

УДК 541.144.8

## ОБРАТИМАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИКАЛОВ

*И. В. Худяков, П. П. Левин, Б. А. Кузьмин*

Обобщены результаты экспериментальных исследований кинетики обратной рекомбинации радикалов в жидкой фазе для феноксильных, С-центрированных, перекисных, нитроксильных радикалов и ион-радикалов. Показано, что стерические препятствия оказывают определяющее влияние на скорость рекомбинации многих радикалов. Рассмотрено влияние растворителя на кинетику обратной рекомбинации. Особое внимание уделено влиянию вязкости растворителя на кинетику рекомбинации радикалов, обладающих ярко выраженной анизотропией реакционной способности.

Библиография — 181 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1990
II. Кинетика гибели радикалов	1991
III. Рекомбинация радикалов, лимитируемая диффузией	1992
IV. Влияние вязкости растворителя на кинетику обратной рекомбинации	1994
V. Феноксильные радикалы	1999
VI. Ароматические С-центрированные радикалы	2005
VII. Перекисные и нитроксильные радикалы	2009
VIII. Ион-радикалы	2012
IX. Другие радикалы	2016
X. Влияние растворителя на кинетику обратной рекомбинации	2022

## I. ВВЕДЕНИЕ

Характерной реакцией, присущей всем активным короткоживущим радикалам, является быстрая бимолекулярная рекомбинация (димеризация, диспропорционирование, перенос электрона); все остальные реакции короткоживущих радикалов протекают в конкуренции с ней. Если образующаяся при рекомбинации химическая связь в димере ослаблена вследствие электронного влияния заместителей или если образование димера сопряжено со стерическими препятствиями, то рекомбинация радикалов является обратной\*:



Обратимо рекомбинируют также сравнительно устойчивые радикалы, характеризующиеся высокой степенью делокализации неспаренного электрона. Системы радикалы — димер исследовались методами спектрофотометрии, температурного скачка, импульсного фотолиза, ЯМР, кинетического ЭПР и ЭПР в сочетании с методом вращающегося сектора. В настоящем обзоре рассмотрены результаты экспериментальных исследований кинетики и термодинамики реакции (1) в жидкой фазе.

Исследование кинетики обратной рекомбинации радикалов в различных средах важно для понимания связи между строением и реак-

\* Здесь и далее принято:  $-d[R]dt = 2k_1[R]^2 - 2k_{-1}[D]$ ;  $K = k_{-1}/k_1$ ,  $\Delta X^0 = \Delta X_{-1}^\ddagger - \Delta X_1^\ddagger$ , где  $X$  — термодинамическая функция.

ционной способностью радикалов, влияния химической природы растворителя и вязкости среды на радикальные реакции. Данные по кинетике быстрых реакций обратимой рекомбинации важны для развития теории диффузионно-контролируемых процессов.

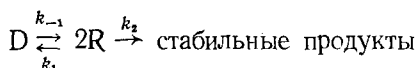
## II. КИНЕТИКА ГИБЕЛИ РАДИКАЛОВ

Если систему радикалы — димер вывести из равновесия (например, увеличив концентрацию радикалов при помощи вспышки света), то из анализа последующей релаксации системы к равновесию можно получить величины  $k_1$  и  $k_{-1}$ <sup>1-6</sup>. Прямое или сенсibilизированное фотоокисление соединений RH с помощью метода импульсного фотолиза может приводить к образованию начальной неравновесной концентрации радикалов  $[R]_0$ ; далее система также будет релаксировать к равновесию, что позволяет определить соответствующие кинетические параметры<sup>1-4, 7</sup>. В большинстве работ в результате эксперимента получали значения  $K$  и  $k_1$ ; величина  $k_{-1}$  определялась из соотношения  $k_{-1} = Kk_1$ . Исследование температурных зависимостей позволяет получить термодинамические параметры реакции (1). При этом использовались соотношения:  $K = \exp(\Delta S^\circ/R) \exp(-\Delta H^\circ/RT)$  (уравнение Вант-Гоффа) и  $k = (k_B T/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT)$  (уравнение Винн-Джонса и Эйринга).

Исследование спектров ЯМР диамагнитных димеров, которые находятся в растворе в равновесии с соответствующими радикалами, позволяет определять величины  $k_{-1}$ , а также изучать кинетику всех элементарных реакций, протекающих в системе радикалы — димер<sup>8, 9</sup>.

Наряду с реакцией (1) в растворе могут протекать реакции необратимой гибели радикалов или необратимого распада димера. Ниже приведены три возможные кинетические схемы гибели радикалов<sup>10</sup>.

Схема I

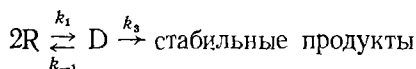


При условии  $k_1 \gg k_2$  получается:

$$-d[R]/dt = 2k_2[R]^2/(1 + 4k_1[R]/k_{-1}).$$

Если  $4k_1[R]/k_{-1} \gg 1$ , то гибель радикалов будет подчиняться закону первого порядка с  $k_{\text{набл}} = k_2 k_{-1}/2k_1$ , тогда как при условии  $4k_1[R]/k_{-1} \ll 1$  гибель радикалов будет происходить по закону второго порядка с  $k_{\text{набл}} = 2k_2$ . Таким образом, при высоких концентрациях радикалов гибель происходит по закону первого порядка, при малых — по закону второго порядка.

Схема II



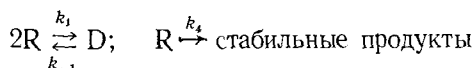
При условии  $k_{-1} \gg k_3$  получается:

$$-d[R]/dt = \frac{2k_3 k_1 [R]^2}{k_{-1} (1 + 4k_1 [R]/k_{-1})}.$$

Аналогично при  $4k_1[R]/k_{-1} \gg 1$  гибель радикалов будет подчиняться закону первого порядка с  $k_{\text{набл}} = k_3/2$ , а при  $4k_1[R]/k_{-1} \ll 1$  — по закону второго порядка с  $k_{\text{набл}} = 2k_3 k_1/k_{-1}$ .

На основании одних только кинетических данных схемы I и II трудно различить.

## Схема III



При условии  $k_1[R] \gg k_{-1}$  получается:

$$-d[R]/dt = k_d[R]/(1 + 4k_1[R]/k_{-1}).$$

Если  $4k_1[R]/k_{-1} \gg 1$ , то гибель радикалов будет подчиняться закону нулевого порядка с  $k_{\text{набл}} = k_d k_{-1}/4k_1$ . При  $4k_1[R]/k_{-1} < 1$  должна наблюдаться гибель по реакции первого порядка с  $k_{\text{набл}} = k_d$ .

## III. РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИКАЛОВ, ЛИМИТИРУЕМАЯ ДИФФУЗИЕЙ

Основной вопрос, который возникает при анализе кинетики быстрой рекомбинации радикалов — лимитируется ли реакция диффузией. Для бимолекулярных реакций, полностью лимитируемых диффузией, наблюдаемая константа скорости прямо пропорциональна величине  $T/\eta$ , где  $\eta$  — вязкость растворителя:

$$k \sim T/\eta. \quad (2)$$

Для бимолекулярных реакций радикалов, лимитируемых поступательной диффузией, имеем<sup>15, 34, 52, 64</sup>:

$$k = \frac{N}{1000} \cdot \sigma \cdot 4\pi\rho D \simeq \sigma \cdot \frac{8RT}{3000\eta}, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$$

где  $N$  — число Авогадро,  $\sigma = 1/4$  — статистический фактор, учитывающий тот факт, что к продуктам реакции приводят только те радикальные пары, которые находятся в синглетном состоянии в течение встречи,  $\rho$  — радиус реакции,  $D$  — коэффициент взаимной диффузии радикалов. Для реакции между идентичными радикалами (реакции (1))<sup>15</sup>:

$$k_1 = k_{\text{дифф}} \simeq \sigma \cdot \frac{4RT}{3000\eta}. \quad (3)$$

Численное значение коэффициента  $4\sigma/3000$  в формуле (3) выбирается обычно с некоторой долей произвола: обсуждается вопрос о величине  $\sigma$  ( $1/4 < \sigma < 1$ ; см., например,<sup>11, 12</sup>), о замене коэффициента  $4/3000$  на  $4/2000$  (см., например,<sup>13</sup>) и т. д.

Для реакций, контролируемых поступательной диффузией, справедливо следующее выражение<sup>1, 14</sup>:

$$\Delta H_{\text{дифф}}^\ddagger = B, \quad (4)$$

где  $B$  — энергия активации вязкого течения растворителя:

$$\eta = \eta_0 \exp(B/RT).$$

Исследование влияния вязкости растворителя на наблюдаемую скорость реакции позволяет в рамках контактной модели<sup>15</sup> выявить соотношения между константами скоростей диффузионно-контролируемой реакции и собственно химической реакции в клетке. Согласно<sup>15</sup>

$$1/k_1 = 1/k_{\text{дифф}} + 1/k_{\text{хим}} \quad (5)$$

По-видимому, всегда можно подобрать обладающий достаточно высокой вязкостью растворитель, в котором реакция будет протекать в диффузионной области. При этом будет выполняться соотношение  $k_{\text{хим}} \gg k_{\text{дифф}}$  и зависимость (2). В области достаточно малых вязкостей могут наблюдаться отклонения от зависимости (2) и следует использовать уравнение (5).

Контактная модель химических реакций предполагает наличие диффузионного движения реагентов до их контакта на расстоянии  $\rho$  друг от друга, где возможно химическое превращение с константой скорости  $k_{\text{хим}}$ . В обобщенной контактной модели<sup>16, 52</sup> учтены два важных обстоятельства.

1. Последний шаг сближения реагентов отличен от предыдущего из-за наличия взаимодействия ближнего порядка и описывается как перескок конечной длины, происходящий с частотой, которая, как и скорость обратного процесса, зависит от сольватационных взаимодействий реагентов.

2. Скорость превращений реагентов при контакте различна для разных их конформаций или различной взаимной ориентации.

Учет первого условия приводит к разделению реакции на три стадии: сближение реагентов до расстояния  $\rho^* > \rho$ , внедрение в первую координационную сферу и собственно химическое превращение. Это отражено в выражении<sup>16</sup>:

$$1/k = 1/k'_{\text{дифф}} + 1/k_{\text{вн}} + 1/(gk_{\text{хим}}), \quad (6)$$

где  $k'_{\text{дифф}} = 4\pi\rho^*D$  ( $\rho^*$  — радиус второй координационной сферы),  $k_{\text{вн}}$  — константа скорости внедрения в первую координационную сферу из второй, а параметр  $g$  характеризует равновесную радиальную функцию распределения. Формула (6) учитывает посредством введения параметра  $g$  наличие ближнего порядка и способность реагентов к комплексообразованию с растворителем ( $g < 1$ ) или к образованию димеров (комплексов между реагентами) ( $g > 1$ ), удлиняющих время их контакта. Очевидно, величина  $k_{\text{вн}}$  как и  $k'_{\text{дифф}}$ , зависит от молекулярной подвижности среды. Однако  $k_{\text{вн}}$  может иметь сравнительно низкое значение, и тогда внедрение в первую сферу, а не поступательная диффузия лимитирует процесс в вязкой среде<sup>16</sup>.

