновых радикалов из фенольных и хиноидных соединений.

Библиография — 205 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1748 |
| II. Методы исследования физико-химических свойств короткоживущих радикалов | 1749 |
| III. Участие феноксильных и семихиноновых радикалов в темновых химических и биологических процессах | 1749 |
| IV. Элементарные фотопроцессы, протекающие при фотовозбуждении фенолов и хинонов | 1751 |
| V. Сенсибилизированное фотоокисление фенолов и фотовосстановление хинонов | 1755 |
| VI. Спектры поглощения и кислотно-основные свойства феноксильных и семихиноновых радикалов | 1756 |
| VII. Кинетика гибели | 1761 |
| VIII. Взаимодействие с соединениями металлов | 1760 |
| IX. Некоторые квантовохимические расчеты | 1776 |

I. ВВЕДЕНИЕ

В подавляющем большинстве случаев превращения фенольных соединений в химических и биологических процессах осуществляются по свободно-радикальному механизму. Возникающие при этом в качестве промежуточных веществ феноксильные и семихиноновые радикалы, а также родственные флаво семихиноновые радикалы, являются π -радикалами и относятся к классу ароматических радикалов. Изучение характеристик феноксильных радикалов является важной задачей в связи с широким применением фенолов как ингибиторов-стабилизаторов в различных областях теоретической и прикладной химии¹⁻³, а в последнее время также в экспериментальной биологии и медицине⁴. Внимание к исследованиям в этой области в последние полтора десятилетия необычайно возросло в связи с работами Н. М. Эмануэля и его сотрудников⁴⁻¹¹.

Стабильным феноксильным и семихиноновым радикалам посвящен ряд монографий и обзоров^{3, 12-16}. В последние 10—15 лет благодаря развитию импульсных методов накоплен большой материал о физико-химических свойствах короткоживущих феноксильных и семихиноновых радикалов.

В свете новых фактов представляется целесообразным обобщить имеющийся в литературе материал по элементарным реакциям феноксильных и семихиноновых радикалов и их физико-химическим свойствам.

II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРОТКОЖИВУЩИХ РАДИКАЛОВ

Применительно к феноксильным и семихиноновым радикалам можно использовать практически все методы исследования их реакционной способности. В данном обзоре термином «нестабильный» или «короткоживущий» назван радикал, имеющий время жизни меньше секунды, в отсутствие кислорода при комнатной температуре в невязком растворе и концентрации $10^{-7} - 10^{-5}$ моль/л.

До определенного времени метод ЭПР (в его обычном варианте) являлся основным методом изучения свойств радикалов. Применение метода ЭПР для исследования короткоживущих радикалов крайне затруднительно. В таких случаях используют проточную систему или производят облучение предшественника радикала непосредственно в резонаторе спектрометра. В некоторых случаях радикалы удается стабилизировать за счет особенностей растворителя — сильно щелочная среда (в случае семихиноновых радикалов) или образование комплексов с растворителем¹³. Широкое применение получил метод низкотемпературной стабилизации¹⁷, при котором радикалы получают стабилизированными в твердой матрице и регистрируют их спектры. В последние годы спектры поглощения ароматических и других радикалов, стабилизированных в твердой матрице ПММА или адамантана, регистрируют при комнатной температуре¹⁸⁻²⁰.

Большие возможности для исследования свойств короткоживущих радикалов предоставляют импульсные методы — импульсный фотолиз и импульсный радиолиз.

Весьма перспективным является применение метода импульсного фотолиза с регистрацией промежуточных продуктов по их спектрам ЭПР.

Поглощение света ароматической молекулой, например, фенолом, приводит к образованию нестабильного возбужденного состояния. Это возбужденное состояние дезактивируется либо в результате фотофизического процесса, например, флуоресценции или фосфоресценции, либо фотохимически — т. е. путем диссоциации на радикалы или ионизации. Образующиеся при этом радикалы и ион-радикалы могут быть зарегистрированы, например, по их спектрам поглощения. Метод импульсного радиолиза также широко использовался для изучения ароматических радикалов; метод отличается от метода импульсного фотолиза тем, что возбуждение производится коротким импульсом электронов высокой энергии*.

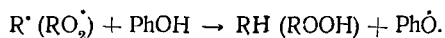
III. УЧАСТИЕ ФЕНОКСИЛЬНЫХ И СЕМИХИНОНОВЫХ РАДИКАЛОВ В ТЕМНОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

1. Феноксильные радикалы

Феноксильные радикалы являются промежуточными продуктами различных реакций окисления фенолов — неорганическими окислителями, кислородом, алкоксильными, перекисными радикалами, ферментами окислительного действия, анодного окисления и т. д. Феноксиль-

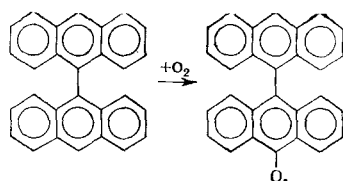
* Для получения высоких неравновесных концентраций феноксильных и семихиноновых радикалов производился импульсный радиолиз воды в присутствии исходного фенольного или хиноидного соединения. При этом водные растворы содержали 0,1—10% добавок органических соединений (спирт, ацетон, формиат и др.), а также могли быть насыщены N_2O для вывода из реакционной смеси нежелательных продуктов радиолиза воды. Все исследования выполнены при комнатной температуре.

ные радикалы образуются в процессах ингибированного фенолами окисления углеводов. Механизм действия ингибиторов фенольного ряда в свободно-радикальных реакциях сводится к обрыву цепи за счет реакции фенола ($RhOH$) с ведущими цепь окисления радикалами R^\bullet или RO_2^\bullet :



Ароматические радикалы RhO^\bullet не способны, как правило, вести дальше цепной процесс и гибнут, взаимодействуя друг с другом или с радикалом, ведущим цепь^{1, 2, 21}.

Арилоксильные радикалы образуются также при окислении кислородом конденсированных ароматических соединений, не содержащих OH -группу. Окисление антрацена приводит к образованию соответствующего арилоксильного радикала²²; окисление биантрила происходит путем замещения кислородом наиболее реакционноспособного атома водорода биантрила²³:



Фенольные соединения весьма распространены в природе. Высказаны предположения, что фенольные вещества имеют отношение к росту, развитию, иммунитету, хладостойкости, устойчивости к вредным излучениям, дыханию и фотосинтезу растений, т. е. почти ко всем их жизненным процессам^{24, 25}. Установлено, что определенные биологически важные фенольные вещества обладают свойствами обратимого окисления, протекающего с образованием соответствующих феноксильных радикалов в качестве промежуточных продуктов. Предполагается, что именно эти свойства фенольных соединений лежат в основе их фармакологического действия²⁵. Фенольные соединения способны участвовать в различных ферментативных и световых окислительно-восстановительных процессах, имеющих большое биологическое значение²⁵.

В настоящее время считается доказанным, что окислительное сочетание фенолов является одним из основных этапов в биосинтезе природных соединений²⁶.

2. Семихиноновые радикалы

o- и *p*-Оксифеноксильные радикалы и их анионы, а также их производные, составляют группу семихиноновых радикалов. Еще в 30-е годы Михаэлис с сотр.²⁷ показали, что двухэлектронное окисление гидрохинона или восстановление хинона протекают через стадию образования промежуточного соединения, содержащего нечетное число электронов — семихиноновый радикал. Существование семихиноновых радикалов в процессах восстановления хинонов или окисления гидрохинонов было впервые показано в измерениях магнитной восприимчивости и потенциометрических измерениях²⁷. *o*- и *p*-Бензосемихиноновые радикал-анионы сравнительно стабильны в щелочной среде, что позволяет регистрировать интенсивные сигналы ЭПР этих радикалов в водной или спиртовой средах при комнатной температуре^{28, 29}.

Семихиноновые радикалы, так же как и феноксильные, являются первичными продуктами окисления различных гидрохинонов неорганическими окислителями, кислородом воздуха, ферментативно³⁰ и т. д. Семихиноновые радикалы могут образовываться, по-видимому, и при каталитическом окислении фенола кислородом, о чем свидетельствует образование гидрохинона и пирокатехина в качестве конечных продуктов такой реакции³¹. Хиноны являются хорошо известными в органической химии акцепторами электронов, претерпевающими восстановление до дигидрохинона через стадию образования семихинонового радикала.

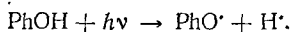
Большое количество разнообразных хиноидных соединений встречается в природе и принимает участие в окислительно-восстановительных реакциях^{32, 33}. Семихиноновые радикалы играют важную роль в биологических системах как активные агенты в реакциях переноса электрона в живых организмах, растениях и микроорганизмах^{34, 35}. Интерес к простейшим хинонам (*p*-бензохинон, хлоранил, дурохинон, нафтохинон) вызван тем, что эти соединения могут рассматриваться как модельные для более сложных хинонов — коэнзима Q, витаминов K, пластохинонов, флавинадипиндинуклеотида и др. Большой интерес с биологической точки зрения представляют исследования обратимых реакций окисления и восстановления рибофлавина (витамина B₂), протекающих также через образование флавосемихиноновых радикалов.

IV. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ ФЕНОЛОВ И ХИНОНОВ

1. Фотолиз фенолов

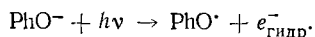
Большинство реакций, приводящих к образованию феноксильных радикалов, связано с отщеплением водорода от гидроксильной группы фенола под действием окисляющих агентов. Разрыв O—H-связи фенолов (а также связей PhO—CH₃, PhO—C₂H₅, PhO—COR) с образованием феноксильных радикалов может происходить также под действием ионизирующего, ультрафиолетового облучения или ультразвука^{36–56}.

Фотолиз простейших фенолов в газовой фазе происходит по реакции⁴³:



Для такого пути распада молекулы фенола построена энергетическая диаграмма⁴⁵, согласно которой при поглощении кванта света фенол переходит из основного состояния в первое синглетное возбужденное состояние ¹π. Этот уровень пересекается с диссоциативным уровнем ³σ₀; система может переходить в состояние ³σ₀, что приводит к разрыву O—H-связи и к образованию радикалов PhO[•] и H[•].

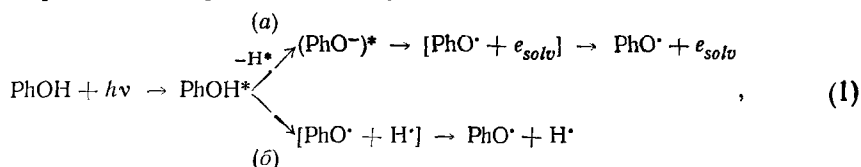
При импульсном фотолизе фенолят-иона в жидкой фазе, как и при фотолизе фенола, образуется феноксильный радикал, что указывает на протекание фотоионизации аниона по реакции^{54, 55}:



Фотоионизация фенолов и их анионов в твердой матрице при низких температурах происходит двухфотонным путем с участием триплетного возбужденного состояния^{56–62}. Природа этого процесса в жидких средах, в частности в полярных жидкостях, менее ясна. Ранние попытки обнаружить нелинейную зависимость начального выхода сольватированных электронов, получавшихся при фотолизе *p*-крезола, от интенсивности света привели к отрицательным результатам⁵⁰. Было предположено⁶⁴, что в некоторых случаях однофотонный процесс может про-

текать через промежуточное полуионизированное состояние, которое непосредственно происходит из нерелаксировавшего возбужденного синглетного состояния. За счет выигрыша в энергии сольватации фотоионизация может быть вызвана светом с энергией кванта, которая на 3—4 эв меньше, чем потенциал ионизации в газовой фазе⁶⁵. В работе¹⁸ было показано, что в матрице ПММА в случае α - и β -нафтолов соответствующие фенокисильные радикалы образуются из синглетно-возбужденных молекул.

При фотовозбуждении фенолов в жидкой фазе образование фенокисильных радикалов происходит по реакциям^{51, 66, 67}:



где в квадратные скобки заключена «клетка» растворителя.