Распределение неспаренных электронов в радикалах в большинстве случаев анизотропно; в связи с этим реакционная способность радикалов также носит анизотропный характер. Анизотропия реакционной способности характеризуется геометрическим стерическим фактором  $f_r$ , равным вероятности реализации благоприятной для рекомбинации взаимной ориентации в момент первого контакта при образовании диффузионной пары. Обычно предполагают, что реагент представляет собой сферу, а реакционная область на поверхности сферы ограничена окружностью, которая характеризуется углом  $\theta$  (угол между радиусом сферы, ограничивающим реакционную область и радиусом, направленным на ее центр). Тогда для бимолекулярных реакций между идентичными частицами  $f_r = \sin^2(\theta/2)$ . Анизотропия реакционной способности частично или полностью усредняется за счет вращательного и поступательного движения реагентов в течение времени их встречи (времени контакта)<sup>17-21, 32</sup>. В общем случае для бимолекулярных реакций, лимитируемых молекулярной подвижностью, можно записать:

$$k = 4\pi\rho D f_{\text{эфф}}$$

где  $f_{\text{эфф}}$  — эффективный стерический фактор;  $f_r \leq f_{\text{эфф}} \leq 1$ . Соотношения между  $f_{\text{эфф}}$  и  $f_r$  рассматриваются в различных теоретических работах<sup>18-21, 32</sup>.

Строгое решение диффузионной задачи для бимолекулярной реакции между анизотропными молекулами (с учетом тех или иных допущений) обычно не имеет простого аналитического вида и осуществляется численными методами<sup>19, 20, 32</sup>. В работе<sup>21</sup> приведено приближенное ре-

шение, которое может быть подвергнуто экспериментальной проверке:

$$1/k = 2 [\sigma k'_{\text{хим}} (1 - \cos \theta)]^{-1} + 2 [k_{\text{дифф}} (1 - \cos \theta) \theta]^{-1}, \quad (7)$$

где  $k'_{\text{хим}}$  — константа скорости рекомбинации при благоприятной взаимной ориентации партнеров в клетке.

Если предположить, что анизотропия реакционной способности усредняется путем редких поворотов реагентов на большие углы, то решение диффузионной задачи приводит к выражению<sup>12, 18</sup>:

$$1/k = (\sigma f_{\text{г}} k'_{\text{хим}})^{-1} + (1 + f_{\text{г}} q^{1/2}) [(1 + q^{1/2}) f_{\text{г}} k_{\text{дифф}}]^{-1}, \quad (8)$$

где  $q$  — отношение времени контакта при образовании пары к характерному времени вращательной диффузии ( $q = \tau_{\text{к}}/\tau_{\text{вр}}$ ). Для количественных оценок в работе<sup>14</sup> использовали значение  $q = 6$ .

Анализ экспериментальных данных по кинетике быстрой рекомбинации многих радикалов (см. гл. IV—X) показывает, что стерические препятствия при рекомбинации, характеризующиеся величиной  $f_{\text{г}}$ , оказывают определяющее влияние на величину  $k_1$ .

Величина  $k_{-1}$ , так же как и  $k_1$ , зависит от  $k_{\text{дифф}}$  (а, следовательно, и от вязкости)<sup>22–24</sup>:

$$1/k_{-1} = 1/k_{\text{дисс}} + k_{\text{хим}}/(k_{\text{дисс}} k_{\text{дифф}}), \quad (9)$$

или, в случае анизотропных реагентов<sup>14, 18</sup>:

$$1/k_{-1} = 1/k_{\text{дисс}} + k_{\text{хим}} (1 + f_{\text{г}} q^{1/2}) [(1 + q^{1/2}) k_{\text{дисс}} k_{\text{дифф}}]^{-1}, \quad (10)$$

где  $k_{\text{дисс}}$  — элементарная константа скорости реакции диссоциации димеров на радикалы в клетке.

#### IV. ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ОБРАТИМОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

Исследование влияния вязкости растворителя на кинетику быстрых реакций обратимой рекомбинации радикалов представляется важным для проверки теоретических представлений о диффузионно-контролируемых реакциях (см. гл. III).

В<sup>1, 14, 16, 24–27</sup> изучено влияние вязкости среды на кинетические и термодинамические параметры реакции обратимой рекомбинации фенокисильных радикалов. Использовались бинарные смеси растворителей, сильно различающихся по вязкости, но имеющих близкую химическую природу; это позволяло плавно менять вязкость в широком диапазоне, при этом другие параметры бинарной смеси изменялись незначительно. На рис. 1 приведены зависимости  $k_1$  от вязкости растворителя для фенокисильных радикалов различного строения (см. табл. 1). Как следует из данных рис. 1, кинетика рекомбинации радикалов (I)–(V) подчиняется зависимости (2), а также зависимостям  $k_1 \sim T/\eta^{0.8}$  и  $k_1 \sim T/\eta^{1.2}$ ; при этом большинство величин  $k_1$  меньше значений  $k_{\text{дифф}}$ , вычисленных по формуле (3) (расхождение между  $k_1$  и  $k_{\text{дифф}}$  в пределах порядка).

Расхождение между теоретическим и экспериментальным значениями константы, скорости диффузионно-контролируемой реакции может составлять, по-видимому, не более порядка за счет следующих причин: некорректности применения закона Стокса — Эйнштейна; неопределенности в численном значении статистического фактора  $\sigma$  (см. стр. 1992); некорректности допущения о том, что гидродинамический радиус радикала равен половине радиуса реакции<sup>5, 16</sup>. Таким образом, рекомбинация радикалов (I)–(V) в данном диапазоне вязкостей лимитируется в основном поступательной диффузией.

ТАБЛИЦА 1

Кинетические и термодинамические параметры реакции (1), протекающей с участием феноксильных радикалов в растворителях с различной вязкостью при 20° С<sup>14, 25</sup>

Радикал	Заместители в радикале	Растворитель	$10^{-4}k_t$ , л/моль·с	$k_{-1}$ , с <sup>-1</sup>	10 <sup>3</sup> K, М	$\Delta H_1^\ddagger$	$\Delta H_{-1}^\ddagger$	$\Delta H^0$	$-\Delta S_1^\ddagger$	$\Delta S_{-1}^\ddagger$	$\Delta S^0$
(I)	2,6-дифенил-4-метокси	метанол	12	840	70	1,5	11,2	9,7	11	-7	4
		толуол	7,5	150	20	3,0	14,0	11,0	7	0	7
		ДБФ	0,30	6,0	20	6,0	13,6	7,6	2	—	—
(II)	4-фенил	ЦГ—М	0,15	1,2	8,0	8,6	13,8	5,2	-5	-10	-15
		толуол	7,0	0,0070	0,0010	2,2	24	22	9	16	25
		ДБФ	0,6	0,00060	0,0010	5,5	30	25	3	32	35
(III)	2-фенил	толуол	6,0	—	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	1,6	—	—	12	—	—
		ДБФ	0,23	—	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	5,8	—	—	4	—	—
(IV)	2,4-дифенил	толуол	3,4	5,5	1,62	1,6	17,8	16,2	13	6	19
		ДБФ	0,23	0,12	0,51	5,1	24,6	19,5	6	22	28
(V)	2,6-дифенил	толуол	2,5	0,010	0,0042	0,5	22	21	17	7	24
		ДБФ	0,17	0,00024	0,0014	5,4	28	23	6	23	29
(VI)	2-метокси	толуол	5,7	—	—	1,9	—	—	10	—	—
		ДБФ	0,20	—	—	7,2	—	—	1	—	—
(VII)	2,6-диметокси	толуол	4,0	12	3,0	1,7	13,0	11,3	18	-14	4
		ДБФ	0,25	0,5	2,0	5,7	21,7	16,0	-5	15	20
(VIII)	2,6-дифенил-4-дифенилметил	толуол	0,80	2,5	3,2	2,5	17,0	14,5	12	3	15
		ДБФ	0,14	0,21	1,5	4,0	20,0	16,0	11	8	19
(IX)	2,4,6-трифенил	метанол	0,60	4200	7000	—	—	—	—	—	—
		Э	0,15	450	3000	—	—	—	—	—	—
(X)	2,6-ди-трет-бутил	толуол	0,60	—	—	1,0	—	—	17	—	—
		ДБФ	0,05	—	—	5,1	—	—	9	—	—
(XI)	2,6-ди-трет-бутил-4-метил	толуол	0,45	112	250	-1,0	16,5	17,5	25	9	34
		ДБФ	0,075	6,75	90	3,0	19,5	16,5	15	13	28

Примечание. Величины  $\Delta H$ , ккал/моль;  $\Delta S$ , кал/моль·град; средние погрешности определения констант 20%,  $\Delta H$  —  $\pm 0,5$  ккал/моль,  $\Delta S$  —  $\pm 2$  кал/моль·град. Вязкость метанола 0,58; толуола — 0,59; дибутилфталата (ДБФ) — 18,4; этиленгликоля (Э) — 19,9; смеси циклогексанола с метанолом (5:1 по объему) (ЦГ—М) — 24,5 сПз.

Скорость рекомбинации радикалов (VIII) и (IX) (рис. 1) зависит от вязкости, но реакция протекает в области, пограничной между кинетической и диффузионной. Для этих радикалов получены<sup>1, 14</sup> численные значения  $k_{хим}$  с использованием соотношения (5) (рис. 2). Для радикалов, характеризующихся линейными зависимостями  $\lg k_t$  от  $\lg(T/\eta)$  (см. рис. 1),  $k_{хим} \gg k_{дифф}$  (рис. 2). Рекомбинация радикалов (VIII) и (IX) в клетке связана, по-видимому, с преодолением активационного барьера, поскольку данные радикалы образуют комплексы с молекулами ароматических растворителей (см. гл. X); при рекомбинации, вероятно, происходит десольватация, что сопровождается затратой определенного количества энергии.

Значения  $k_t$ , полученные для радикалов (X) и (XI), на два порядка меньше  $k_{дифф}$  (табл. 1). Стерические препятствия, создаваемые трет-бутильными группами, приводят к низкому значению  $f_r$  при рекомбинации радикалов<sup>7, 14, 25</sup>. Оцененное с помощью (8) значение  $f_r$  для 2,6-ди-трет-бутилзамещенных феноксильных радикалов составляет  $\sim 0,03$ <sup>14</sup>.

Для радикалов, рекомбинация которых лимитируется поступательной диффузией, выполняется соотношение (4)<sup>1, 14, 25</sup>. При рекомбинации радикалов, протекающей далеко не при каждой встрече радикалов в

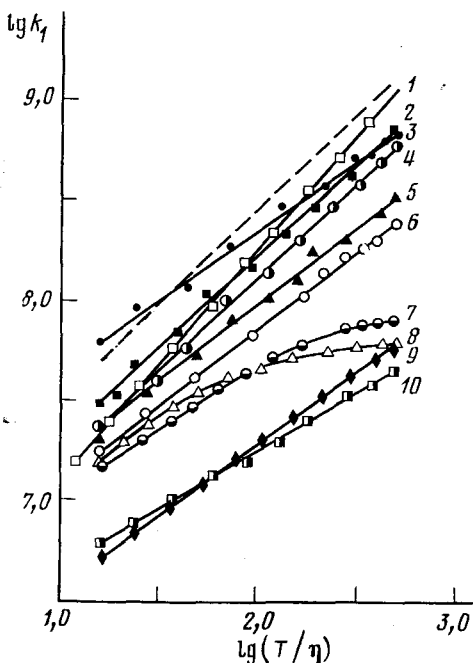


Рис. 1

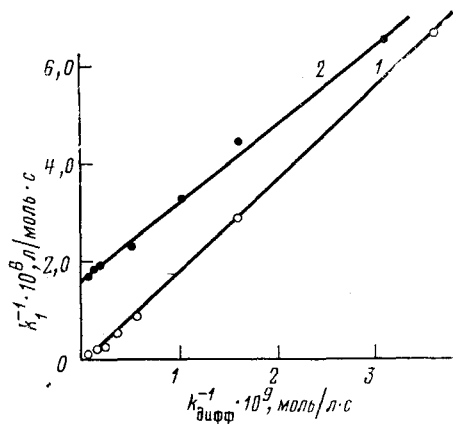
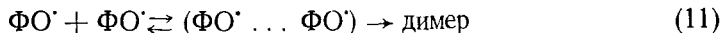


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости  $\lg k_1$  от  $\lg(T/\eta)$  (температура  $20^\circ\text{C}$ ,  $\eta$  в  $\text{сПз}$ ) для феноксильных радикалов различного строения<sup>1, 14</sup>: 1, 2 — (I), 3 — (II), 4 — (III), 5 — (IV), 6 — (V), 7 — (VIII), 8 — (IX), 9 — (X), 10 — (XI) в смеси метанол — циклогексанол (1), метанол — этиленгликоль (8), толуол — дибутилфталат (2—7, 9, 10). Пунктир — зависимость, предсказываемая формулой (3). Названия радикалов приведены в табл. 1

Рис. 2. Зависимость  $k_1^{-1}$  от  $k_{\text{дифф}}^{-1}$ , температура  $20^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{дифф}} = 8RT/3000\eta$ ; 1 — радикал (I) в смеси метанол — циклогексанол, 2 — радикал (IX) в смеси метанол — этиленгликоль<sup>1</sup>

растворе (при малой величине  $f_r$ ) наблюдаются низкие и даже отрицательные значения  $\Delta H_1^\ddagger$  (см. табл. 1 и <sup>7-9, 14, 25, 28</sup>). Для объяснения низких наблюдаемых значений  $\Delta H_1^\ddagger$  обычно предполагают, что рекомбинация радикалов протекает не в одну, а по меньшей мере в две стадии<sup>14, 28</sup>:



Образование комплекса должно способствовать усреднению анизотропии реакционной способности вследствие увеличения времени жизни радикальной пары<sup>14</sup>. Радикалы в комплексе связаны, по-видимому, диполь-дипольными и дисперсионными взаимодействиями, которые не являются строго направленными и не препятствуют вращению радикалов друг относительно друга. Реакция превращения комплекса в димер представляет собой, по-видимому, вращение радикалов друг относительно друга в комплексе, и скорость такой реакции обратно пропорциональна вязкости<sup>14</sup>. Тогда наблюдаемое значение  $\Delta H_1^\ddagger$  выражается следующим образом<sup>14</sup>:

$$\Delta H_1^\ddagger \simeq \Delta H_c^0 + B, \quad (12)$$

где  $\Delta H_c^0$  — теплота образования комплекса,  $B$  — энергия активации вязкого течения растворителя. Далее,  $\Delta H_c^0 < 0$  и  $\Delta H_1^\ddagger < B$ .

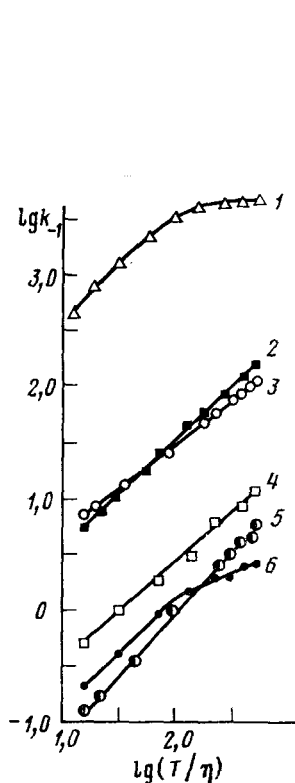


Рис. 3

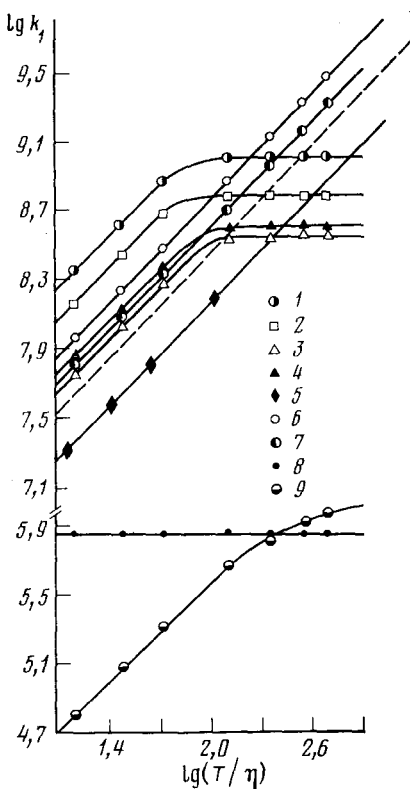


Рис. 4

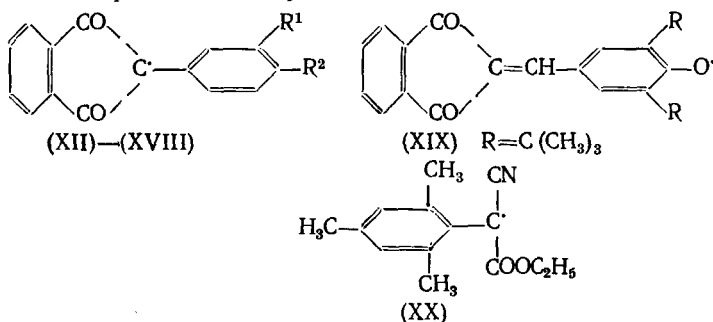
Рис. 3. Зависимости  $\lg k_{-1}$  от  $\lg(T/\eta)$  для реакции диссоциации димеров феноксильных радикалов<sup>14, 24</sup>; температура 20°С  $\eta$  в сПз, 1 — радикал (IX) в смеси метанол — этиленгликоль, 2, 3, 4, 5 и 6 — соответственно радикалы (I), (XI), (VII), (V) и (VIII) в смеси толуол — дибутилфталат

Рис. 4. Зависимости  $\lg k_1$  от  $\lg(T/\eta)$  (температура 20°С,  $\eta$  в сПз) для ароматических С-центрированных и феноксильного радикалов в смеси толуол — дибутилфталат<sup>5</sup>: 1 — (XII), 2 — (XIII), 3 — (XIV), 4 — (XV), 5 — (XVI), 6 — (XVII), 7 — (XVIII), 8 — (XIX), 9 — (XX). Пунктир — зависимость, предсказываемая формулой (3). Формулы радикалов приведены на стр. 1998

Зависимости на рис. 1 для большинства радикалов имеют тангенс угла наклона меньше единицы. Такой вид зависимостей предсказывает теория диффузионно-контролируемых реакций, учитывающая вращение реагентов<sup>19</sup>, при условии, что распределение реакционного центра по поверхности сферы описывается гладкой, а не ступенчатой функцией. Такое предположение в большей степени отвечает действительности, чем центр с резко очерченными границами<sup>14</sup>.

Величины  $k_{-1}$  для радикалов (I) — (XI) также сильно зависят от вязкости (табл. 1, рис. 3). При этом зависимости  $\lg k_{-1}$  от  $\lg(T/\eta)$  имеют точно такой же вид, как соответствующие зависимости  $\lg k_1$  от  $\lg(T/\eta)$  (ср. рис. 1 и 3). Это согласуется с теорией диффузионно-контролируемых обратимых реакций (см. выражения (9) и (10))<sup>18, 22–24</sup>. В работе<sup>24</sup> получены значения констант скорости реакций распада димера в клетке для радикалов (VIII) и (IX).

Получены зависимости  $k_1$  от  $\eta$  (рис. 4) для С-центрированных и феноксильных радикалов строения <sup>5</sup>:



Здесь  $R^1 = H$ ,  $R^2 = N(CH_3)_2$  (XII);  $R^1 = H$ ,  $R^2 = N(C_2H_5)_2$  (XIII);  $R^1 = H$ ,  $R^2 = N(n-C_3H_7)_2$  (XIV);  $R^1 = H$ ,  $R^2 = N(n-C_4H_9)_2$  (XV);  $R^1 = H$ ,  $R^2 = N(C_6H_5)_2$  (XVI);  $R^1 = R^2 = OCH_3$  (XVII);  $R^1 = Br$ ,  $R^2 = N(CH_3)_2$  (XVIII). В табл. 2 приведены также кинетические и термодинамические

ТАБЛИЦА 2

Кинетические и термодинамические параметры реакции (1), протекающей с участием С-центрированных и феноксильных радикалов (XII)–(XX) в хлорбензоле при 20° С <sup>5</sup>

Радикал	$10^{-7}k_1$ , л/моль·с	$10^{-9}k_{\text{хим}}$ , л/моль·с	$10^4k_{-1}$ , с <sup>-1</sup>	$10^6K$ , моль/л	$\Delta H_1^\ddagger$	$\Delta H_{-1}^\ddagger$	$\Delta H^\circ$	$-\Delta S_1^\ddagger$	$\Delta S_{-1}^\ddagger$	$\Delta S^\circ$
(XII)	80	1,3	0,9	0,11	2,3	20,1	17,8	10	2	12
(XIII)	50	0,7	2,5	0,5	3,5	19,5	16,0	6	5	11
(XIV)	30	0,55	2,7	0,9	3,4	22,5	19,1	8	13	21
(XV)	35	0,65	1,75	0,5	3,6	20,3	16,7	7	4	11
(XVI)	45	100	0,016	0,0035	2,5	14,7	12,2	10	-25	-15
(XVII)	180	100	—	—	2,9	—	—	6	—	—
(XVIII)	250	100	—	—	3,0	—	—	5	—	—
(XIX)	0,055	0,00055	93	17000	3,1	18,4	15,3	22	7	29
(XX)	0,06	5	0,48	80	2,8	15,2	12,4	21	-13	8

Примечание. Величины  $\Delta H$ , ккал/моль,  $\Delta S$ , кал/моль·град, погрешности определения  $k_1$  и  $k_{\text{хим}}$  равны 20%;  $K$  — 20%;  $k_{-1}$  — 40%,  $\Delta H$  —  $\pm 0,5$  ккал/моль,  $\Delta S$  —  $\pm 2$  кал/моль·град.

параметры реакции (1) с участием радикалов (XII)–(XX) в хлорбензоле.

Для радикалов (XVI)–(XVIII) приведенные на рис. 4 зависимости представляют собой прямые с тангенсом угла наклона, равным единице. Полученные значения  $k_1$  для этих радикалов не более чем в два раза отличаются от  $k_{\text{дифф}}$  (формула (3)), и  $\Delta H_1^\ddagger$  близки к  $B$  (см. табл. 2). Рекомбинация радикалов (XVI)–(XVIII) лимитируется поступательной диффузией.