При импульсном фотолизе фенола и крезолов относительный выход гидратированного электрона уменьшается, когда рН становится меньше рК соответствующей невозбужденной молекулы фенола⁶⁰. После диссоциации синглетно-возбужденной молекулы фенола (путь (а)) происходит «выброс» электрона с образованием фенокисильного радикала. Последующие работы подтвердили, что рК фенола и крезолов в первом синглетном состоянии на 5—6 единиц меньше, чем в основном состоянии^{68, 69}. Соотношение между направлениями распада возбужденной молекулы фенола (а) или (б) не зависит от ряда факторов, и в первую очередь от температуры, рН раствора и полярности среды^{51, 66}. Детальная схема фотоионизации ароматических молекул в жидкостях рассмотрена в работах^{64, 70}.

Согласно⁵¹, более 70% радикалов, генерированных из фенолов, получают путем фотоионизации (рН 7,0; 25°С), а остальные путем разрыва связи ОН. (Квантовый выход реакции разрыва ОН-связи составляет для различных сред ~0,01⁵³.) С другой стороны, фотоионизация фенола значительно менее эффективна, чем соответствующего аниона⁷¹. Фотоионизация фенолов и их анионов в щелочной среде происходит путем двухфотонного и однофотонного процессов соответственно⁶⁵. Концентрация образующегося под действием вспышки фенокисильного радикала пропорциональна интенсивности света I^n , где n меняется от 2 до 1 в сравнительно узком интервале рН. В воздушно-насыщенных растворах наблюдается поглощение фенокисильного радикала, который образуется с несколько меньшим выходом, и $n=1,5$.

Исследования фотолиза водных растворов фенолов в отсутствие кислорода (25°С) с добавками 2,4-гексадиена, типичного тушителя триплетного состояния, показали, что выброс электрона при фотолизе ряда фенолов происходит также и из долгоживущего возбужденного состояния, возможно, триплетного⁵¹.

При фотолизе галогензамещенных фенолов возможно образование либо галогензамещенных фенокисильных радикалов, либо оксифенильных. При фотолизе иодфенолов получают оксифенильные радикалы^{18, 146}, как и при фотолизе *p*-хлорфенола и монобромзамещенных фенолов^{48, 73}.

Фотолиз 2,4-дибромфенола и 2,4,6-трибромфенола приводит к соответствующим фенокисильным радикалам^{72, 45}. Поглощение, зарегистрированное при импульсном фотолизе некоторых хлорзамещенных фенолов, обусловлено образованием хлорфенокисильных радикалов⁴⁵.

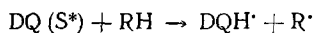
2. Фотохимические реакции, приводящие к образованию семихинонов

Семихиноновые радикалы могут быть получены путем фотоокисления соответствующих гидрохинонов или путем фотовосстановления хинонов. Фотоокисление гидрохинонов протекает, по-видимому, так же как и при фотолизе фенолов (см. уравнение (1)). Так, при импульсном фотолизе гидрохинона и пирокатехина в воде наблюдали образование соответствующих семихиноновых радикалов и гидратированного электрона⁵⁹.

Фотохимия хинонов интенсивно изучается в связи с выяснением на молекулярном уровне деструктивного действия света на некоторые биологические объекты³³, а также возможного инициирования переноса электрона в биологических системах при поглощении света хиноном⁷⁴. Было показано, что некоторые алкилзамещенные хиноны связаны с хлорофиллом в хлоропласте листьев^{33, 34}. Предположили, что помимо функции этих хинонов как акцепторов в электронно-транспортной цепи, они могут играть определенную роль в фотофосфорилировании⁷⁵.

Поражающее действие УФ-света на живые организмы связано с фотохимическими реакциями хинонов, которые являются наиболее вероятными мишенями для радиации⁷⁶. При этом семихиноновые радикалы часто оказываются первичными продуктами реакций фотовозбужденных хинонов⁷⁶⁻⁷⁸.

Процессы фотовосстановления хинонов изучены достаточно подробно. Молекулы хинона в возбужденном состоянии отрывают атом водорода (электрон) от молекулы растворителя или имеющегося в растворе другого донора водорода (электрона) с образованием семихинонового радикала. При этом, в соответствии со значением pH среды, для полувосстановленных форм хинонов быстро устанавливается кислотно-основное равновесие. Возникает вопрос о природе этого возбужденного состояния хинона. Исследование кинетики гибели триплета дуроксинона $DQ(T)$ и семихинонового радикала $DQH\cdot$ в жидком парафине^{79, 80} показало, что $DQH\cdot$ образуется, главным образом, по реакции:



Однако в экспериментах по переносу энергии было установлено, что $DQH\cdot$ образуется и с участием триплетного состояния⁸¹. Методом лазерного фотолиза впоследствии было показано, что дурсемихиноновый радикал в этаноле образуется действительно из триплетов⁸².

Тот факт, что $DQ(T)$ в жидком парафине гибнет, давая $DQH\cdot$, не является строго доказанным⁸². Исследования по фотовосстановлению хлоранила также показывают, что фотовозбужденное триплетное состояние хлоранила тушится этанолом, приводя непосредственно к образованию семихинонового радикал-аниона⁸³. Время жизни триплетного состояния *p*-бензохинона в этаноле меньше 10 нсек, следовательно, константа скорости реакции отрыва атома водорода от растворителя $k > 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ^{83, 84}.

Механизм фотовосстановления *p*-бензохинона в этаноле при низких температурах рассмотрен в^{85, 86}. Фотовосстановление 1,4-нафтохинона происходит через стадию образования нейтрального нафтосемихинонового радикала⁸⁷.

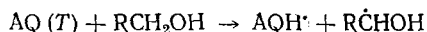
В некоторых случаях образование семихиноновых радикалов при фотовосстановлении хинонов сопровождается электронной поляризацией^{84, 87}. Сразу же после вспышки появляется сигнал эмиссии в спек-

ре ЭПР, который превращается в сигнал поглощения, а затем уменьшается из-за гибели радикалов^{84, 87}.

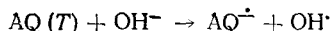
Значения pK семихиноновых радикалов в водной среде достаточно хорошо известны (см. табл. 2, стр. 1759). Приписание наблюдавшегося поглощения в органической среде нейтральному семихиноновому радикалу или радикал-аниону производится обычно на основании анализа спектров ЭПР^{87, 88}, однако, и при этом возникают определенные сложности. Фотовозбуждение хлоранила в этаноле или метаноле приводит к образованию радикал-аниона хлоранила⁸⁸, тогда как в работе⁶⁹ первичным продуктом такого фотовосстановления в изопропанолe (или диоксане) считается нейтральный радикал.

Исследование фотовосстановления производных антрахинона в спиртовых средах изучено наиболее подробно, так как этот процесс моделирует механизм фотодеструкции целлюлозы, сенсibilизированной антрахиноновыми красителями, и имеет большое практическое значение⁹⁰⁻⁹⁶.

Производные антрахинона фотовосстанавливаются в спиртовых растворах по реакции



и по реакции



в щелочной среде. Образующийся при этом семихиноновый радикал-анион является довольно стабильным в щелочном растворе в отсутствие кислорода.

Хиноны, принимающие участие в фотобиологических процессах (пластохиноны, токохиноны, α -токоферилхиноны), также образуют при фотовозбуждении соответствующие семихиноновые радикалы. Конечными продуктами фотовосстановления некоторых пластохинонов и токохинонов являются *o*-хинометиды⁷⁶⁻⁷⁸. У ряда хинонов, имеющих заместители в кольце, фотовосстановление происходит внутримолекулярно⁹⁷⁻⁹⁹.

Триплетное состояние, ответственное за образование семихинонового радикала для 1,4-бензохинона, 1,4-нафтохинона и антрахинона, имеет, по-видимому, характер $n-\pi^*$ ¹⁰⁰⁻¹⁰³, тогда как триплеты duroхинона и хлоранила имеют характер $\pi-\pi^*$ ^{82, 101, 104}. Вероятно, во всех случаях образование семихинонов из хинонов предшественником радикала является низшее триплетное состояние соответствующего хинона^{63, 87}.

Образование флавосемихиноновых радикалов, в частности флавосемихиноновых радикалов рибофлавина, наблюдалось при фотовосстановлении флавинов или при восстановлении электронами^{105-108, 110-115}.

Первоначально предполагалось, что образование дигидрорибофлавина происходит путем отрыва двух атомов водорода от молекулы воды¹¹⁶⁻¹¹⁸. Авторы работы¹¹⁹ высказали возражения против этого механизма на основании рассмотрения энергетики процесса, и постулировали, что выцветание рибофлавина происходит путем фотоокисления собственной рибитильной цепи. Имеются доказательства внутримолекулярного механизма выцветания, полученные в серии кинетических, полярографических исследований, исследований методом импульсного фотоллиза и теоретических расчетов^{108, 109, 120-127}. Было показано, что низшее долгоживущее триплетное состояние является фотореакционным в анаэробном фотовыцветании рибофлавина и флавинмоноклеотида^{107-110, 119}.

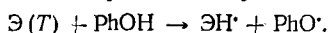
В работах ^{109, 127} было показано, что синглетное состояние рибофлавина может также принимать участие в фотовосстановлении и, по-видимому, этот путь является единственным путем образования флавосемихинонового радикала в насыщенных воздухом растворах.

V. СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ФОТООКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ И ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ ХИНОНОВ

При изучении фотохимического окисления ряда пространственно-затрудненных фенолов молекулярным кислородом было обнаружено, что при облучении без сенсibilизатора исходные фенолы остаются без изменения ¹²⁸. Сенсibilизированное фотоокисление пространственно-затрудненных фенолов протекает по следующему механизму: происходит образование комплекса между возбужденной молекулой сенсibilизатора и кислородом, который отрывает водород гидроксильной группы фенола с образованием феноксильного радикала ¹²⁸. (В случае фотоокисления незамещенного фенола и крезолов под действием света с $\lambda=253,7$ нм установлено ⁷³, что наличие кислорода или других окислителей не является необходимым для протекания реакции образования феноксильного радикала.)

Согласно другому механизму сенсibilизированного фотоокисления фенолов ¹²⁹⁻¹³⁵, происходит атака фенола возбужденной молекулой сенсibilизатора, приводящая к отрыву атома водорода фенольной группы или потере электрона фенолят-ионом. Реакции, протекающие по такому механизму, исследованы ¹³⁰⁻¹³⁶ на примере сенсibilизированного фотоокисления фенола и его производных эозином (Э) и родственными ему красителями.

Реакции фотоокисления, сенсibilизированные эозином, представляют большой интерес для фотобиологии, так как было показано, что эозин вызывает фотодинамическую инактивацию белков ¹³⁶. Эксперименты, выполненные методом импульсного фотолиза (кинетические и спектрофотометрические), показывают, что в результате атаки фенола молекулой красителя в триплетном состоянии образуются феноксильный радикал и семихиноновый радикал красителя ¹³⁶:



Установлено, что возбужденные состояния 2-, 2,6- и 2,7-сульфоантрахинонов-9,10 тушатся химически фенолом и гидрохиноном с образованием соответствующих феноксильных (*p*-бензосемихиноновых) и антра-семихиноновых радикалов ^{90, 72}. Различные α -дикетоны в возбужденном состоянии способны также окислять фенолы с образованием кетильных и феноксильных радикалов ^{137, 138}. При тушении люминесценции биациетил фенолами происходит обратимый отрыв атома водорода с образованием феноксильных радикалов ¹³⁹.

Некоторые красители и пигменты способны в возбужденном состоянии восстанавливать хиноны до семихиноновых радикалов. Так, при фотовозбуждении хлорофилла в спиртах в присутствии *p*-бензохинона (дурохинона, витамина К, α -токоферилхинона) протекает следующая реакция ^{132, 140-143}:

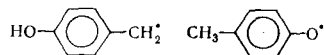


где Chl^* — молекула хлорофилла в возбужденном состоянии (вероятнее всего, в триплетном), Q^\bullet — семихиноновый радикал. Эозин в возбужденном триплетном состоянии восстанавливает *p*-бензохинон по реакции типа (2), окисляясь до радикал-катиона ¹⁴⁴.