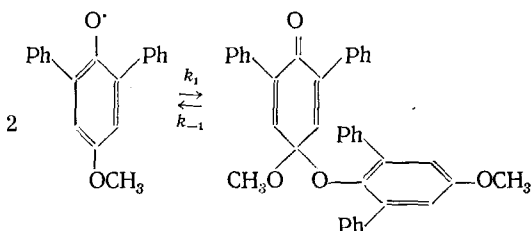
Рекомбинация радикалов (XII)–(XV) при  $\eta \geq 5$  сПз протекает в диффузионной, а при  $\eta \leq 2$  сПз — в кинетической области (рис. 4). Для этих радикалов получены значения  $k_{\text{хим}}$  (табл. 2). Рекомбинация (XIX) во всем интервале вязкостей протекает в кинетической области (см. рис. 4, табл. 2). Полученные значения  $\Delta H_1$  для рекомбинации радикала (XIX) в толуоле <sup>5</sup> и хлорбензоле (табл. 2) превышают соответствующие значения  $B$  растворителей <sup>5</sup>.

Величина  $k_1$  для радикала (XX) в интервале вязкостей 2–18,4 сПз зависит от вязкости согласно (2), однако полученные значения  $k_1$  для этого радикала почти на три порядка меньше соответствующих значений  $k_{\text{дифф}}$  (см. рис. 4). Как видно из структурной формулы радикала

(XX), реакционный центр сильно экранирован заместителями и радикал характеризуется ярко выраженной анизотропией реакционной способности ( $f_r < 10^{-3}$ ). Рекомбинация протекает при достижении необходимой взаимной ориентации реагентов на радиусе контакта, что происходит, по-видимому, лишь в нескольких встречах из тысячи встреч радикалов (XX) в растворе. Возможно также, что рекомбинация радикала (XX) лимитируется скоростью внедрения в первую координационную сферу (см. выражение (6))<sup>5, 16</sup>.

## V. ФЕНОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

Основным каналом гибели феноксильных радикалов в растворах в отсутствие акцепторов радикалов является их реакция друг с другом. Самой быстрой стадией этой реакции обычно является рекомбинация. Образующаяся в результате рекомбинации C—C- или C—O-связь достаточно слабая ( $\Delta H^0 = 10\text{--}30$  ккал/моль, см. например<sup>29</sup>). Поэтому реакция рекомбинации феноксильных радикалов является обратимой, например:



При этом во многих случаях наблюдаются достаточно высокие значения  $K = 10^{-8}\text{--}10^{-3}$  М (см., например,<sup>29</sup>).

Строение феноксильных радикалов, образующих димеры, а также структура и физико-химические свойства димеров феноксильных радикалов рассматривались в ряде обзоров и монографий<sup>11, 30, 31, 33, 116, 169</sup>. Однако в последнее время появилось большое количество работ по кинетике и термодинамике реакций обратимой рекомбинации радикалов, которые рассмотрены в настоящей главе.

### 1. Строение феноксильных радикалов, образующих димеры

Различные 2,4,6-замещенные феноксильные радикалы, заместители которых не содержат реакционноспособных атомов водорода, могут продолжительное время существовать в растворе в равновесии со своими димерами. В равновесии (1) в растворе находятся 2,6-ди-*трет*-бутил-4R-феноксильные<sup>8, 9, 35-42, 176, 181</sup> и 2,6-дифенил-4R-феноксильные<sup>1-3, 29, 43-47</sup> радикалы, полигалогензамещенные феноксильные радикалы<sup>48, 49</sup>, некоторые нафтоксильные радикалы<sup>50, 170</sup>, радикалы фенантролов<sup>51</sup> и другие феноксильные радикалы<sup>181</sup>.

Величина константы равновесия существенно зависит от стерических затруднений, которые создают заместители, а также от характера влияния заместителей на электронное строение радикала и димера. Например, стерические затруднения, создаваемые *трет*-бутильными группами в 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильном радикале, приводят к тому, что этот радикал не образует димеров в растворе даже при  $-100^\circ\text{C}$ <sup>53, 177</sup>. В виде мономеров находятся в растворе также 2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенил<sup>54</sup> и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метоксифеноксильный радикал<sup>55</sup>. Однако замена в 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильном радикале одной *трет*-бутильной груп-

пы в *орто*-положении на фенильное кольцо или *трет*-бутоксигруппу, которые создают меньшие пространственные затруднения, приводит к тому, что этот радикал становится способным к образованию димеров в растворе<sup>56-59</sup>. Пространственно-затрудненные феноксильные радикалы легко образуют димеры с пространственно-незатрудненными феноксильными радикалами<sup>60-63, 65-72</sup>.

Если в 2,4,6-замещенном феноксильном радикале заместитель в *орто*- или *пара*-положении содержит реакционноспособные атомы водорода, то реакция между такими радикалами приводит к образованию стабильных продуктов в результате диспропорционирования. Реакция диспропорционирования может включать в качестве промежуточной стадии реакцию обратимой димеризации, если заместители в феноксильном радикале не создают значительных стерических препятствий. Например, таким образом протекает диспропорционирование 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфеноксильного<sup>7, 73-75</sup>, 2,4,6-триметилфеноксильного<sup>73</sup>, 2,6-дифенил-4-метилфеноксильного<sup>75</sup> и 2,6-дифенил-4-дифенилметилфеноксильного<sup>7, 75</sup> радикалов.

Наблюдаемое уменьшение равновесной концентрации феноксильных радикалов в результате протекания реакции диспропорционирования (после установления равновесия (1)) подчиняется закону первого порядка в случае, если выполняется условие  $[Ф\dot{O}] \gg K/4$  (см. гл. II). Наблюдаемая гибель радикалов описывалась законом первого порядка в случае диспропорционирования ряда 2,6-ди-*трет*-бутил-4R-феноксильных радикалов, где  $R = C_2H_5$ <sup>76</sup>,  $CH_2OCH_3$ ,  $CH_2OCOCN_3$  и др.<sup>77, 78</sup>. Следовательно, параллельно с реакцией диспропорционирования протекает быстрая реакция (1).

В работах<sup>79, 80</sup> исследовалось диспропорционирование 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильного и 2,6-дифенил-4-(3',5'-дифенил-4'-оксифенокси)феноксильного радикалов. На основании кинетических данных авторы предположили, что наряду с реакцией диспропорционирования протекает реакция обратимой рекомбинации.

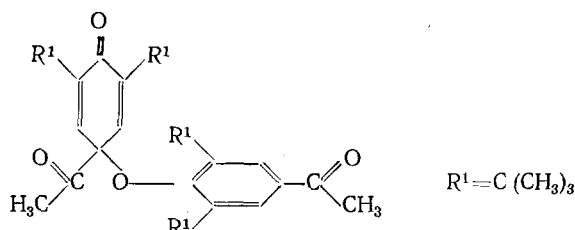
Феноксильные радикалы, не содержащие заместителей в *орто*- или *пара*-положениях, рекомбинируют с образованием стабильных димерных продуктов. В ходе этой реакции образуются метастабильные димеры, имеющие структуру дикетона или хинола, которые затем необратимо енолизуются с образованием конечных продуктов. Образование метастабильных димеров также протекает обратимо<sup>25, 28, 29, 81, 82</sup>.

## 2. Строение димеров феноксильных радикалов

Димеризация феноксильных радикалов приводит к образованию C—O- или C—C-связей. O—O-Димеры не могут быть устойчивыми, так как высокая энергия стабилизации феноксильных радикалов (17,5 ккал/моль<sup>83</sup>), обусловленная делокализацией неспаренного электрона, приводит к низкому значению энергии диссоциации O—O-связи<sup>53</sup>.

При образовании C—O-связей соответствующие димеры имеют структуру эфиров хинола. Эта структура надежно установлена для димеров, образующихся при рекомбинации 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильного радикала с различными пространственно-незатрудненными феноксильными радикалами<sup>60-63, 65</sup>. Димеризация происходит по атому углерода в *пара*-положении 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильного радикала с образованием структуры «голова к хвосту». Эфиры хинолов образуются при димеризации большинства 2,4,6-замещенных феноксильных радикалов. Структуры «голова к хвосту» приписаны димерам 2,6-ди-*трет*-бутилзамещенных феноксильных радикалов, содержащих в *пара*-положе-

нии заместители  $\text{CH}_3$ <sup>84</sup>,  $\text{OCOR}$ <sup>35, 37</sup>,  $\text{COR}$ <sup>8, 9, 35-37</sup> (где R — алкил), например:



Такую же структуру имеют димеры 2,4,6-трифенилфеноксильного<sup>85, 86</sup> и 2,6-дифенил-4-метоксифеноксильного<sup>87</sup> радикалов. Строение эфиров хинола приписано также димерам радикалов из фенантрола<sup>51</sup>.

При димеризации 2,6-ди-*трет*-бутил-4R-феноксильных радикалов возможно также образование С—О-связи с участием атома углерода в *орто*-положении. Такая структура предполагается, например, для димера радикала с  $\text{R} = \text{CO}_2\text{X}$  (X — алкил)<sup>37</sup>. Третья возможная структура димеров, когда при рекомбинации образуются С—С-связи с участием углеродных атомов в *пара*-положении (структура «хвост к хвосту») предполагается возможной для димеров 2,6-ди-*трет*-бутил-4- $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -феноксильного<sup>36</sup>, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-Р(О)( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>-феноксильного и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-Р(С)( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>-феноксильного<sup>88</sup> радикалов, а также в случае 2,4-ди-*трет*-бутил-6-*трет*-бутоксифеноксильного<sup>59</sup> и 2,4-ди-*трет*-бутил-6-фенилфеноксильного<sup>56</sup> радикалов. При димеризации 2,6-ди-*трет*-бутил-4-цианофеноксильного радикала предполагается образование N—N-связи<sup>30</sup>. 2,6-диалкилзамещенные феноксильные радикалы, содержащие в *пара*-положении β-фталилвинильный заместитель (например, радикал (XIX)), димеризуются с образованием С—С-связи<sup>172</sup>.

Строение первичных димеров, которые образуются при димеризации феноксильных радикалов, не содержащих заместителей в *орто*- или *пара*-положении, можно предполагать на основании строения конечных стабильных продуктов димеризации. В этом случае в зависимости от положения и объема заместителей и природы растворителя в результате переноса или отщепления атомов водорода образуются С—О- или С—С-связи<sup>30</sup>. Вероятность образования С—С-связей при димеризации возрастает в ДМФА и в кислотах по сравнению с неполярными растворителями (а также при повышении температуры)<sup>89</sup>, что объясняется увеличением устойчивости первичных димеров с С—С-связью и уменьшением устойчивости первичных димеров с С—О-связью при увеличении полярности растворителя<sup>29</sup>. Например, 2,6-дифенилфенол окисляется в малополярных растворителях до 2,6-дифенил-4-(2',6'-дифенилфенокси)фенола<sup>89</sup>; следовательно, первичный димер имеет структуру эфира хинола типа «голова к хвосту». Но в ДМФА и кислотах образуется соответствующий дифенохинон<sup>89</sup>, что указывает на то, что первичные димеры имеют структуру «хвост к хвосту».