VI. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФЕНОКСИЛЬНЫХ И СЕМИХИНОНОВЫХ РАДИКАЛОВ

При импульсном фотолизе и радиолизе фенольных и хиноидных соединений были зарегистрированы спектры поглощения ряда феноксильных и семихиноновых радикалов. Проблема приписания наблюдающегося поглощения при импульсном фотолизе ароматических соединений какой-либо конкретной структурной формуле решается в большинстве случаев индивидуально^{42, 43}. Ответственным за поглощение может быть либо триплетное состояние молекулы, либо радикал. Решить этот вопрос позволяют дополнительные исследования кинетики взаимодействия с кислородом, применение метода $T-T$ переноса энергии, изучение взаимодействия промежуточных продуктов с различными добавками, сравнение спектров поглощения в жидкой и твердой фазе и т. д. Исследования зависимости поглощения от полярности среды, рН, ионной силы раствора и других параметров позволяют определить заряд радикала.

При исследовании замещенных фенолов методом импульсного фотолиза было обнаружено, что существует принципиальная возможность образования различных радикалов. Так, например, при импульсном фотолизе *p*-крезола возможно образование бензильного и феноксильного



радикалов. В таких случаях возникает вопрос, какому из радикалов приписать наблюдаемый спектр. Спектры бензильного и феноксильного радикалов заметно различаются по форме полос и относительной интенсивности длинноволновых и коротковолновых переходов. При импульсном фотолизе *p*-крезола был получен спектр, почти идентичный по форме и интенсивности спектру феноксильного радикала. На этом основании сделано заключение, что первичным фотохимическим процессом является образование *p*-метилфеноксильного радикала⁴².

Вообще идентификация спектров ароматических радикалов проводилась на основе изучения серии родственных замещенных соединений^{43, 44}: метод особенно удобен и надежен для ароматического ряда, так как имеется много соединений и возможен в большинстве случаев перекрестный контроль.

1. Феноксильные радикалы

Спектры феноксильных радикалов характеризуется системой полос в области 300 и 400 нм⁴². Впервые спектр поглощения незамещенного феноксильного радикала был зарегистрирован при импульсном фотолизе паров фенола и анизол в газовой фазе³⁶. Спектр состоит из одиночной диффузной полосы с максимумом при 292 нм. Длинноволновую полосу в области 400 нм при импульсном фотолизе фенола в различных растворителях наблюдали в^{37, 38}. Низкотемпературные исследования подтвердили правильность произведенного отнесения полос^{40, 42}.

В работе⁴⁴ также было установлено образование феноксильных радикалов при фотолизе фенола, анизол и фенитола в азотной матрице при температуре 4,2° К. В дополнение к данным⁴⁰, были найдены полосы при 295, 396,5 нм и широкая полоса при 240 нм, отвечающие поглощению феноксильного радикала. Дальнейший фотолиз светом 225—345 нм приводил к деструкции самого феноксильного радикала. Впоследствии при импульсном фотолизе паров фенола в присутствии ар-

гона была обнаружена длинноволновая система полос с максимумами при 395 и 382 нм^{42, 46}.

Спектры поглощения 18 различных алкилзамещенных феноксильных радикалов были получены при импульсном фотолизе соответствующих фенолов Лэндом и Портером⁴⁵. Они показали, что алифатические заместители незначительно влияют на спектр поглощения феноксильного радикала, приводя к небольшим сдвигам длинноволновой системы полос в зависимости от положения заместителя в кольце. Феноксильные радикалы являются основными короткоживущими частицами, наблюдаемыми при импульсном фотолизе белков, таких как яичный альбумин, в которых они образуются из соединений типа тирозина¹⁴⁵.

Феноксильные радикалы, включающие большие алкильные заместители, сохраняют в основном расположение полос такое, как в спектре незамещенного феноксильного радикала, но интенсивная окраска обусловлена широкими полосами, простирающимися в видимую область. Алкилированные феноксины — синего цвета, а алкоксильные и фенильные группы вызывают гипсохромный сдвиг в видимом поглощении, давая радикалы с $\lambda_{\text{макс.}} \sim 530$ нм. Наоборот, электроно-акцепторные заместители (альдегиды, кетоны, нитрилы) производят bathochromный сдвиг, и радикалы могут быть синими или зелеными¹². Слабое широкое поглощение наблюдается в районе 600 нм в спектрах некоторых триалкилированных феноксильных радикалов⁴⁸. Существование такой полосы ожидалось и для незамещенного феноксильного радикала⁴²; она была обнаружена в газовой фазе при высоком разрешении⁴⁶. Помимо полос 380 и 395 нм, которые, как и полоса 292 нм, носят характер $\pi-\pi^*$ -поглощения, была зарегистрирована широкая и слабая полоса поглощения в районе 530—610 нм с $\lambda_{\text{макс.}} = 600$ нм и обусловлена, по-видимому, поглощением типа $n-\pi^*$ ^{43, 46}.

Как показали результаты исследований спектров поглощения феноксильных радикалов в ПММА, длинноволновый предел поглощения радикала равен 850 нм¹⁸. Однако автор¹⁸, основываясь на данных квантовохимических расчетов, считает, что и длинноволновое поглощение в феноксильном радикале в районе 600 нм является поглощением $\pi-\pi^*$ -типа. Теория спектров поглощения простейших ароматических радикалов рассмотрена в работе⁴².

Спектры поглощения феноксильных радикалов зарегистрированы при импульсном радиолизе фенола и *p*-крезола в воде⁴⁹. Коэффициенты экстинкции феноксильных радикалов определялись либо в результате исследований методом импульсного радиолиза (где известны радиационные выходы продуктов радиолиза)⁴⁹, либо из сравнения с поглощением гидратированного электрона, образующегося при фотолизе фенолят-ионов. При использовании последнего метода в ряде случаев получались, по-видимому, завышенные значения коэффициентов экстинкции. Это обусловлено, вероятно, тем, что гидратированный электрон имеет очень малое время жизни, сравнимое с временем вспышки импульсных ламп. В работе⁷² предложен сравнительно простой и надежный способ определения коэффициентов экстинкции феноксильных радикалов в опытах по сенсibilизированному 2,6-дисульфоксантихиноном фотоокислению фенолов. При использовании этого метода можно получать коэффициенты экстинкции галогензамещенных феноксилов^{72, 146}. (Галогензамещенные фенолы не образуют гидратированного электрона при фотовозбуждении, или его эффективно тушат⁸⁸.) Данные по спектрам простейших феноксильных радикалов приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Максимумы поглощения и коэффициенты экстинкции феноксильных радикалов
в воде, 20°C

| Радикал | $\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$ | $\epsilon, \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ | Ссылки на литературу |
|----------------------------------|------------------------------------|--|----------------------|
| Феноксильный | 402 | 1 800* | 42 |
| | 299 | 5 000 | 42 |
| | 400 ± 5 | 2200 ± 200 | 49 |
| | 290 ± 5 | 4000 ± 800 | 49 |
| | 399 | 11 000 | 50 |
| | 400 | 2 300 | 72 |
| <i>o</i> -Метилфеноксильный | 395, 380, 363 | — | 45 |
| | 395 | 8 700 | 50 |
| | 405 | 3 400 | 72 |
| <i>m</i> -Метилфеноксильный | 412, 381, 372 | — | 45 |
| | 412 | 4 800 | 50 |
| | 420 | 3 000 | 72 |
| <i>p</i> -Метилфеноксильный | 405, 385, 368 | — | 45 |
| | 388, 405 | — | 54 |
| | 405 | 15 000 | 50 |
| | 405 ± 5 | 2400 ± 400 | 49 |
| | 295 ± 5 | 5000 ± 1000 | 49 |
| | 410 | 3200 ± 300 | 51 |
| | 400 | 2 500 | 72 |
| | 450 | 490 | 72 |
| <i>m</i> -Нитрофеноксильный | 420 | 3 700 | 72 |
| 2,4-Дибромфеноксильный | 410 | 2 100 | 72 |
| Феноксильный радикал из тирозина | 410 | 2750 ± 200 | 51 |
| | 420 | 2 800 | 146 |

* В гексане.

Различия в спектрах радикалов с изменением температуры и природы растворителя обычно малы. Небольшие изменения в максимумах поглощения и форме полос наблюдаются при переходах газ — жидкость — твердое тело⁴².

В растворе во всем интервале кислотностей (вплоть до растворов, содержащих 12 M H₂SO₄) феноксильные радикалы присутствуют в виде незаряженных частиц^{40, 43}. Протонирование радикала обычно значительно меняет спектр поглощения, и такие изменения могут быть легко обнаружены. Протонированный феноксильный радикал PhOH⁺ является очень сильной кислотой и не может наблюдаться в заметной равновесной концентрации^{40, 43}. Методом импульсного фотолиза были получены величины pK некоторых замещенных феноксильных радикалов, все значения $pK < -1$ ⁴³.

Квантовохимические расчеты, проведенные в работе¹⁴⁷, показали, что существование незамещенных феноксильного и семихинонового радикал-катионов в водной среде практически невозможно.

2. Спектры поглощения и константы диссоциации семихиноновых радикалов

Спектры поглощения ряда короткоживущих *p*-семихиноновых радикалов были зарегистрированы методами импульсного фотолиза^{79, 80, 147—153} и импульсного радиолиза^{74, 154—168} при исследовании гидро-

ТАБЛИЦА 2

Максимумы поглощения, коэффициенты экстинкции и константы диссоциации семихиноновых радикалов в водной, водно-органической и органической средах, 20° С

| Исходный хинон | Q ⁻ | | QH [•] | | | Ссылки на литературу |
|----------------------------------|-------------------------------------|---|----------------------|---|------|----------------------|
| | $\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$ | $\varepsilon, \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\lambda, \text{нм}$ | $\varepsilon, \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ | pK | |
| <i>p</i> -Бензохинон | 430 | 6 100 | 410 | 4 300 | 4,1 | 164 ^a |
| | 425 | 7 300 | 415 | 5 500 | 4,0 | 154 |
| | 430 | 5 400 | — | — | — | 167 |
| | 404 | 4 600 | — | — | — | 167 |
| | 371 | 3 700 | — | — | — | 167 |
| | 316 | 40 000 | — | — | — | 167 |
| | 310 | 33 000 | — | — | — | 167 |
| | 425 | 7 200 | 415 | 4 500 | 4,0 | 163 ^б |
| Дурохинон | 445 | — | 430 | — | 5,1 | 158 ^в |
| | 445 | 7 100 | 425 | 4 000 | 5,1 | 163 ^б |
| | — | — | 410 | 3 500 | — | 168 ^д |
| 1,4-Нафтохинон | 390 | — | 380 | — | 4,1 | 158 ^в |
| | 390 | 12 500 | 370 | 7 100 | 4,1 | 164 ^a |
| | 390 | 13 000 | 370 | 7 300 | 4,1 | 163 |
| Витамин К ₃ | 400 | 10 200 | 380 | 9 900 | 5,5 | 164 ^в |
| | 395 | 12 000 | 370 | 9 500 | 4,5 | 165 |
| | 300 | 12 500 | 290 | 6 000 | — | 165 |
| Антрахинон-9,10 | 395 | 7 800 | 375 | 11 000 | 5,3 | 163 ^г |
| | 480 | 7 300 | — | — | — | 163 |
| 1-Сульфоантрахинон-9,10 | 400 | 8 000 | 385 | 12 000 | 5,4 | 74 |
| | 500 | 8 000 | — | — | — | 74 |
| 2-Сульфоантрахинон-9,10 | 500 | 8 200 | — | — | 3,25 | 74 |
| | 398 | 9 800 | 387 | 14 000 | 3,9 | 166 |
| | 465 | 8 000 | — | — | — | 166 |
| | 496 | 9 500 | — | — | — | 166 |
| 2,6-Дисульфоантрахинон-9,10 | 395 | — | 390 | — | 3,2 | 158 ^в |
| | 525 | — | — | — | — | 158 ^в |
| | 520 | 8 000 | — | — | 2,3 | 153 |
| Рибофлавин | 560 ^ж | 170 | 560 | 5 130 | 8,3 | 105 |
| Флавиномононуклеотид | — | — | 560 | 3 050 | — | 106 |
| 9,10-Фенантренохинон-3-сульфонат | — | — | 485; 525 | — | 7,5 | 169 |
| Хлоранил ^з | — | — | 420 | 7 300 | — | 89 |
| | — | — | 435 | 7 700 | — | 89 |
| | — | — | 448 | 6 000 | — | 89 |

Водные растворы содержали: а) изопропанол (1М) и ацетон (1М); б) трет-бутанол (1—2М); в) изопропанол (5М) и ацетон (2М); г) изопропанол (3М); д) раствор в циклогексане; ж) не максимум поглощения; з) раствор в диоксане. В остальных случаях растворитель — вода.

хинона и хинонов. Импульсный радиолиз оказался удобным методом исследования свойств семихиноновых радикалов (исследования выполнены в основном в водных растворах). При использовании этого метода для генерации радикалов не требуется образования возбужденного состояния (которое может легко тушиться примесями или кислородом), а также открывается возможность определения коэффициентов экстинкции. Исследование зависимости величины поглощения радикала

ТАБЛИЦА 3

Константы скоростей реакций гибели феноксильных радикалов по реакциям второго порядка

| X | Среда, температура, °C | k/ϵ , см·сек ⁻¹ | k , моль ⁻¹ ·л·сек ⁻¹ | Ссылки на литературу |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------------------|---|----------------------|
| H | вода, 17—23 | $3,5 \cdot 10^5$ | $5,4 \cdot 10^8$ | 45 |
| » | вода, 25 | — | $5,6 \cdot 10^8$ | 50 |
| » | бензол, 29—31 | — | $6,3 \cdot 10^8$ | 137 |
| » | хлорбензол, 29—31 | — | $5,5 \cdot 10^7$ | 137 |
| » | вода, 12 | $1,2 \cdot 10^5$ | $2,8 \cdot 10^8$ | 72 |
| 2-CH ₃ ^a | вода, 12 | $4,7 \cdot 10^4$ | $1,6 \cdot 10^8$ | 72 |
| 3-CH ₃ | вода, 12 | $2,5 \cdot 10^4$ | $7,5 \cdot 10^7$ | 72 |
| 4-CH ₃ | вода, 25 | $4,3 \cdot 10^5$ | $6,5 \pm 0,3 \cdot 10^9$ | 50 |
| » | вода, 25 | $5,9 \pm 0,3 \cdot 10^5$ | $1,9 \pm 0,3 \cdot 10^9$ | 51 |
| » | бензол, 29—31 | — | $1,5 \cdot 10^9$ | 137 |
| » | вода, 12 | $4,4 \cdot 10^4$ | $1,1 \cdot 10^8$ | 72 |
| Радикал тирозина | вода, 25 | $4,5 \pm 0,2 \cdot 10^5$ | $1,2 \pm 2 \cdot 10^9$ | 51 |
| » | вода, 12 | $1,2 \cdot 10^5$ | $2,7 \cdot 10^8$ | 147 |
| 4-CH ₃ O | бензол, 29—31 | — | $1,7 \cdot 10^7$ | 137 |
| » | хлорбензол, 29—31 | — | $1,4 \cdot 10^6$ | 137 |
| 4-Метил-2,6-ди-трет-бутил | CCl ₄ 17—23 | $8,2 \cdot 10^4$ | $1,5 \cdot 10^8$ | 45 |
| 4-Этил-2,6-ди-трет-бутил | CCl ₄ 17—23 | $7,4 \cdot 10^3$ | $1,3 \cdot 10^7$ | 45 |
| 2,4-Ди-трет-бутил | жидкий парафин, 17—23 | $1,1 \cdot 10^4$ | $2,0 \cdot 10^7$ | 45 |
| 3-NO ₂ | вода, 12 | $2,6 \cdot 10^4$ | $1,3 \cdot 10^7$ | 72 |
| 2,4-Ди-Br | вода, 12 | $2,7 \cdot 10^4$ | $1,0 \cdot 10^8$ | 72 |
| 4-I | вода, 20 | $1,9 \cdot 10^5$ | $5,5 \cdot 10^8$ | 146 |
| 2-OH | вода, 20 | $8,0 \cdot 10^5$ | $3,9 \cdot 10^8$ | 172 |
| 2-OH-3,6-ди-трет-бутил | толуол, 27 | — | $5,4 \cdot 10^6$ | 173 |

^a $E_a = 3,1$ ккал/моль в толуоле ¹¹.

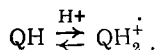
от pH раствора при прочих не меняющихся условиях позволяет получать «кривые титрования» радикалов и находить величины pK , значения pK для большинства p -семихиноновых радикалов заключены в интервале 3—6 (см. табл. 2).

Спектры большинства семихиноновых радикал-анионов имеют максимумы, расположенные в области 400—450 нм (см. табл. 2), а максимумы поглощения нейтральных радикалов сдвинуты в УФ-область и расположены в области 370—425 нм ¹⁶³. Это согласуется с общим положением о том, что основные формы свободных радикалов поглощают при более низких энергиях по сравнению с кислыми формами ¹⁶³. В большинстве случаев семихиноновые радикалы и радикал-анионы имеют полосы поглощения в УФ- и далекой УФ-области ^{165, 166}, но за исключением работы ¹⁶⁷ эти полосы детально не исследовались.

Электрон, принятый возбужденной молекулой хинона, превращает хиноидную структуру молекулы в ароматическую, и при поглощении света в семихиноновых радикалах происходят переходы типа $\pi \rightarrow \pi^*$ ¹²⁵.

Тщательное исследование спектра поглощения p -бензосемихинонового радикал-аниона выполнено в работе ¹⁶⁷. Радикал-анион получали путем окисления гидрохинона двуокисью марганца и записывали его спектр поглощения и спектр ЭПР; последнее позволило определить концентрацию радикал-аниона. Результаты приведены в табл. 2. Спектры поглощения ряда семихиноновых и флавосемихиноновых радикалов приведены также в работах ^{70, 110, 105, 108, 164—166, 170, 171}. Исследованные флавосемихиноновые радикалы отличаются лишь заместителями в изоаллоксазининовом кольце и имеют весьма схожие спектры поглощения.

Некоторые нейтральные семихиноновые радикалы способны принимать ион H^+ и переходить в кислую форму:

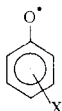


Так, для дуросемихинонового радикала, по данным ¹⁴⁸, pK такого равновесия равно $-1,1$, а для флавосемихинонового радикала рибофлавина, по данным ¹⁰⁵, $pK=2,3$.

VII. КИНЕТИКА ГИБЕЛИ

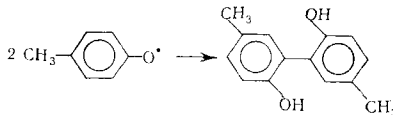
1. Феноксильные радикалы

Димеризация является одной из наиболее важных реакций в химии феноксильных радикалов. Димеризация лежит в основе окислительного сочетания фенолов и происходит с образованием связей $C-C$, $C-O$ и $O-O$ ²⁵. Димеризация по $C-C$ и $C-O$ -связям происходит исключительно в орто- и пара-положениях по отношению к феноксильному кислороду ²⁶. Например, *p*-крезол, окисляемый в различных условиях с помощью феррицианида калия в щелочном растворе, дает различные конечные продукты: *o*-димер (2,2'-дигидрокси-5,5'-диметилбифенил), тример, кетон Пуммерера и полимеры ²⁶. Образование более сложных продуктов объясняется дальнейшим взаимодействием димеров с феноксильными радикалами или изомеризацией димеров. Кинетика гибели *p*-метилфеноксильного радикала, получающегося при импульсном фотолизе *p*-крезола, подробно исследована в работе ⁵⁰. Было найдено, что кинетика описывается уравнением второго порядка, т. е. радикалы исчезают путем димеризации. Величина k/ϵ , определяемая из опыта, остается постоянной в пределах ошибки в широком интервале концентраций исходного *p*-крезола ⁵⁰. Значения константы скорости и величины k/ϵ приведены в табл. 3. В таблице приведены данные о феноксильных радикалах, имеющих вид



где X — различные заместители.

Главным продуктом димеризации *p*-метилфеноксильного радикала в водном растворе, насыщенном азотом, является *o*-димер:



При димеризации двух незамещенных феноксильных радикалов образуется значительно большее количество продуктов (около десяти) ²⁶. При димеризации двух α -нафтоксильных радикалов получают все возможные продукты орто- и пара-сочетания и отсутствуют продукты, содержащие $C-O$ -связь; β -нафтоксильные радикалы гибнут с образованием бинафтолов, соединенных в основном связью $C(1)-C(1)$ и в значительно меньшей степени связью $O-C(1)$ ¹⁷⁴.

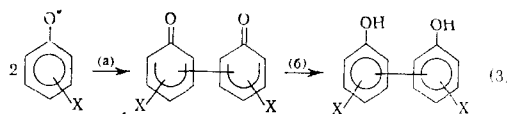
Абсолютные значения констант скоростей реакций гибели феноксильных радикалов, естественно, сильно зависят от величины прини-

маемого коэффициента экстинкции и в среднем являются меньшими, чем $k_{\text{дифф}}$, вычисляемые по формуле Дебая^{45, 51, 72, 137}. Завышенные значения констант, нередко получаемые по формуле Дебая¹⁷⁵, отчасти объясняются нестрогостью допущений, производимых при ее выводе.

В работе⁷² установлена некоторая зависимость между строением и константой скорости реакции рекомбинации феноксильных радикалов.

В работе¹³⁷ использован метод вращающегося сектора в сочетании с облучением в резонаторе ЭПР α -дикетона в присутствии фенола. Метод позволяет определять константы скорости реакции димеризации феноксильных радикалов. Константы скорости изменяются в бензоле от $1,7 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ для *p*-метилфеноксильного радикала до $4,5 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ для 2-нафтоксильного радикала при 30° С (см. табл. 3). Как правило, величины констант в бензоле на порядок выше, чем в хлорбензоле, но меньше $k_{\text{дифф}}$.

В работе¹⁷⁶ были измерены энергии активации реакций димеризации 14 феноксильных радикалов в бензоле и хлорбензоле. Сравнение этих результатов с данными термохимического анализа промежуточных соединений, образующихся в реакции димеризации показало, что учававшие радикалы делятся на два класса. Радикалы, для которых теплота образования начального промежуточного соединения — кетодимера — превышает 20 ккал/моль, имеют абсолютные значения констант димеризации и энергии активации, согласующиеся с диффузионной теорией. Для некоторых других радикалов, например 4-фенил- и 4-метоксифеноксильных, теплота образования промежуточного кетодимера значительно меньше 20 ккал/моль и значения констант скорости и энергии активации существенно различаются с предсказанными теорией¹⁷⁶. Конечные продукты гибели PhO^\bullet образуются через изомерное дикето-промежуточное соединение, получающееся в результате димеризации PhO^\bullet , которое затем енолизуется с образованием конечных продуктов^{137, 138}:



В органических растворителях (бензол, хлорбензол) стадия (б) может быть лимитирующей стадией процесса и добавление кислоты резко ускоряет процесс. Такой же механизм рекомбинации PhO^\bullet применим и к водной среде. Несмотря на то, что скорость процесса (б) в водной среде должна быть высокой¹⁷⁶, в работе¹⁴⁷ наблюдалось увеличение k_3 при уменьшении pH среды от 8 до 1. Так, для *o*-метилфеноксильных радикалов $k_3 = 1,6 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ при pH=8 и $1,9 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ при pH=1. Аналогичный вывод можно сделать при рассмотрении экспериментальных данных работ^{50, 51}.

Введение в водные растворы *o*-крезола солей щелочных металлов приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости раствора и, следовательно, к уменьшению константы скорости рекомбинации полярных частиц — феноксильных радикалов¹⁷⁷.

Влияние кислорода воздуха на кинетику гибели большинства короткоживущих феноксильных радикалов незначительно⁷².