### 3. Кинетика реакций обратимой рекомбинации феноксильных радикалов

Константы скорости реакции рекомбинации феноксильных радикалов ( $k_1$ ) и реакции диссоциации образующихся димеров ( $k_{-1}$ ) существенно зависят от химической природы, объема и положения заместителей в фенольном ядре (табл. 3).



ТАБЛИЦА 3

Кинетические и термодинамические параметры реакции (1), протекающей с участием феноксильных радикалов при 20° С

Радикал	Заместители в радикале	Растворитель	$10^{-8}k_t$ л/моль·с	$k_{-1}$ , с <sup>-1</sup>	$10^8 K$ , моль/л	$\Delta H_1^{\neq}$	$\Delta H_{-1}^{\neq}$	$\Delta H^{\circ}$	$-\Delta S_1^{\neq}$	$\Delta S_{-1}^{\neq}$	$\Delta S^{\circ}$	Ссылки
(I)	2,6-дифенил-4-метокси	n-пропанол	7,0	280	40	5,0	15	9,8	0	4	4	1
(II)	4-фенил	гексан	55	—	—	0,2	—	—	12	—	—	29
(III)	2-фенил	гексан	18	—	—	0,0	—	—	15	—	—	29
(IV)	2,4-дифенил	гексан	18	1,3	0,074	0,5	22,5	22,0	13	20	33	29
(V)	2,6-дифенил	гексан	8	—	—	0,5	—	—	15	—	—	29
(VI)	2-метокси	гексан	17	—	—	0,5	—	—	13	—	—	90
(VII)	2,6-диметокси	гексан	4,3	11	2,6	0,2	7,2	7,0	18	-29	-11	90
(VIII)	2,6-дифенил-4-дифенилметил	гексан	7,5	3,0	0,40	0,5	18,0	17,5	15	6	21	29
(X)	2,6-ди-трет-бутил	гексан	0,85	—	—	0,5	—	—	19	—	—	29
(XI)	2,6-ди-трет-бутил-4-метил	гексан	1,1	50	45	-1,5	21,5	23,0	25	24	49	29
(XXI)	2,6-дифенил-4-этокс	гексан	22	315	14	0,5	17,5	17,0	14	14	28	29
(XXI)	2,6-дифенил-4-этокс	n-пропанол	3,5	1000	300	4,0	14	9,6	5	4	7	1
(XXII)	2,6-дифенил-4-стеарокси	гексан	20	200	10	0,0	19,0	19,0	15	20	35	29
(XXII)	2,6-дифенил-4-стеарокси	n-пропанол	1,9	1000	500	4,0	14	9,5	6	4	8	1
(XXIII)	2,6-дифенил-4-ацетилокс	гексан	22	—	—	0,5	—	—	14	—	—	29
(XXIV)	2,6-дифенил-4-метил	гексан	11	0,23	0,020	1,5	27,0	25,5	11	34	45	29
(XXV)	2,6-дифенил-4-хлорметил	гексан	13	0,027	0,0020	0,5	28,5	28,0	13	37	50	29
(XXVI)	2,6-дифенил-4-(2',6'-дифенилфенокси)	гексан	0,5	30	60	1,0	16,5	15,5	20	6	26	29
(XXVII)	2,6-дициклогексил-4-фенил	n-пропанол	0,27	1100	4000	—	—	—	—	—	—	1
(XXVIII)	2,6-ди-трет-бутил-4-ацетил	дейтерохлороформ *	0,0077	14	3600	1,0	9,1	9,1	30	-14	16	9
(XXVIII)	2,6-ди-трет-бутил-4-ацетил	ацетон-d *	0,0070	3,5	1000	-4,6	7,0	11,6	48	-25	23	9
(XXVIII)	2,6-ди-трет-бутил-4-ацетил	сероуглерод *	0,030	11	700	-3,5	6,8	10,3	41	-24	18	9
(XXIX)	2,6-ди-трет-бутил-4-(2',2'-диметилпропионил)	дейтерохлороформ *	—	—	500000	—	—	6,9	—	—	17	9
(XXX)	метил-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-оксил)бензоат ***	дейтерохлороформ *	0,050	2100	8500	-1,6	10,0	11,6	33	-5	28	9
(XXXI)	этил-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-оксил)бензоат ***	дейтерохлороформ *	0,077	190	4800	-0,4	8,5	8,8	27	-12	15,5	9
(XXXI)	этил-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-оксил)бензоат ***	ацетон-d *	0,067	35	1000	-2,8	9,2	12,0	37	-12	25	9
(XXXI)	этил-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-оксил)бензоат ***	сероуглерод *	0,133	120	1900	-2,8	8,1	10,9	37	-14	22	9
(XXXII)	циклогексил-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-оксил)бензоат ***	дейтерохлороформ *	0,0007	15	43000	1,8	9,0	7,2	28	-14	13	9

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

Радикал	Заместители в радикале	Растворитель	$10^{-3}k_1$ л/моль·с	$k_{-1}$ , с $^{-1}$	$10^3 K$ , моль/л	$\Delta H_1^\ddagger$	$\Delta H_1^\ddagger$	$\Delta H^\circ$	$-\Delta S_1^\ddagger$	$\Delta S_1^\ddagger$	$\Delta S^\circ$	Ссылки
(XXXXII)	2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-циан	дейтерохлороформ *	—	—	70000	—	—	6,1	—	—	9,3	9
(XXXXIV)	4-метоксн **	хлорбензол	0,27	0,027	0,1	0,5	20,3	19,8	28	—2	26	28
(XXXXV)	4- <i>трет</i> -бутил **	хлорбензол	0,23	$5,2 \cdot 10^{-4}$	0,0023	—0,7	25,4	26,1	24	5	29	28
(XXXXVI)	3-карбозтоксн **	хлорбензол	0,22	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	—0,2	28,8	30	26	8	31	28
(XXXXVII)	3,5-диметил **	хлорбензол	—	$1,4 \cdot 10^{-4}$	—	—	27,3	—	—	—	—	71
(XXXXVIII)	4-бром **	хлорбензол	—	$5,5 \cdot 10^{-5}$	—	—	27,1	—	—	6	—	71
(XXXXIX)	2,4,6-трихлор **	хлорбензол	—	0,08	—	—	21,7	—	—	4	—	71

Примечания. \* Димеризация при  $-23^\circ\text{C}$ .\*\* Димеризация с 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксистым радикалом при  $60^\circ\text{C}$ . \*\*\* Полное название радикала. $\Delta H$ , ккал/моль;  $\Delta S$ , кал/моль·град. Погрешности определения величин в среднем составляют:  $k_1$  — 20%,  $k_{-1}$  — 20%,  $K$  — 30%,  $\Delta H$  —  $\pm 0,5$  ккал/моль;  $\Delta S$  —  $\pm 2$  ккал/моль·град.

Величина  $k_1$  существенно возрастает при замене *трет*-бутильных групп в орто-положениях феноксистого радикала на фенильные кольца или метоксигруппы (табл. 3). Уменьшение экранизации атома кислорода феноксистого радикала фенильными кольцами по сравнению с *трет*-бутильными группами можно понять, если учесть, что фенильная группа может свободно вращаться, и при углах поворота, близких к  $90^\circ$  по отношению к плоскости феноксистого кольца, стерические препятствия невелики.

Реакции димеризации моно-, дифенилзамещенных феноксистых и 2,6-дифенил-4-алкоксифеноксистых радикалов являются процессами, лимитируемыми в основном поступательной диффузией (см. гл. IV). Как видно из данных табл. 3, при увеличении числа атомов углерода в оксиалкильном заместителе в 2,6-дифенил-4-алкоксифеноксистом радикале наблюдается уменьшение  $k_1$ . Это может быть обусловлено тем, что при увеличении объема радикала площадь реакционной области остается, по-видимому, практически неизменной; в результате этого  $f_T$  и константа скорости уменьшаются. При замене оксиалкильного заместителя на фенильный наблюдается дальнейшее уменьшение  $k_1$ , что вызвано увеличением стерических препятствий при димеризации радикалов. Величина  $k_1$  становится еще меньше при замене фенильных заместителей в орто-положениях на более объемные циклогексильные группы (табл. 3).

Таким образом, создаваемые заместителями в феноксистом радикале стерические препятствия оказывают определяющее влияние на кинетику реакции рекомбинации феноксистых радикалов.

Реакция диссоциации димеров. Константа скорости диссоциации димеров 2,6-дифенил-4R-феноксистых радикалов ( $k_{-1}$ ), так же как и  $\Delta H_{-1}^\ddagger$ , существенно зависит от природы заместителя (табл. 3). Величина  $k_{-1}$  уменьшается, а  $\Delta H_{-1}^\ddagger$  увеличивается по мере возрастания акцепторной способности заместителя. Аналогичная зависимость наблюдается для диссоциации димеров 2,4,6-три-*трет*-бутил-

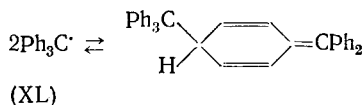
феноксильного радикала с пространственно-незатрудненными феноксильными радикалами<sup>28, 71</sup>.

Значения  $k_{-1}$  для диссоциации 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильного радикала с *мета*- и *пара*-замещенными феноксильными радикалами коррелируют с параметрами  $\sigma^+$  заместителей с величиной  $\rho = -3,3$ <sup>71</sup>. Отношение  $k_{-1}$  для данных димеров к константе скорости отрыва атома водорода 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильным радикалом от соответствующего пространственно-незатрудненного фенола практически не зависит от заместителя. В<sup>71</sup> наблюдались сравнительно высокие значения  $k_{-1}$  для радикалов с заместителями в *орто*-положениях; при этом  $\Delta H^\ddagger_{-1}$  были ниже ожидаемых в соответствии с электронным влиянием заместителей. Это объясняется тем, что *орто*-заместители создают стерические затруднения при димеризации. Поэтому эфиры хинолов, образующиеся из 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильного радикала и *орто*-замещенных феноксильных радикалов, являются менее устойчивыми. Например, в случае 2,6-диметилфеноксильного и 2,4,6-трихлорфеноксильного радикалов энергия напряжения образующейся при димеризации C—O-связи составляет 5 ккал/моль<sup>71</sup>.

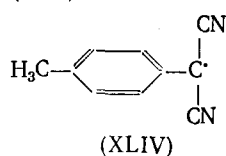
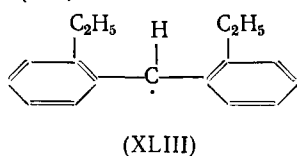
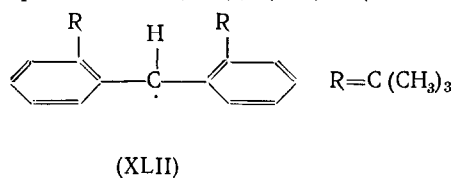
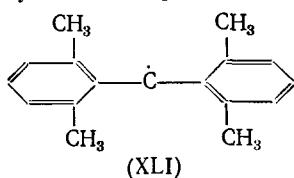
## VI. АРОМАТИЧЕСКИЕ С-ЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ

Различные С-центрированные радикалы с арильными заместителями находятся в растворе в равновесии с димерами<sup>5, 6, 91, 92</sup>. Фенильные заместители ( $\pm E$ -заместители) в значительной степени облегчают диссоциацию замещенного этана на арилметильные радикалы, стабилизируя последние. Различие в константах равновесия для моно-, ди- и триарилметильных радикалов можно объяснить на основе метода возмущенных молекулярных орбиталей<sup>93</sup>. Однако следует учитывать, что стерические препятствия при рекомбинации радикалов играют более важную роль, чем электронные; поэтому тексаарилэтаны не существуют<sup>93, 94</sup>.