Диспропорционирование является реакцией гибели некоторых 4-алкил-2,6-ди-*трет*-бутилфеноксильных радикалов¹³. Например, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-*изо*-пропилфеноксильные радикалы гибнут по реакциям второго порядка с образованием исходного фенола и хинометиды⁴⁸. Отклоне-

ние от закона гибели по второму порядку и гибель по закону первого порядка, наблюдавшиеся для 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфеноксильных и некоторых других радикалов авторы работ ^{45, 178, 179} объяснили наличием изомеризации феноксильного в оксибензильный радикал с перемещением атома водорода *p*-метильной группы на феноксильный кислород. Однако более убедительным представляется объяснение перехода от реакции гибели второго порядка к реакции первого порядка образованием промежуточного 4-(2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенокси)-4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилциклогекса-2,6-диена ¹⁸³.

Экспериментальный факт отсутствия взаимопревращений незамещенного феноксильного и *p*-оксифенильного радикалов ⁷³ согласуется с высокой энергией активации этого процесса (больше 100 ккал/моль), рассчитанной методом MIND O/2 ¹⁴⁶. Кинетика реакций гибели феноксильных радикалов, имеющих сравнительно сложное строение, рассмотрена также в работах ^{13, 180-182}.

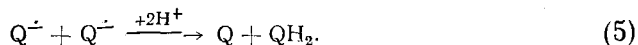
Скорость реакции гибели 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутил феноксильного радикала в ацетонитриле в присутствии тетрабутилгидроксида аммония (ТБГА) описывается кинетическим уравнением первого порядка ¹⁸⁴. При увеличении концентрации ТБГА скорость расходования феноксила уменьшается. Авторы считают, что ТБГА образует комплекс с феноксильным радикалом, и что образование такого донорно-акцепторного комплекса может снижать скорость расходования феноксильного радикала ввиду его стабилизации.

2. Семихиноновые радикалы

Кинетика исчезновения семихиноновых радикалов описывается уравнением реакции второго порядка. Реакция гибели нейтральных семихиноновых радикалов представляет собой реакцию диспропорционирования:



а реакция гибели радикал-анионов является, по-видимому, реакцией переноса электрона:



Константы скорости реакций гибели нейтральных семихиноновых радикалов при комнатной температуре в невязких растворителях обычно имеют значение $\sim 10^9$ моль·л·сек⁻¹ (табл. 4). Диффузионная константа, вычисленная по формуле Дебая, имеет тот же порядок, но как и в случае феноксильных радикалов, является в большинстве случаев численно большей.

Константы скорости реакций гибели радикал-анионов имеют значения на порядок меньше, чем константы скоростей реакций гибели соответствующих нейтральных радикалов (табл. 4). Наиболее простое объяснение, которое можно дать этому факту, заключается в том, что если взаимодействие радикал-анионов во многом определяется диффузией, то для заряженных частиц константа скорости диффузионно-контролируемой реакции вычисляется по формуле Дебая, учитывающей кулоновское отталкивание (притяжение):

$$k_{\text{дифф}} = \frac{8RT}{3000\eta} \cdot \frac{\delta}{e^{\delta} - 1},$$

где η — вязкость растворителя, δ — величина, зависящая от произведения зарядов реагирующих частиц.

ТАБЛИЦА 4

Константы скоростей реакций гибели семихиноновых радикалов по реакциям второго порядка ($\sim 20^\circ \text{C}$)

| Исходный хинон | Константа скорости реакции гибели, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ | | | Ссылки на литературу |
|-----------------------------------|---|----------------------------|-------------------|----------------------|
| | QH^\cdot | Q^\cdot | растворитель | |
| <i>p</i> -Бензохинон ^в | $1,1 \cdot 10^9$ | $1,7 \cdot 10^8$ | вода | 154 |
| | $1,2 \cdot 10^9$ | $5,5 \cdot 10^7$ | вода ^а | 163 |
| | $1,5 \cdot 10^9$ | — | изопропанол | 87 |
| | $5,4 \cdot 10^9$ | — | диоксан | 87 |
| | $2,7 \cdot 10^8$ | — | этанол | 187 |
| Дурохинион ^г | $1,8 \cdot 10^9$ | $1,2 \cdot 10^8$ | вода — пропанол | 185 |
| | $7,2 \cdot 10^8$ | $2,9 \cdot 10^7$ | вода ^а | 163 |
| | $8,0 \cdot 10^8$ | $4,6 \cdot 10^8$ | этанол/вода | 80 |
| | $7,3 \cdot 10^8$ | — | изопропанол | 87 |
| | $2,9 \cdot 10^9$ | — | диоксан | 87 |
| Хлоранил | — | $4,06 \cdot 10^6$ | этанол | 88 |
| | — | $1,16 \cdot 10^7$ | метанол | 88 |
| | $1,7 \cdot 10^8$ | — | изопропанол | 87 |
| | $8,2 \cdot 10^8$ | — | диоксан | 87 |
| 1,4-Нафтохинон | $1,3 \cdot 10^9$ | $1,0 \cdot 10^8$ | вода ^а | 163 |
| | $2,3 \cdot 10^8$ | — | изопропанол | 87 |
| | $9 \cdot 10^8$ | — | диоксан | 87 |
| | $2,6 \cdot 10^8$ | — | этанол | 187 |
| Витамин К ₃ | $3,4 \cdot 10^9$ | $5,5 \cdot 10^8$ | вода | 165 |
| | $1,3 \cdot 10^9$ | $1,6 \cdot 10^8$ | вода ^а | 163 |
| Антрахинон | — | $4,9 \cdot 10^7$ | изопропанол | 87 |
| | $1,2 \cdot 10^9$ | — | диоксан | 87 |
| Антрохинон-1-сульфонат | $1,6 \cdot 10^9$ | — | вода ^а | 74 |
| Рибофлавин | $1,14 \cdot 10^9$ | $7,0 \cdot 10^8$ | вода | 105 |
| | $3,5 \pm 0,5 \cdot 10^{10}$ | — | вода | 186 |
| | — | $(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^8$ | ДМФА | 186 |
| Флавинмоноклеотид | $3,5 \cdot 10^8$ | $1,0 \cdot 10^8$ | вода | 106 |
| Люмифлавин | $(0,75-1,0) \cdot 10^9$ | — | вода | 113 |

а) Растворы содержали 1—3 М изопропанола. б) Ионная сила раствора $\mu \approx 0$, в работе¹⁸⁸ наблюдалось уменьшение константы скорости реакции гибели радикалов при увеличении ионной силы раствора. в) Для реакции гибели нейтрального радикала $E_{\text{акт}} = 3,7 \pm 0,3$ и $3,9 \pm 0,4$ ккал/моль в изопропанол и диоксане, соответственно¹⁸⁷. г) Для реакции гибели нейтрального радикала $E_{\text{акт}} = 3,3 \pm 0,3$ и $3,8 \pm 0,4$ ккал/моль в изопропанол и диоксане, соответственно⁸⁷.

Величина $\delta/(e^b - 1) < 1$ для одноименно-заряженных частиц. Например, этот член равен 0,1 при зарядах частиц -1 и расстоянии наибольшего сближения 2 \AA ¹⁸⁸.

Исследование кинетики гибели семихиноновых радикалов производилось методами импульсного радиолиза^{115, 125—129, 132}, импульсного фотоллиза^{79, 80, 82, 83, 88, 106, 111, 113, 147, 149, 153} (в том числе с регистрацией по спектрам ЭПР), а также методом ЭПР в сочетании с методом вращающегося сектора^{87, 187}; некоторые данные приведены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 3 и 4, во многих случаях величины констант скоростей реакций гибели феноксильных и семихиноновых радикалов в сходных условиях сильно различаются (данные разных авторов). Причины такого различия остаются неясными; возможно, что основные ошибки можно отнести за счет неточного определения концентрации радикалов (коэффициентов экстинкции).

В работе⁸⁷ было найдено, что константы скоростей реакций гибели ряда нейтральных семихиноновых радикалов в диоксане примерно в

4 раза больше, чем в изопропанолe (см. табл. 4), что обусловлено различием в вязкости этих растворителей. Это может указывать на то, что реакция гибели радикалов является диффузионно-контролируемой⁸⁷. Авторы работы¹⁸⁷ также считают, что гибель ряда нейтральных семихиноновых радикалов в органических растворителях лимитируется диффузией, и что вращательная диффузия радикалов в клетке является фактором, влияющим на скорость реакции.

Гибель антрасемихинонового радикала $AQ^{\dot{-}}$ в изопропанолe подчинялась закону второго порядка⁸⁷. Авторами предложен следующий механизм гибели $AQ^{\dot{-}}$, который является, по-видимому, общим для семихиноновых радикал-анионов в органической не щелочной среде:

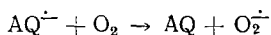


Таким образом, дифференциальное уравнение для скорости гибели $AQ^{\dot{-}}$ будет уравнением реакции второго порядка:

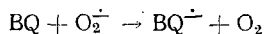
$$-\frac{d[AQ^{\dot{-}}]}{dt} = \frac{k_7[H^+]}{k_6}[AQ^{\dot{-}}]^2$$

$$\text{и } k_{\text{набл}} = \frac{k_6[H^+]}{k_7}.$$

Семихиноновые радикалы сильно различаются по способности реагировать с кислородом, что явилось предметом ряда исследований^{149, 153, 157, 158, 164, 189, 190}. Так, радикал-анионы 2,6-дисульфоантрахинона ($AQ^{\dot{-}}$) и 2-сульфоантрахинона эффективно взаимодействуют с кислородом.



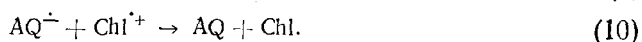
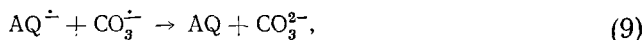
($k=5 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$, 95% воды, 5% изопропанол+ацетон, 20° С¹⁶⁴), тогда как радикал-анионы *p*-бензохинона ($BQ^{\dot{-}}$) не взаимодействуют^{149, 164}. В случае *p*-бензохинона и ряда других хинонов (триметилбензохинона, витамина K_3 и др.) исследован обратный процесс — перенос электрона с супероксид-иона на хинон^{157, 189, 190}:



($k=9,6 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$, водный раствор, содержащий 1 М трет-бутанола, 20° С¹⁵⁷). В случае дурохинона (DQ) наблюдается протекание обратимой реакции



($K_{\text{с}}=(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ 95% воды, 5% изопропанол+ацетон, 20° С¹⁶⁴) Образующиеся при фотовосстановлении хинонов семихиноновые радикалы не реагируют с радикалами (радикал-катионами) растворителя⁸⁸. Однако семихиноновые радикалы, получающиеся путем фотоокисления неорганических анионов возбужденной молекулой хинона или при фотовосстановлении хинонов возбужденными молекулами пигментов, эффективно взаимодействуют с образовавшимися радикал-анионами и радикал-катионами^{141, 152, 153}. Например, радикал-анион 2,6-дисульфоантрахинона $AQ^{\dot{-}}$ гибнет по реакциям:

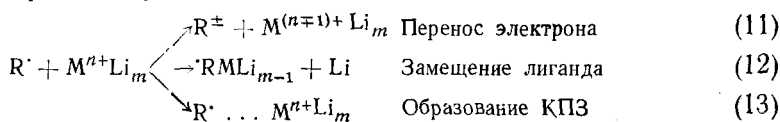


где $k_9 = 1,4 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ в водном растворе и $k_{10} = 2,3 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ в метаноле (комнатная температура), Chl^+ — радикал-катион хлорофилла ¹⁵².

VIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С СОЕДИНЕНИЯМИ МЕТАЛЛОВ

Исследование механизма ингибирующего и стимулирующего действия соединений металлов в реакциях жидкофазного окисления тесно связано с изучением совместного действия этих соединений и ряда важных ингибиторов (фенолов, гидрохинона, пирокатехина и др.). Образующиеся в системе соответствующие феноксильные и семихиноновые радикалы могут взаимодействовать с соединениями металлов. Во многих химических и биолого-химических системах, где образуются феноксильные и семихиноновые радикалы, присутствуют ионы и соединения переходных металлов, поэтому исследование взаимодействия этих радикалов с соединениями металлов представляет значительный интерес. Радикальные реакции такого типа сравнительно мало изучены и имеют принципиальное значение как для химии свободных радикалов, так и для выяснения механизма многих процессов гомогенного катализа.

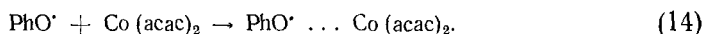
В работе ¹⁴⁷ показано, что взаимодействие феноксильных и семихиноновых радикалов с соединениями переходных металлов протекает по одному из следующих путей:



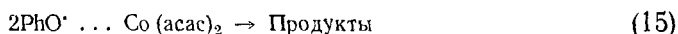
Если реакции (11) — (13) не являются доминирующими, то в системе, как правило, протекают параллельные реакции (3) — (5).

В работе ¹⁷⁷ было обнаружено изменение спектра поглощения и кинетики гибели *o*-метилфеноксильного радикала в кислом водном растворе в присутствии CuCl , вызванное образованием комплекса с переносом заряда. Аналогично были получены спектрально-кинетические доказательства существования комплексов между *o*-метилфеноксильными радикалами и ионами Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} . Связь в комплексах довольно слабая, и образование комплексов в полярной среде является процессом обратимым, так как диссоциации комплексов способствует сольватация образующихся иона и радикала. Стабилизацию феноксильных радикалов, происходящую за счет их комплексообразования, можно наблюдать в малополярных средах ¹¹.

Импульсное фотовозбуждение *o*-крезола в бензоле, толуоле и гексане приводит к образованию *o*-метилфеноксильного радикала ($\lambda_{\text{макс}} = 405 \text{ нм}$ во всех растворителях) ¹¹. Введение в растворы добавки ацетилацетоната кобальта (II) приводит к изменению спектров поглощения промежуточных продуктов, выражающемуся в появлении новой полосы поглощения в области 440—450 нм. Такие изменения спектров поглощения *o*-метилфеноксильного радикала вызваны образованием комплекса по быстрой реакции:



Гибель феноксильных радикалов и комплексов с $\text{Co}(\text{acac})_2$ подчинялась закону второго порядка



При этом было обнаружено, что $k_{15} < k_{14}$. Значения энергий активации

для реакций гибели феноксильных радикалов и комплексов в бензоле составили 3,1 и 6,5 ккал/моль, соответственно. Уменьшение константы скорости реакции гибели комплексов и увеличение энергии активации по сравнению с реакцией гибели феноксильных радикалов указывает на то, что $\text{Co}(\text{асас})_2$ кинетически ведет себя как пространственно-объемный заместитель в феноксильном радикале¹¹. Изменения спектра поглощения и кинетики гибели *p*-метилфеноксильного радикала, указывающее на образование новой частицы — комплекса, наблюдалось при импульсном фотолизе *p*-крезола в толуоле в присутствии $\text{Fe}(\text{асас})_2$ ¹⁴⁷.

Известно, что ароматические соединения способны образовывать комплексы с ионами переходных металлов и координационными соединениями. Это относится, по-видимому, и к ароматическим свободным радикалам. Разница заключается в том, что при образовании комплекса между неустойчивым (в термодинамическом смысле) радикалом и соединением металла не происходит, как правило, уничтожения свободной валентности, и комплексы такого типа также будут неустойчивыми. При этом может происходить делокализация неспаренного электрона по электронной оболочке металла, что может повышать относительную стабильность комплекса.

В работе¹⁹¹ было обнаружено при помощи метода ЭПР существование комплекса между стабильным 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильным радикалом и $\text{Co}(\text{асас})_2$. При этом наблюдалось взаимодействие между неспаренным электроном и ядром кобальта; наряду с триплетом, отвечающим феноксильному радикалу, наблюдался октет, обусловленный наличием комплекса.

В работе¹¹ было сделано заключение, что $\text{Co}(\text{асас})_2$ должен обладать свойствами ингибитора цепных жидкофазных реакций окисления углеводородов. Действительно, исследование жидкофазного окисления кумола в присутствии $\text{Co}(\text{асас})_2$ показало, что последний ведет себя как сильный ингибитор. Окисление кумола в присутствии *o*-крезола и $\text{Co}(\text{асас})_2$ представляло собой сложный процесс, в котором промежуточное образование — комплекс *o*-метилфеноксильного радикала с хелатом — играет определенную роль и влияет на величину периода индукции¹⁹².

В работе¹⁹³ зарегистрирован спектр поглощения радикал-аниона *p*-бензохинона ($\text{Q}^{\cdot-}$) в водно-пропанольной среде при импульсном фотолизе гидрохинона (QH_2). При фотолизе QH_2 в присутствии Cu^+ и Cu^{2+} наблюдалось исчезновение полос поглощения $\text{Q}^{\cdot-}$ и появление полос поглощения других промежуточных продуктов, образующихся по реакциям



Установлено, что состав комплексов 1 : 1. Константы равновесия процессов (16) и (17) были вычислены с использованием зависимости

$$\frac{1}{[\text{X}_{1,2}^{\cdot}]} = \frac{1}{K_i [\text{Q}^{\cdot-}]_0 \cdot [\text{Cu}^{n+}]} + \frac{1}{[\text{Q}^{\cdot-}]_0}$$

Процессы (16) и (17) представляют собой взаимодействие между разноименно заряженными ионами, поэтому при прочих равных условиях K_{17} должна иметь большее значение, чем K_{16} , что согласуется с полученными экспериментальными значениями: $K_{16} = 7,0 \cdot 10^3$; $K_{17} = 1,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ (20°C). Следует отметить важное значение кулоновского взаимодействия при образовании этих комплексов. При введении в кислый раствор QH_2 ($\text{pH} = 1,0$; при этом образуется радикал QH^{\cdot}) солей CuCl и CuSO_4

комплексобразования с QH^\cdot не наблюдалось; спектры поглощения промежуточных продуктов совпадали со спектром QH^\cdot и влияние на кинетику гибели QH^\cdot было незначительным. Расчеты зарядов, произведенные по методу MINDO/2 на атомах кислорода в молекуле воды, нейтральном *p*-бензосемихиноновом радикале и радикал-анионе *p*-бензохинона показали, что наибольший заряд на атоме кислорода имеет радикал-анион, который вытесняет молекулу воды из координационной сферы иона меди, а наименьший — нейтральный бензосемихиноновый радикал, который не образовывал комплексов. Таким образом, реакция комплексобразования представляет собой, по-видимому, реакцию нуклеофильного замещения¹⁴⁷.

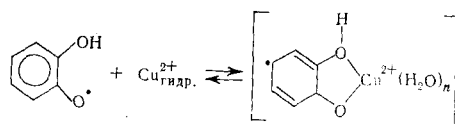
Кинетика гибели радикальных частиц в исследованных системах подчинялась закону второго порядка¹⁹³:



В водно-пропанольной среде при 20° С $k_{18} = 1,6 \cdot 10^7$, $k_{19} = 3,8 \cdot 10^6$ $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ при ионной силе раствора $\mu = 0$.

Как видно из приведенных значений констант k_{18} и k_{19} , взаимодействие семихинонового радикала с ионами меди приводит к образованию более стабильных радикальных частиц. Увеличение стабильности комплексов по сравнению с исходным радикалом может быть вызвано частичной делокализацией неспаренного электрона по электронной оболочке меди, и, возможно, появлением стерических препятствий при рекомбинации комплексов. *o*-Бензосемихиноновые радикалы и флаво семихиноновые радикалы способны образовывать радикальные комплексы, выступая при этом как бидентатные лиганды. *o*-Бензосемихиноновые радикал-анионы и их производные образуют комплексы со многими ионами металлов I—III групп и некоторыми другими^{194–197}. Эти комплексы, исследованные методом ЭПР, в зависимости от иона металла имеют природу контактных или сольвент-разделенных ионных пар¹⁹⁷ или же внутрисферных комплексов^{172, 194}.

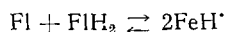
В работе¹⁷² зарегистрирован спектр поглощения нейтрального *o*-бензосемихинонового радикала, получавшегося в водно-пропанольном растворе при импульсном фотолизе пирокатехина. *o*-Бензосемихиноновый радикал образует внутрисферный комплекс с ионом Cu^{2+} где, по-видимому, $n \leq 4$.



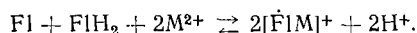
Были получены также спектрально-кинетические характеристики такого комплекса, значения констант комплексобразования, констант скоростей реакций образования и распада комплексов. Установлено, что состав комплекса 1 : 1. Константа скорости реакции гибели комплексов имеет значение на два порядка меньшее, чем константа скорости реакции диспропорционирования *o*-бензосемихиноновых радикалов ($\mu = 0$). Таким образом, образование комплекса стабилизирует радикал за счет экранирования реакционного центра по атому кислорода и делокализации неспаренного электрона по электронной оболочке иона Cu^{2+} ¹⁷².

Исследование взаимодействия различных радикальных флавиновых соединений с ионами металлов имеет важное значение для изучения природы активных центров металлосодержащих флавопротеинов.

В работах^{127, 170, 198, 199} исследовали комплексы флавосемихиноновых радикал-анионов и ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} методами электронной спектроскопии и ЭПР. Равновесие



в присутствии ионов этих металлов сдвигается вправо:



При этом концентрация спинов увеличивалась в 15 раз, достигнув примерно 34% общей концентрации флавина. Показано, что некоторые нейтральные флавиносемихиноновые радикалы, имеющие электронодонорные заместители в изоаллоксаниновом кольце, способны образовывать комплексы с этими же ионами¹²⁷.

При импульсном фотовозбуждении рибофлавина в ДМФА в присутствии основания был зарегистрирован спектр поглощения радикал-аниона $Fl^{\cdot-}$ ¹⁸⁶. Кинетика гибели $Fl^{\cdot-}$ следует закону второго порядка:



В присутствии солей $CdCl_2$ и $ZnSO_4$ кинетика гибели промежуточных соединений состоит из двух компонент (быстрой и медленной). Быстрой компоненте отвечают реакции (20) и (21):



а медленной компоненте — реакция гибели образовавшихся комплексов:



$k_{22} = 2,5 \cdot 10^6$ и $1,0 \cdot 10^6$ $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ для комплексов кадмия и цинка соответственно¹⁸⁶. Флавосемихиноновый радикал-анион выступает как бидентатный лиганд, способный образовывать комплексы с ионами металлов, имеющими *d*-электроны. При образовании комплекса происходит делокализация неспаренного электрона по электронной оболочке металла, что стабилизирует радикал. Образование комплекса между радикалом и ионом металла приводит к изменению окислительно-восстановительного потенциала. Применительно к биологическим окислительно-восстановительным процессам, протекающим с участием металлорганических флавоферментов, это означает, что система может охватывать большой диапазон потенциалов совершая не только переходы $Fl \leftrightarrow FlH_2$, но и $Fl \leftrightarrow MFl^+$ и $MFl^+ \leftrightarrow FlH_2$ ^{127, 186}.

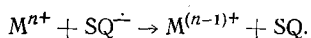
Комплексы между парамагнитными лигандами и диамагнитными ионами металлов очень редки. Комплексы такого рода представляют интерес для изучения природы металл-лигандного связывания, а также для создания спиновых меток, связанных с металлом в ферментах. Использование таких меток должно быть весьма перспективным при исследовании свойств ферментов, так как при этом должен происходить перенос спина через металл на остальные части лигандного окружения.

При импульсном фотолизе рибофлавина в воде был зарегистрирован спектр поглощения флавосемихинонового радикала FlH^{\cdot} . Введение в водный раствор Fl солей металлов (в том числе Cd и Zn) не приводило к образованию комплексов. При этом наблюдалось некоторое уменьшение k_{20} , вызванное увеличением ионной силы раствора. Таким образом, *p*-бензосемихиноновый радикал может служить моделью для выяснения процессов комплексообразования более сложных семихиноновых ради-

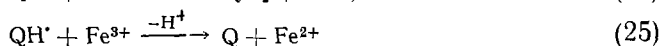
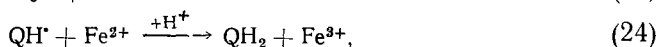
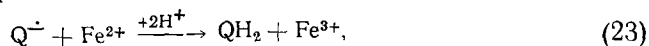
калов: радикал FG^\cdot способен образовывать комплексы с ионами металлов в отличие от нейтрального радикала FIN^\cdot ¹⁴⁷.