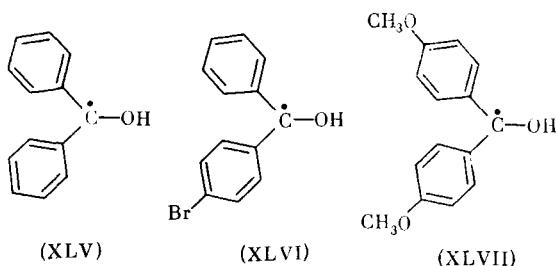
Трифенилметильные радикалы (XL) обратимо рекомбинируют с образованием 1-дифенилметил-4-трифенилметил-2,5-циклогексидиена<sup>95-97</sup>:



Кинетические и термодинамические параметры реакции (1), протекающей с участием арилметильных радикалов (XX), (XL) — (XLVII) при-



ведены в табл. 4. Величина энергии активации димеризации радикалов (XL) удовлетворительно укладывается в известную общую зависимость энергии активации от теплового эффекта реакции  $E = 11,5 - 0,25|Q|$ ,



ккал/моль<sup>96</sup>. После получения в<sup>98</sup> радикала (XL) синтезированы различные производные и аналоги трифенилметила. Свойства этих радикалов описаны во многих обзорах и монографиях<sup>11, 91, 92, 94, 101, 109, 169</sup>. В работах<sup>102-104</sup> получены величины  $K$  для трифенилметильных радикалов с различными заместителями. На основании экспериментальных данных<sup>102-104</sup> о стабильности замещенных трифенилметильных радикалов можно сделать следующие выводы: 1) стабильность радикалов возрастает с увеличением объема и числа заместителей в *орто*-, *пара*- и *мета*-положениях; 2) стабильность радикалов очень высока, если во всех трех фенильных кольцах в *пара*-положении имеются объемные заместители.

Наблюдающиеся закономерности объясняются в основном стерическими факторами. Так, несмотря на то, что введение *орто*-заместителей увеличивает отклонение фенильных колец от плоскости и уменьшает степень делокализации неспаренного электрона, значение  $K$  при этом увеличивается, так как *орто*-заместители создают трудности при рекомбинации<sup>102, 103</sup>.

Степень делокализации неспаренного электрона не влияет на величину  $K$ . Более того, как показывают пространственные модели, у многих арилметильных радикалов ароматические кольца повернуты под определенным углом (а не лежат в одной плоскости) за счет отталкивания *орто*-протонов или *орто*-заместителей<sup>92</sup>. В результате этого делокализация неспаренного электрона по фенильным кольцам происходит лишь в малой степени или не происходит вовсе.

ТАБЛИЦА 4

Кинетические и термодинамические параметры реакции (1), протекающей с участием С-центрированных ароматических радикалов

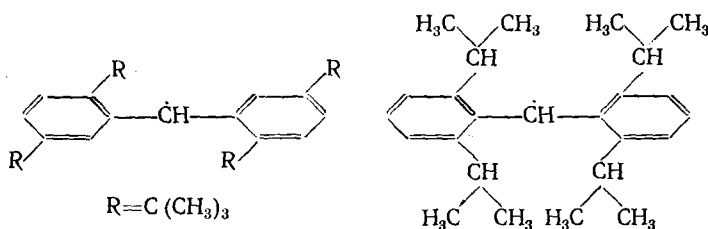
Радикал	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$k_1, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	$k_{-1}, \text{с}^{-1}$	$K, \text{моль/л}$	$\Delta H_1^\ddagger$	$\Delta H_{-1}^\ddagger$	$\Delta H^0$	$\frac{k_1}{k_{-1}}$	$\Delta S_{-1}^\ddagger$	$\Delta S^0$	Ссылки
(XX)	$\alpha$ -хлорнафталин	20	—	—	—	—	14,5	—	—	—13	—	107
(XL)	<i>м</i> -ксилол	25	70	0,048	$6,8 \cdot 10^{-4}$	7,5	18,4	10,9	25	—3	22	97
(XL)	толуол	20	$3,5 \cdot 10^2$	0,25	$7,0 \cdot 10^{-4}$	6,4	17,8	11,2	26	—3	23	96
(XLI)	<i>м</i> -ксилол	25	24	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	0,3	22,3	22,0	51	—6	45	97
(XLII)	<i>м</i> -ксилол	25	9	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	5,0	24,7	19,7	36	4	40	97
(XLIII)	<i>м</i> -ксилол	25	10	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	7,0	19,0	12,0	30	—12	18	97
(XLIV)	хлорбензол	20	$5,0 \cdot 10^7$	0,08	$1,6 \cdot 10^{-9}$	6,8	15,9	9,1	—2	—8	—10	5
(XLIV)	$\alpha$ -хлорнафталин	20	—	—	—	—	26	—	—	—14	—	107
(XLV)	бензол	30	$1,8 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-19}$	0,4	32,9	32,5	12	12	24	110
(XLV)	изопропанол	30	$1,1 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$	4,3	26,7	22,4	5	—3	2	110
(XLVI)	бензол	30	$2,5 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-18}$	1,7	33,1	31,4	11	13	24	110
(XLVI)	изопропанол	30	$4,6 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-16}$	5,1	29,1	24,0	4	5	9	110
(XLVII)	бензол	30	$6,3 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	—1,1	24,7	25,8	14	12	26	110

Примечание.  $\Delta H$ , ккал/моль;  $\Delta S$ , кал/моль·град. Погрешности определения величин в среднем составляют:  $k_1$  — 20%,  $k_{-1}$  — 20%,  $K$  — 30%,  $\Delta H$  —  $\pm 0,5$  ккал/моль;  $\Delta S$  —  $\pm 2$  кал/моль·град.

Введение заместителей в *пара*-положение также создает определенные трудности при димеризации по *пара*-атомам углерода (второй реакционный центр)<sup>102</sup>. *мета*-Заместители находятся в *орто*-положениях по отношению ко второму реакционному центру и действуют аналогично заместителям, находящимся в *орто*-положении по отношению к центральному атому углерода<sup>102, 104</sup>.

Влияние заместителей на величину  $K$  определяется только их объемом и числом. Заместители, независимо от того, являются ли они донорами или акцепторами, вызывают одинаковое действие на равновесие<sup>102, 103</sup>. В индивидуальном виде выделены трифенилметильные радикалы, содержащие как метоксигруппы, так и атомы хлора во всех *орто*-положениях по отношению к центральному атому углерода<sup>101</sup>.

Аналогичные выводы применимы к диарилметильным радикалам. Равновесие сдвигается в сторону радикалов, если они содержат пространственно-объемные заместители; так, димер радикала *бис*-2,5-ди-*трет*-бутилфенилметила в растворе полностью диссоциирован<sup>105</sup>. Не димеризуются также *бис*-2,6-ди-изопропилфенилметильные радикалы<sup>106</sup>.



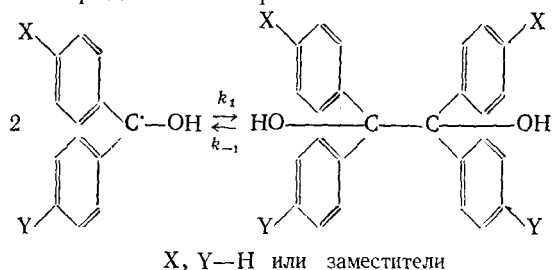
Обратимая рекомбинация трифенилметильных и диарилметильных радикалов (XL) — (XLIII) исследовалась методом ЭПР, моноарилметильных радикалов (XX) и (XLIV) — методами импульсного фотолиза и ЯМР (табл. 4). Величины  $k$ , для радикалов (XL) — (XLIV) имеют низкие значения по сравнению с  $k_{\text{диф}} \sim 5 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ , а  $\Delta H_1^\ddagger$  существенно отличаются от энергии активации вязкого течения *m*-ксилола и хлорбензола ( $B \approx 2,0 \text{ ккал/моль}$ ) (см. табл. 4). Рекомбинация радикалов (XL) — (XLIV) протекает в кинетической области.

Причиной столь низких значений констант рекомбинации радикалов (XL) — (XLIII) являются стерические препятствия, о чем свидетельствуют большие отрицательные значения  $\Delta S_1^\ddagger$  (табл. 4). В результате рекомбинации диарилметильных радикалов (XLI) — (XLIII) из-за стерических препятствий, создаваемых *орто*-заместителями, также образуется димер не этанового, а циклогексанинового строения<sup>97</sup>. При рекомбинации радикала (XX) по  $\alpha$ -атому углерода стерические препятствия столь велики (см. стр. 1998), что образуется несимметричный димер, связанный C—N-связью<sup>107</sup>.

Для распада молекул на сложные фрагменты среднее значение предэкспонциального множителя  $A$  равно  $10^{16} \text{ с}^{-1}$  ( $\Delta S_1^\ddagger \approx 11\text{—}12 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ )<sup>108</sup>. Для реакций распада димеров радикалов (XX), (XL) — (XLIV) получены меньшие значения  $\Delta S_1^\ddagger$  (табл. 4). По-видимому, в переходном состоянии реакции распада димеров стерические препятствия затрудняют маятниковые и крутильные колебания по отношению к разрывающейся связи, что приводит к уменьшению  $\Delta S_1^\ddagger$  по отношению к среднему значению этой величины<sup>5, 6, 53</sup>.

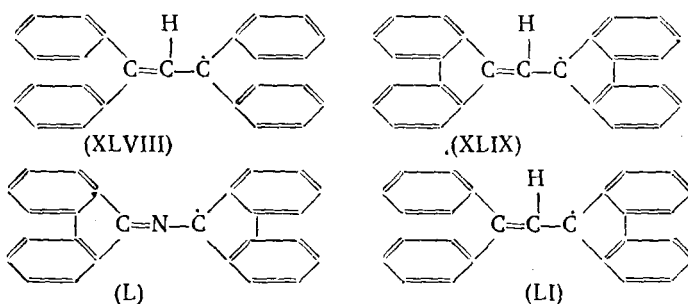
Получающиеся при распаде бензпинаколов кетильные радикалы можно рассматривать как замещенные дифенилметильные радикалы. Бензпинакол, 4,4''-дибромбензпинакол и 4,4',4'',4'''-тетраметоксибензпи-

накол находятся в бензоле и изопропанолe в равновесии с соответствующими кетильными радикалами при 80—141°С<sup>110</sup>:



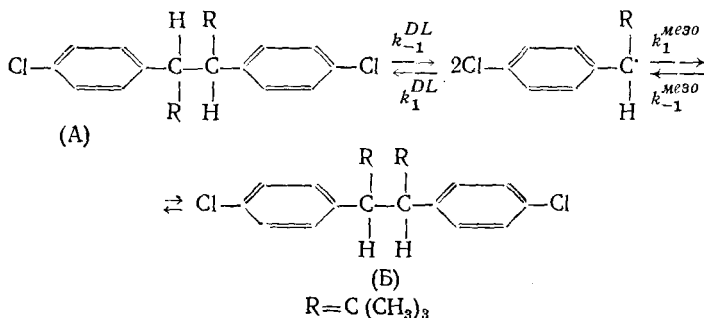
Полученные кинетические и термодинамические параметры реакции (1), протекающей с участием кетильных радикалов, приведены в табл. 4. Наблюдаются значения  $\Delta H_1^\ddagger$ , меньшие соответствующих величин  $B$  растворителей (2,9 и 6,4 ккал/моль для бензола и изопропанола соответственно). Весьма вероятно, что рекомбинация незамещенных кетиллов (XLV) лимитируется диффузией<sup>110</sup>.