Для семихиноновых радикалов, помимо реакций образования комплексов с ионами переходных металлов, наблюдаются реакции окисления — восстановления.

Авторы работы¹⁴⁹ исследовали влияние ионов Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , No^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , K^+ на кинетику гибели семихиноновых радикал-анионов, получающихся из 2-метилентрахинона. В некоторых случаях ионы металлов сильно сокращали время жизни радикалов, в других мало или совсем не влияли на кинетику гибели радикал-аниона. В среднем парамагнитные ионы оказывали больший эффект, чем диамагнитные. Резкое сокращение времени жизни радикала, наблюдавшееся при добавлении ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} , вызвано окислением семихинона ионом металла:



p-Бензохиноновые радикалы участвуют в окислительно-восстановительных реакциях с ионами железа. В работе¹⁸⁵ методом импульсного фотолиза исследовали реакции



в водно-пропанольной среде. Получены значения $k_{23}=4,3 \cdot 10^5$; $k_{24}=1,5 \cdot 10^5$; $k_{25}=7,0 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ (20°C). Предполагается, что окислительно-восстановительные реакции между ионами переходных металлов и органическими радикалами протекают через образование комплекса между радикалом и ионом металла, который потом разрушается с образованием продуктов восстановления радикала и окисления иона²⁰⁰. Возможно, что реакции (23), (24) протекают по такому же механизму и наблюдаемые константы скоростей относятся к лимитирующей стадии такого двухстадийного процесса¹⁸⁵.

IX. НЕКОТОРЫЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ФЕНОКСИЛЬНЫХ И СЕМИХИНОНОВЫХ РАДИКАЛОВ

Феноксильные и семихиноновые радикалы были объектом ряда теоретических исследований^{20, 201–205}. Основное внимание исследователей уделялось вычислению распределения спиновых плотностей. Расчеты феноксильных радикалов по методу МОХ приводят к плохому согласию с опытом²⁰¹. В расчетах спиновых плотностей Портер с сотр.²⁰² учитывали вклад пяти возбужденных дублетных состояний, что привело к качественному согласию с данными спектров ЭПР.

Расчеты спиновой плотности в ряде феноксильных радикалов, произведенные по методу МО в приближении Хюккеля и Мак-Лечлана и метода валентных схем приводят к результатам, согласующимся с экспериментальными данными²⁰³. В работе²⁰⁴ производили расчет распределения спиновой плотности бензосемихиноновых радикалов-анионов по методу МО ЛКАО ССП в приближении Мак-Лечлана с вариацией параметров МО; результаты расчета находятся в хорошем согласии с данными эксперимента.

Был произведен расчет простейшего феноксильного радикала по методу INDO²⁰. Рассчитана геометрия феноксильного радикала, π -заряды

на атомах О и С, константы сверхтонкого взаимодействия и некоторые другие параметры. Оказалось, что в феноксильном радикале по сравнению с изоэлектронным бензильным и анилино-радикалами, наименьшим образом искажено бензольное кольцо. Аналогичный вывод можно сделать, рассматривая вклады в структуру радикалов от различных валентных схем. В²⁰⁵ произведен расчет незамещенного феноксильного радикала *ab initio*. Получены значения электронной, ядерной и общей энергии радикала, собственные значения ряда операторов для различных волновых функций и константы сверхтонкого взаимодействия; эти данные находятся в качественном согласии с экспериментальными данными. Вообще расчеты *ab initio* таких систем дают менее удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, чем расчеты полумпирическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
2. Н. М. Эмануэль, Ю. И. Ляковская, Торможенные окисления пищевых жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
3. Л. М. Стригун, Л. С. Варганян, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, 37, 969 (1968).
4. Н. М. Эмануэль и др., Доклад на совещании по проблеме «Биохимические и физико-химические основы биологического действия радиации», М., 1957.
5. Н. М. Эмануэль, Доклад на V МБК, симпозиум 4, М., 1961.
6. Н. М. Эмануэль, В сб. Материалы 2-го Всесоюзного симпозиума по фенольным соединениям, «Наука», М., 1968.
7. Н. М. Эмануэль, К. Е. Круглякова, Н. А. Захарова, И. И. Сарезинский, ДАН, 131, 1451 (1960).
8. Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, 13, 323 (1973).
9. Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1056.
10. Е. Б. Бурлакова, Н. М. Эмануэль, ДАН, 135, 599 (1960).
11. В. А. Кузьмин, И. В. Худяков, Н. М. Эмануэль, ДАН, 206, 1154 (1972).
12. A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Tomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, Academic Press, London, 1968.
13. В. Д. Походченко, Феноксильные радикалы, «Наукова думка», Киев, 1963.
14. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», М., 1973.
15. В. Д. Походченко, В. А. Хижный, В. А. Бидзиля, Усп. химии, 37, 998 (1968).
16. E. R. Altwicker, Chem. Rev., 67, 475 (1967).
17. G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., 64, 2801 (1942).
18. R. L. DeGroot, Mol. Photochem., 3, 1 (1971).
19. J. Jordan, D. Pratt, D. Wood, J. Am. Chem. Soc., 96, 659 (1974).
20. R. V. Lloyd, D. E. Wood, Там же, 96, 659 (1974).
21. Е. Т. Денисов, Усп. химии, 42, 361 (1973).
22. R. Fernández-Prini, Trans. Faraday Soc., 65, 3311 (1969).
23. L. S. Singer, I. C. Lewis, T. Richerzhagen, G. Vincow, J. Phys. Chem., 75, 290 (1971).
24. П. А. Колесников, В сб. Фенольные соединения и их биологические функции, Материалы I Всесоюз. симпозиума по фенольным соединениям, «Наука», М., 1968, стр. 139.
25. Р. Х. Томпсон, В сб. Биохимия фенольных соединений, «Мир», М., 1968, стр. 9.
26. H. Musso, В сб. Oxidative Coupling of Phenols, ed. W. I. Taylor, A. R. Battersby, Marsel Dekker, N. Y., 1967.
27. L. Michaelis, Ann. N. Y. Acad. Sci., 40, 39 (1940).
28. B. Venkataraman, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc., 77, 2707 (1955).
29. R. Hoskins, J. Chem. Phys., 23, 1975 (1955).
30. The Biochemistry of Copper, ed. J. Peisach, P. Aisen, W. E. Blumberg, Acad. Press, N. Y., 1966, стр. 131, 339, 343, 373.
31. Б. И. Макалец, Л. Г. Иванова, В. В. Курзанова, Нефтехимия, 11, 729 (1971).
32. L. Michaelis, M. P. Schubert, Chem. Rev., 22, 437 (1938).
33. В сб. Biochemistry of Quinones, ed. R. A. Morton, Academic Press, London — N. Y., 1965, стр. 343, 384.
34. F. L. Crane, В сб. Biological Oxidations, ed. T. P. Singer, Interscience, N. Y., 1968, стр. 533.
35. Л. А. Блюменфельд, Проблемы биологической химии, «Наука», М., 1974.
36. G. Porter, F. J. Wright, Trans. Faraday Soc., 51, 1469 (1955).
37. L. I. Grossweiner, W. A. Mulac, Rad. Research, 10, 515 (1959).

38. L. I. Grossweiner, E. F. Zwicker, J. Chem. Phys., 32, 305 (1960).
39. I. Norman, G. Porter, Proc. Roy. Soc., A230, 399 (1955).
40. E. J. Land, G. Porter, E. Strachan, Trans. Faraday Soc., 57, 1885 (1961).
41. J. Jortner, B. Sharf, J. Chem. Phys., 37, 2506 (1965).
42. E. J. Land, Progr. React. Kinetics, 3, 369 (1965).
43. G. Porter, Mol. Spectrosc. Proc. Conf., IV, 1968, стр. 305.
44. J. Roebber, J. Chem. Phys., 37, 1974 (1962).
45. E. J. Land, G. Porter, Trans. Faraday Soc., 59, 2026 (1963).
46. G. Porter, B. Ward, J. Chim. Phys., Physicochim. biol., 61, 1517 (1964).
47. H. T. Chilton, G. Porter, J. Phys. Chem., 63, 904 (1959).
48. C. D. Cook, B. E. Norcross, J. Am. Chem. Soc., 81, 1176 (1959).
49. E. J. Land, M. Ebert, Trans. Faraday Soc., 63, 1181 (1967).
50. G. Dobson, L. I. Grossweiner, Trans. Faraday Soc., 61, 708 (1965).
51. J. Feitelson, E. Hayon, J. Phys. Chem., 77, 10 (1973).
52. B. Robert, R. Prudhomme, P. Grabar, Bull. soc. chim. biol., 37, 897 (1955).
53. The Chemistry of Hydroxyl Group, ed. S. Patai, Interscience Publishers, N. Y., 1971, гл. 16.
54. L. I. Grossweiner, G. W. Swenson, E. F. Zwicker, Science, 141, 805 (1963).
55. J. Jortner, B. Sharf, J. Chem. Phys., 37, 2506 (1963).
56. H. Linschitz, M. Berry, D. Schwitzer, J. Am. Chem. Soc., 76, 5833 (1954).
57. W. Gibbons, G. Porter, M. Savadatti, Nature, 206, 1356 (1965).
58. Y. A. Vladimirov, E. E. Fesenko, Photochem. Photobiol., 8, 209 (1968).
59. H.-I. Joschek, L. I. Grossweiner, J. Am. Chem. Soc., 88, 3261 (1966).
60. K. Cadogan, A. Albrecht, J. Chem. Phys., 43, 2550 (1965).
61. L. I. Grossweiner, В сб. Photophysiology, v. 5, Academic Press, N. Y., 1970, стр. 1.
62. Y. A. Vladimirov, D. I. Roshupkin, E. E. Fesenko, Photochem. Photobiol., 11, 227 (1970).
63. M. S. Walker, M. A. Abkowitz, R. W. Bieglow, J. H. Sharp, J. Phys. Chem., 77, 987 (1973).
64. M. Ottolenghi, Chem. Phys. Lett., 12, 339 (1971).
65. J. Feitelson, E. Hayon, A. Treinin, J. Am. Chem. Soc., 95, 1025 (1973).
66. L. I. Grossweiner, В сб. Energetics and Mechanisms in Radiation Biology, Academic Press, London — N. Y., 1968, стр. 303.
67. M. Ottolenghi, J. Am. Chem. Soc., 85, 1595 (1963).
68. W. Bartok, R. Hartman, P. Lucchesi, Photochem. Photobiol., 4, 499 (1965).
69. E. Yeagers, Там же, 13, 165 (1971).
70. M. Ottolenghi, Chem. Phys. Lett., 12, 339 (1971).
71. J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, J. Am. Chem. Soc., 85, 2712 (1963).
72. И. В. Худяков, В. А. Кузьмин, Химия высоких энергий, 7, 331 (1973).
73. H.-I. Joschek, S. Miller, J. Am. Chem. Soc., 88, 3269, 3273 (1966).
74. B. E. Hulme, E. J. Land, G. O. Phillips, Faraday Trans. 1, 68, 1992 (1972).
75. M. Vilkas, E. Lederer, Experimentia, 18, 546 (1962).
76. D. Creed, B. J. Hales, G. Porter, Proc. Roy. Soc. Lond., A334, 505 (1973).
77. G. Leary, J. Chem. Soc., (A), 1971, 2248.
78. D. R. Kemp, G. Porter, Там же, 1971, 3510.
79. N. K. Bridge, G. Porter, Proc. Roy. Soc., A244, 259 (1958).
80. N. K. Bridge, G. Porter, Там же, A244, 276 (1958).
81. F. Wilkinson, G. M. Seadon, K. Tickle, Ber. Bunsen-Ges. phys. Chem., 72, 315 (1968).
82. D. R. Kemp, G. Porter, Proc. Roy. Soc., A326, 117 (1971).
83. D. R. Kemp, G. Porter, Chem. Comm., 1969, 1029.
84. S. K. Wong, J. K. S. Wan, J. Am. Chem. Soc., 94, 7197 (1972).
85. В. Е. Холмогоров, ТЭХ, 5, 826 (1969).
86. J. R. Harbour, G. Tollin, Photochem. Photobiol., 20, 387 (1974).
87. S. K. Wong, W. Sitnyk, J. K. S. Wan, Canadian J. Chem., 50, 3052 (1972).
88. B. J. Hales, J. R. Bolton, Photochem. Photobiol., 12, 239 (1970).
89. S. K. Wong, L. Fabes, W. J. Green, J. K. S. Wan, Faraday Trans., 68, 2211 (1972).
90. H. R. Cooper, Trans. Faraday Soc., 62, 2865 (1966).
91. G. O. Phillips, N. W. Worthington, J. F. McKellar, R. R. Sharpe, J. Chem. Soc., (A), 1969, 767.
92. G. O. Phillips, J. C. Arthur, Textile Res. J., 34, 497, 572 (1964).
93. J. L. Bolland, H. R. Cooper, Proc. Roy. Soc., A225, 405 (1954).
94. C. F. Weiis, Trans. Faraday Soc., 57, 1703 (1961).
95. J. J. Moran, H. I. Stonehill, J. Chem. Soc., 1957, 788.
96. J. F. Brennan, T. Beutel, J. Phys. Chem., 73, 3245 (1969).
97. J. M. Bruce, D. Creed, K. Dawes, J. Chem. Soc. (C), 1971, 3749.
98. D. Creed, H. Werbin, E. T. Strom, J. Am. Chem. Soc., 93, 502 (1971).
99. T. J. King, A. R. Forrester, M. M. Oglivy, R. H. Thomson, Chem. Commun., 1973, 844.

100. F. Wilkinson, J. Phys. Chem., 66, 2569 (1962).
101. Н. А. Щеглова, Д. Н. Шугорин, Г. Г. Якобсон, Л. Ш. Тушишвили, ЖФХ, 43, 1984 (1969).
102. H. H. Dearman, A. Chan, J. Chem. Phys., 44, 416 (1966).
103. A. I. Attia, B. H. Loo, A. H. Francis, Chem. Phys. Lett., 22, 537 (1973).
104. J. A. Barltrop, B. Heap, J. Chem. Soc., (C), 1967, 1625.
105. E. J. Land, A. J. Swallow, Biochemistry, 8, 2117 (1969).
106. B. Holmström, Photochem. Photobiol., 3, 97 (1964).
107. M. Green, G. Tollin, Photochem. Photobiol., 7, 129 (1968).
108. B. Holmström, Arkiv Kemi, 22, 329 (1964).
109. P.-S. Song, D. E. Metzler, Photochem. Photobiol., 6, 691 (1967).
110. B. Holmström, Bull. Soc. Chim. Belg., 71, 869 (1962).
111. R. H. Dekker, B. N. Srinivasan, J. H. Huber, K. Weiss, Photochem. Photobiol., 18, 457 (1973).
112. L. Tegner, B. Holmström, Photochem. Photobiol., 5, 233 (1966).
113. A. Knowles, E. M. F. Roe, Photochem. Photobiol., 5, 233 (1966).
114. S. Vaish, G. Tollin, Bioenergetics, 1, 181 (1970).
115. S. Vaish, G. Tollin, Там же, 2, 61 (1971).
116. J. R. Merkel, W. J. Nickerson, Biochim. Biophys. Acta, 14, 303 (1954).
117. G. Strauss, W. J. Nickerson, J. Am. Chem. Soc., 83, 3187 (1961).
118. L. P. Vernon, Biochim. Biophys. Acta, 36, 177 (1959).
119. B. Holmström, G. Oster, J. Am. Chem. Soc., 83, 1867 (1961).
120. G. Oster, J. Bellin, B. Holmström, Experimentia, 18, 249 (1962).
121. E. S. Smith, D. E. Metzler, J. Am. Chem. Soc., 85, 3285 (1963).
122. P.-S. Song, W. E. Kurtin, Mol. Photochem., 1, 1 (1969).
123. W. M. Moore, J. T. Spence, F. A. Raymond, S. D. Colson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3367 (1963).
124. P.-S. Song, E. C. Smith, D. E. Metzler, Там же, 87, 4181 (1965).
125. G. K. Radda, M. Calvin, Biochemistry, 3, 384 (1964).
126. G. R. Penzer, G. K. Radda, Quart. Rev. (London), 21, 43 (1967).
127. Flavins and Flavoproteins, III Congress, ed. H. Kamin, University Park Press, London, 1971, стр. 37, 107.
128. T. Matsuura, K. Omura, R. Nakashima, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1358 (1965).
129. J. Chrysochoos, J. Ovidia, L. I. Grossweiner, J. Phys. Chem., 71, 1629 (1967).
130. J. Chrysochoos, L. I. Grossweiner, Photochem. Photobiol., 8, 193 (1968).
131. L. I. Grossweiner, E. F. Zwicker, J. Chem. Phys., 31, 1141 (1959).
132. G. S. Beddard, G. Porter, G. M. Weese, Proc. Roy. Soc., A342, 317 (1975).
133. L. I. Grossweiner, E. F. Zwicker, J. Chem. Phys., 34, 1411 (1961).
134. E. F. Zwicker, L. I. Grossweiner, J. Phys. Chem., 67, 549 (1963).
135. L. I. Grossweiner, E. F. Zwicker, J. Chem. Phys., 39, 2774 (1963).
136. A. G. Kepka, L. I. Grossweiner, Photochem. Photobiol., 14, 621 (1971).
137. S. A. Weiner, J. Am. Chem. Soc., 94, 581 (1972).
138. L. R. Mahoney, S. A. Weiner, Там же, 94, 1412 (1972).
139. N. J. Turro, T.-J. Lee, Mol. Photochem., 2, 185 (1970).
140. B. J. Hales, J. R. Bolton, J. Am. Chem. Soc., 94, 3314 (1972).
141. A. K. Chibisov, Photochem. Photobiol., 10, 331 (1969).
142. V. B. Evstigneev, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 65, 1447 (1968).
143. J. M. Kelly, G. Porter, Proc. Roy. Soc., A319, 319 (1970).
144. T. Ohno, S. Kato, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 232 (1966).
145. Дж. Портер, Усп. химии, 39, 919 (1970).
146. И. В. Худяков, В. А. Кузьмин, Н. М. Эмануэль, ДАН, 217, 144 (1974).
147. И. В. Худяков, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1975.
148. E. J. Land, G. Porter, Proc. Chem. Soc., 1960, 84.
149. N. K. Bridge, M. Reed, Trans. Faraday Soc., 56, 1796 (1960).
150. C. Leary, G. Porter, J. Chem. Soc., 1970, 2273.
151. V. A. Kuzmin, A. K. Chibisov, A. V. Karyakin, Intern. J. Chem. Kinet., 4, 639 (1972).
152. В. А. Кузьмин, А. В. Карякин, А. К. Чибисов, Химия выс. энергий, 6, 502 (1972).
153. В. А. Кузьмин, Кандид. диссерт., ГЕОХИ АН СССР, М., 1971.
154. G. E. Adams, B. D. Michael, Trans. Faraday Soc., 63, 1171 (1967).
155. B. E. Hulme, E. J. Land, G. O. Phillips, Chem. Comm., 1969, 518.
156. E. J. Land, A. J. Swallow, J. Biol. Chem., 245, 1890 (1970).
157. R. L. Willson, Trans. Faraday Soc., 67, 3020 (1971).
158. R. L. Willson, Chem. Comm., 1971, 1249.
159. R. L. Willson, Там же, 1970, 1005.
160. E. J. Land, M. Simic, A. J. Swallow, Biochem. Biophys. Acta, 226, 239 (1971).
161. G. E. Adams, C. L. Greenstock, T. T. van Hemmen, R. L. Willson, Rad. Res., 49, 85 (1972).
162. K. P. Klark, H. I. Stonehill, Faraday Trans., I, 68, 577 (1972).

163. R. S. Rao, E. Hayon, J. Phys. Chem., 77, 2274 (1973).
164. K. B. Patel, R. L. Willson, Faraday Trans., 1, 69, 814 (1973).
165. E. Hayon, M. Simic, J. Am. Chem. Soc., 95, 1029 (1973).
166. E. Hayon, T. Ibata, N. N. Lichtin, M. Simic, J. Phys. Chem., 76, 2072 (1972).
167. S. Fukuzumi, Y. Ono, T. Keli, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3353 (1973).
168. E. J. Land, Trans. Faraday Soc., 65, 2815 (1969).
169. M. W. Cheung, J. H. Swinehart, J. Phys. Chem., 76, 1875 (1972).
170. F. Müller, P. Hemmerich, A. Ehrenberg, European J. Biochem., 5, 158 (1968).
171. A. Terenin, V. Tachin, P. Shakhverdov, Photochem. Photobiol., 4, 505 (1965).
172. В. А. Кузьмин, И. В. Худяков, А. В. Попов, Л. Л. Короли, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1223.
173. Б. Л. Туманский, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1333.
174. H. Musso, Angew. Chem. Internat. Edn., 2, 723 (1963).
175. M. J. Gibian, R. C. Corley, Chem. Rev., 73, 441 (1973).
176. R. L. Mahoney, S. A. Weiner, J. Am. Chem. Soc., 94, 585 (1972).
177. И. В. Худяков, В. А. Кузьмин, Химия выс. энергий, 8, 176 (1974).
178. В. Д. Походенко, Л. Н. Ганюк, А. И. Бродский, ДАН, 145, 815 (1962).
179. В. Д. Походенко, Л. Н. Ганюк, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, А. И. Бродский, ДАН, 148, 1314 (1963).
180. C. Cook, B. Norcross, J. Am. Chem. Soc., 78, 3797 (1956).
181. R. Bauer, C. Coppinger, Tetrahedron, 19, 1201 (1963).
182. W. Adam, W. T. Chim, J. Am. Chem. Soc., 93, 3687 (1971).
183. R. D. Parnell, K. E. Russel, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1974, 161.
184. Э. П. Платонова, В. Д. Походенко, Электрохимия, 10, 278 (1974).
185. В. А. Кузьмин, Р. М. Давыдов, И. В. Худяков, С. Ф. Бурлацкий, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 955.
186. И. В. Худяков, А. В. Попков, В. А. Кузьмин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2208.
187. P. B. Ayscough, R. C. Sealy, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1973, 543.
188. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворах, «Мир», М., 1966.
189. R. Pourko, I. Rosental, J. Phys. Chem., 77, 1722 (1973).
190. I. B. Afanas'ev, S. V. Prigoda, T. Ya. Mal'tseva, G. I. Samokhvalov, Intern. J. Chem. Kinet., 6, 643 (1974).
191. A. Tkac, K. Vesely, L. Omelka, J. Phys. Chem., 75, 2575, 2580 (1971).
192. Т. В. Сирота, И. В. Худяков, В. А. Кузьмин, Н. М. Эмануэль, Тезисы IV Всесоюзн. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1974.
193. И. В. Худяков, А. М. Маттуччи, В. А. Кузьмин, Н. М. Эмануэль, ДАН, 215, 388 (1974).
194. D. R. Eaton, Inorg. Chem., 3, 1268 (1964).
195. Г. А. Абакумов, В. А. Мураев, Г. А. Разуваев, ДАН, 215, 1113 (1974).
196. Г. А. Абакумов, В. А. Мураев, ДАН, 217, 1313 (1974).
197. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 199.
198. P. Hemmerich, D. V. Der Vartanian, C. Veeger, J. D. W. Van Voorst, Biochim. Biophys. Acta, 77, 504 (1963).
199. F. Müller, L. Erikson, A. Ehrenberg, Europ. J. Biochem., 12, 93 (1970).
200. D. Behar, A. Samuni, R. W. Fessenden, J. Phys. Chem., 77, 2055 (1973).
201. C. Besev, A. Lund, T. Vanngard, R. Hakansson, Acta Chem. Scand., 17, 2281 (1963).
202. N. M. Atherton, E. J. Land, G. Porter, Trans. Faraday Soc., 59, 818 (1963).
203. Ю. А. Кружляк, в кн. Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурной химии, «Наука», М., 1967.
204. G. Vincow, J. Chem. Phys., 38, 917 (1963).
205. A. Hinchliffe, Chem. Phys. Lett., 27, 454 (1974).

Ин-т химической физики
АН СССР, Москва