В работе<sup>111</sup> методами ЭПР и спектрофотометрии исследовалась обратимая рекомбинация тетрафенилаллильного и родственных радикалов:



Установлено, что радикал (XLVIII) в отличие от радикалов (XLIX)—(LI) не образует димеров в растворе (бензол, эфир, от —60 до 50° (20°) С). Получены значения  $\Delta H^\circ$ , равные  $12,2 \pm 0,4$ ;  $8,9 \pm 0,3$  и  $14,7$  ккал/моль для радикалов (XLIX), (L) и (LI) соответственно. Связь в димере образуется между  $\alpha$ - или  $\alpha$ - и  $\gamma$ -атомами углерода аллильных групп. Неспособность радикала (XLVIII) образовывать димер объясняется стерическими препятствиями<sup>111</sup>. Для радикалов (XLIX) и (L) стерические препятствия одинаковы; при этом различия в  $\Delta H^\circ$  обусловлены различиями в степени делокализации неспаренного электрона.

Пространственно-затрудненные радикалы могут рекомбинировать диастереоселективно и находиться в растворе в равновесии с двумя димерами, являющимися стереоизомерами, например<sup>112</sup>:



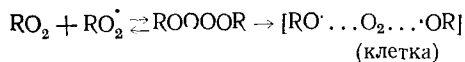
Здесь (А) — *DL*-3,4-ди(*n*-хлорфенил)-2,2,5,5-тетраметилгексан, (Б) — *мезо*-3,4-ди(*n*-хлорфенил)-2,2,5,5-тетраметилгексан. 1-(*n*-Хлорфенил)-2,2-диметилпропильные радикалы, полученные при термическом распаде соответствующего азосоединения в 1-метилнафталине с 10% тиюфенола (по объему), находятся при  $\sim 300^\circ\text{C}$  в равновесии с *мезо*- и *DL*-димерами; при  $135^\circ\text{C}$  отношение *DL*-димер/*мезо*-димер равно 1,7<sup>112</sup>.

2-Арилиндандион-1,3-ильные радикалы, как и многие С-центрированные радикалы с фенильными заместителями, находятся в растворе в равновесии со своими димерами<sup>5, 6</sup>. Интерес к 2-арилиндандион-1,3-ильным радикалам возрос в последнее время в связи с тем, что они являются эффективными ингибиторами процессов окисления в жидкой фазе<sup>113</sup>. Кинетические и термодинамические параметры реакции (1) с участием 2-арилиндандион-1,3-ильных радикалов (XII) — (XVIII) приведены в табл. 2. Видно, что константа равновесия существенно зависит от природы заместителя в фенильном фрагменте радикалов (XII) — (XVIII) (табл. 2). При рекомбинации радикалов (XII) — (XVIII) (или диссоциации соответствующих димеров), содержащих фталоильный фрагмент, стерические препятствия можно считать практически одинаковыми, и, следовательно, различие в величинах *K* обусловлено электронными эффектами. При диссоциации димера близкого строения — С—С димера радикала (XIX) — равновесие (1) сильно сдвинуто в сторону образования радикалов по сравнению с радикалами (XII) — (XVIII) (табл. 2). Это вызвано тем, что диссоциация димера (XIX) приводит к образованию относительно стабильных радикалов, в которых неспаренный электрон делокализован по системе  $\pi$ -связей, включая *p*-орбиталь атома кислорода. Введение атома брома в орто-положение к диметиламиногруппе 1,2-бис-(4'-диметиламинофенил)-дифталоилэтана приводит к тому, что равновесие в этом случае (радикал (XVIII)) полностью сдвинуто в сторону образования димера. Атом брома выводит диметиламиногруппу из одной плоскости с кольцом, что нарушает сопряжение неподеленной пары электронов атома азота с фенилиндандионильным фрагментом<sup>114</sup>, и, как следствие, значительно уменьшает степень делокализации неспаренного электрона.

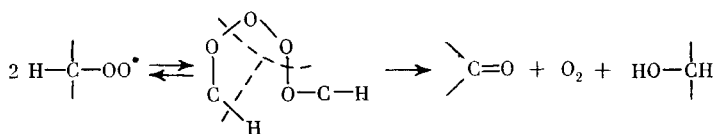
Сопоставление кинетических и термодинамических параметров реакции (1) для димеров радикалов (XII) — (XVIII) (табл. 2), трифенилметильных (табл. 4) и феноксильных радикалов (табл. 1, 3) показывает, что димеры (XII) — (XVIII) диссоциируют значительно меньше и характеризуются большими энергиями диссоциации связи.

## VII. ПЕРЕКИСНЫЕ И НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

Третичные перекисные радикалы находятся в равновесии при низких температурах с соответствующими тетраоксиями<sup>99, 100, 115—119</sup>:

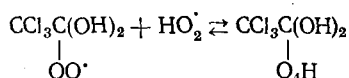


Реакции исследовались методом ЭПР. Полученные значения *K* и  $\Delta H^\circ$  для перекисных радикалов приведены в табл. 5. Как следует из данных табл. 5, величины *K*,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  мало зависят от природы алкильных групп<sup>100</sup>. Следовательно, различие в скоростях обрыва цепи при рекомбинации третичных перекисных радикалов обусловлено в основном различием в скоростях необратимого распада тетраокиси<sup>118</sup>. Необратимая гибель третичных алкилперекисных радикалов пренебрежимо мала при  $t < -115^\circ\text{C}$ . Существуют доказательства обратимого образования тетраоксидов из вторичных перекисных радикалов<sup>117—119</sup>:



Однако термодинамические параметры реакций обратимого образования этих тетраоксидов не удалось получить ввиду низкой концентрации радикалов и их быстрой необратимой гибели даже при  $t < -115^\circ \text{C}$ <sup>117, 118</sup>. Такой механизм гибели вторичных перекисных радикалов подвергается критике со стороны Бенсона<sup>100</sup>.

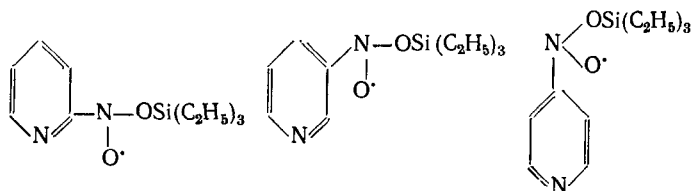
В работе<sup>120</sup> на основании кинетических измерений показано существование обратимой перекрестной рекомбинации следующих радикалов:



Равновесие сдвинуто в сторону образования радикалов (вода,  $t \sim 20^\circ \text{C}$ ). Тетраоксид распадается с выделением кислорода.

Гибель фосфоранилперекисных радикалов  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{O}(\text{RO})_3\text{POO}\cdot$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ , в циклопропане протекает так же, как гибель алкилперекисных<sup>121</sup>. В интервале от  $-70$  до  $-45^\circ \text{C}$  гибель этих радикалов подчиняется закону первого порядка, а при  $t < -90^\circ \text{C}$  — второго порядка. Для трех фосфоранилперекисных радикалов в циклогексане при  $-90^\circ \text{C}$  получено  $k_1 \sim 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$  для  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{O}(\text{CH}_3\text{O})_3\text{POO}\cdot$  в интервале  $-116 \div -89^\circ \text{C}$  получено  $\Delta H_1^\ddagger = 4 \text{ ккал/моль}$ ,  $k_1 = 3 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$  ( $-90^\circ \text{C}$ )<sup>121</sup>.

Нитроксильные радикалы различного строения также обратимо димеризуются в растворе<sup>122–127, 167</sup>. В табл. 5 приведены кинетические и термодинамические параметры димеризации нитроксильных радикалов различного строения, полученные методом ЭПР. В<sup>127</sup> показано, что гибель нитроксильных радикалов строения:



в триэтилсилане в интервале от  $-33$  до  $25^\circ \text{C}$  подчиняется закону первого порядка. Обнаружено, что данные радикалы находятся в равновесии с диамагнитными димерами и гибель радикалов протекает по схеме II (см. гл. II)<sup>127</sup>.

Термодинамические параметры для димеризации нитроксидов в изопентане близки к соответствующим параметрам для реакции обратимой рекомбинации *трет*-алкилперекисных радикалов в алканах<sup>116</sup>, например, *трет*-бутилперекисных радикалов в изопентане (табл. 5). Однако при рекомбинации нитроксидов образуется димер, связанный не  $\text{O}-\text{O}$ -, а четырехцентровой связью<sup>122</sup>:

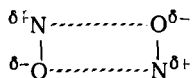


ТАБЛИЦА 5

Термодинамические параметры для обратимой димеризации перекисных и  
нитрокислых радикалов

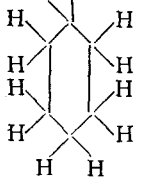
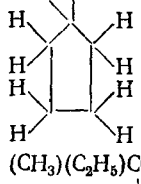
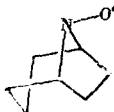
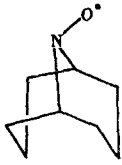
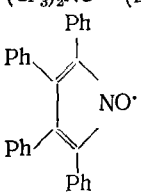
Радикал	Растворитель	$K$ , моль/л	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	Ссылки
$(CH_3)_3COO^\bullet$ (LII)	$CH_2Cl_2$ *	$4,9 \cdot 10^{-5}$	6	—	115
»	$CF_2Cl_2$	—	8,8	34	116, 117
»	$CF_2Cl_2$	—	8,0	31	116, 117
»	изопентан	—	8,4	30	116, 117
$(CH_3)_2COO^\bullet$ (LIII)	2-метилбутан	$1,5 \cdot 10^{-5}$	8,9	36	118
 $C_2H_5$					
»	$CF_2Cl_2$	—	7,5	29	116, 117
$(CH_3)_2COO^\bullet$ (LIV)	2-метилпентан	$6,7 \cdot 10^{-5}$	8,9	39	118
 $n-C_3H_7$					
$(CH_3)_2COO^\bullet$ (LV)	изопентан	—	8,6	33	116, 117
 $C(CH_3)_3$					
 H					
 $OO^\bullet$					
$CH_3-C-(C_2H_5)_2$ (LVI)	3-метилпентан	$5,5 \cdot 10^{-5}$	9,7	44	118
 $OO^\bullet$					
$CH_3-C-CH(CH_3)_2$ (LVII)	2,3-диметилбутан	$5,3 \cdot 10^{-5}$	8,2	34	118
 $CH_3$					
$(CH_3)_2COO^\bullet$ (LVIII)	2,2,3-триметилбутан	$7,7 \cdot 10^{-5}$	8,7	38	118
 $C(CH_3)_3$					
$(CH_3)_2COO^\bullet$ (LIX)	кумол	$3,1 \cdot 10^{-6}$	11,2	48	118
 $C_6H_5$					
»	$CF_2Cl_2$	—	9,2	32	116, 117
»	$CF_2Cl_2$	—	10,6	—	116, 117
$CH_3 OO^\bullet$ (LX)					
 	$CF_2Cl_2$	—	7,0	35	116, 117
$(CH_3)_2COO^\bullet$ (LXI)	$CF_2Cl_2$	—	7,8	31	116, 117
 $CH_2C(CH_3)_3$					
$CH_3 OO^\bullet$ (LXII)					
 	$CF_2Cl_2$	—	8,0	30	116, 117
$(CH_3)(C_2H_5)COO^\bullet$ (LXIII)	$CF_2Cl_2$	—	11,0	—	116, 117
 $C_6H_5$					
 (LXIV)	изопентан **	0,2	8,2	25	122

ТАБЛИЦА 5 (окончание)

Радикал	Растворитель	K, моль/л	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	Ссылки
То же	$\text{CFCl}_3 + 10\%$ изопента- на **	0,5	5,6	17,5	122
»	$\text{CCl}_4$ **	0,9	—	—	122
 (LXV)	изопентан **	1,0	8,5	28,6	122
$(\text{CH}_3\text{CD}_2)_2\text{NO}^\bullet$ (LXVI)	изопентан **	0,63	7,6	24,8	123
»	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$ **	0,018	2,6	0,1	123
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NO}^\bullet$ (LXVII)	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$ **	0,34	6	18	123, 126
$(\text{CF}_3)_2\text{NO}^\bullet$ (LXVIII)	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$ **	0,45	2,4	6,5	124
 (LXIX)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **	0,001	13	30	125

Примечания. \* —  $-95^\circ\text{C}$ , \*\*  $25^\circ\text{C}$ , в остальных случаях —  $-120^\circ\text{C}$ .  
 $\Delta H$ , ккал/моль;  $\Delta S$ , кал/моль·град. Погрешности определения величин в среднем составляют: K — 30%,  
 $\Delta H$  —  $\pm 0,5$  ккал/моль,  $\Delta S$  —  $\pm 5$  кал/моль·град.

### VIII. ИОН-РАДИКАЛЫ

Ион-радикалы, несмотря на электростатическое отталкивание, обратимо димеризуются в растворе <sup>128–134</sup>. Димеризация ион-радикалов впервые подробно описана Михаэлисом и Шубертом <sup>135</sup>, которые анализировали кривые титрования. Обычно наряду с реакцией димеризации протекает реакция переноса электрона между ион-радикалами, однако, подобрав соответствующие условия, можно полностью подавить одну из реакций <sup>135</sup>.

Для реакций обратимой димеризации многих ароматических анион-радикалов справедливо соотношение <sup>136</sup>:

$$\Delta G^\circ = \Delta \xi_\pi + \text{const},$$

где  $\Delta \xi_\pi$  — изменение энергии  $\pi$ -электронов.

Димеризация ионных пар — хорошо известное явление, которое вызывается кулоновским притяжением <sup>137</sup>. Электростатические силы способствуют образованию  $\pi$ — $\pi'$ -связей между подходящими партнерами; в результате образуются димеры ионных пар, обладающие принципиально иными свойствами по сравнению с электростатически связанными ионными парами <sup>137</sup>.

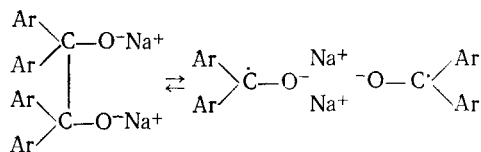
Катион-радикалы октаэтилпорфирина цинка (LXX) образуют диамагнитные димеры в смеси метанол — хлороформ (10:1 по объему) в интервале  $-20 \div +50^\circ\text{C}$  <sup>138</sup>. Реакцию исследовали при помощи оптической, ЭПР- и ЯМР-спектроскопии, методом температурного скачка (табл. 6). В димере порфириновые кольца расположены в параллельных плоскостях и связаны  $\pi$ — $\pi'$ -связью <sup>138</sup>, образовавшейся в результате перекрывания наполовину заполненных орбиталей. Такая связь (энергия

диссоциации связи 17 ккал/моль (табл. 6)) является более прочной, чем обычная ковалентная связь в «гексафенилэтане» (11 ккал/моль (табл. 4)).

Методом ЭПР исследовалась обратимая димеризация катион-радикалов замещенных виологенов (1,1'-ди-R-4,4'-дипиридилиновых монока-тионов) (LXXI)—(LXXVII) в метаноле в интервале  $-90 \div +40^\circ \text{C}$  <sup>129, 139, 140</sup>. В табл. 6 приведены полученные термодинамические параметры для этих радикалов. С увеличением размера катион-радикала реакция становится более эндотермичной, а энтропия реакции увеличивается. При комнатной температуре изменение энтропии оказывает доминирующее влияние, и с увеличением размера радикала равновесие сдвигается в сторону образования радикалов. Наблюдается линейная зависимость между  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  <sup>139</sup>.

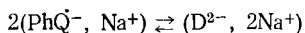
Следовало бы ожидать, что  $\Delta S^0 > 0$  для реакций распада димеров; однако, как видно из данных табл. 6, для большинства катион-радикалов  $\Delta S^0 < 0$ . Это означает, что существует противоположный эффект, вызывающий увеличение энтропии при димеризации двух мономеров; это — удаление молекул растворителя из сольватной оболочки катион-радикала при димеризации. При увеличении размера катион-радикала ослабевают силы, удерживающие молекулы растворителя вблизи него и уменьшается  $\Delta S^0$  при десольватации в процессе димеризации. Исходя из этого можно предположить, что радикалы димеризуются по типу «плоскость к плоскости», такой тип димеризации обеспечивает эффективную десольвацию. По аналогии с работами <sup>138, 141</sup>, авторы <sup>139, 140</sup> предположили, что радикалы в диамагнитном димере связаны  $\pi$ — $\pi'$ -связью. Авторы <sup>142</sup> предположили, что димер (LXXII) является бирадикалом. Наиболее прочная связь между катион-радикалами виологенов образуется при димеризации (LXXVII) (табл. 6). Этот факт может быть обусловлен большей степенью делокализации неспаренного электрона в (LXXVII), обеспечивающей лучшее перекрывание между МО  $\pi$ -типа катион-радикалов <sup>140</sup>. Обратимая димеризация (LXXII) наблюдалась также в <sup>143</sup>.

По-видимому, все ароматические кетилы щелочных металлов в эфирных растворах находятся в равновесии (1) <sup>144</sup>, которое исследовалось методами ЭПР и спектрофотометрии. Димер кетиллов может иметь различную структуру и в зависимости от растворителя быть парамагнитным или диамагнитным <sup>144</sup>. В неполярных растворителях наблюдается в основном обратимая реакция превращения диамагнитного димера в парамагнитный:



В эфирах образуется преимущественно парамагнитный димер. Данные для равновесия (1), протекающего с участием флуоренила натрия (LXXVIII), приведены в табл. 6.

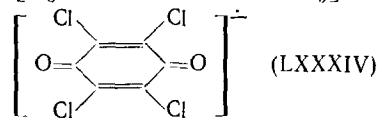
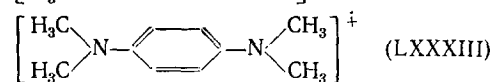
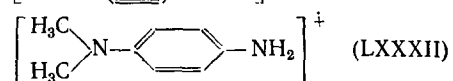
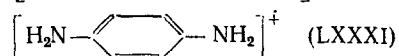
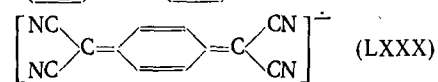
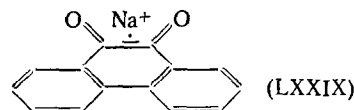
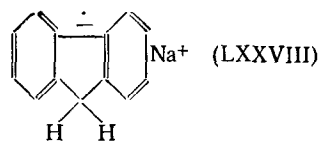
Натриевые соли анион-радикалов (ионные пары) 9,10-фенантренхинона (LXXIX) и ацетонафтонхинона образуют диамагнитные димеры, связанные  $\pi$ — $\pi'$ -связью <sup>137</sup>:



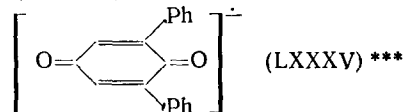
Реакции исследовались методами остановленной струи и спектрофотометрии (см. табл. 6). Предполагается следующая структура димера

Кинетические и термодинамические параметры реакции (1) с участием ион-радикалов и ионных пар

Ион-радикал или ионная пара	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$k_1, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	$k_{-1}, \text{с}^{-1}$	$K, \text{моль/л}$	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	Ссылки
Катион-радикал октаэтилпорфирина цинка (LXX)	метанол — хлороформ = = 10 : 1 (по объему)	20	$1,3 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^{-5}$	17,5	38	138
$\left[ \text{H}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{H} \right]^+ \text{ (LXXI)}$	метанол	-13,5	—	—	$4,3 \cdot 10^{-3}$	1,0	-8,3	139
$\left[ \text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_3 \right]^+ \text{ (LXXII)}$	метанол	25	—	—	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,6	-7,7	139
$\left[ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \right]^+ \text{ (LXXIII)}$	метанол	-11	—	—	$8,7 \cdot 10^{-4}$	2,0	-6,3	139, 140
$\left[ n\text{-H}_7\text{C}_3-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{C}_3\text{H}_7\text{-}n \right]^+ \text{ (LXXIV)}$	метанол	-10	—	—	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,5	-3,8	139
$\left[ n\text{-H}_9\text{C}_4-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{C}_4\text{H}_9\text{-}n \right]^+ \text{ (LXXV)}$	метанол	-12,5	—	—	$7,2 \cdot 10^{-4}$	3,0	-2,5	139
$\left[ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \right]^+ \text{ (LXXVI)}$	метанол	-20	—	—	$7,2 \cdot 10^{-4}$	5,5	7,5	139
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \quad \text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O}) \\ \diagdown \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{ (LXXVII)}$	метанол	-11	—	—	$6,3 \cdot 10^{-4}$	10,8	27,5	129



(LXXXIII) + (LXXX) \*\*



(LXXXV) + (LXXXIII)

диметоксиэтан	23	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$	-2,5	-29	144
тетрагидрофуран	20,9	$1,0 \cdot 10^4$ *	—	$1,96 \cdot 10^{-2}$	6	13	137
вода + 0,2 M LiCl	15	$3,5 \cdot 10^8$	$9,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	10,4	18	130, 145
эфир — спирт = 1 : 2	~ -100	—	—	—	8	—	131
эфир — спирт = 1 : 2	~ -100	—	—	—	10	—	131
эфир — спирт = 1 : 2	~ -150	—	—	—	5	—	131
этанол	-139	—	—	$5,0 \cdot 10^{-4}$	4,5	18,7	132
ацетонитрил	23	$6 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^{-2}$	-4	-17	147
ацетонитрил	20	$5 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	2,4	-20	148

Примечания. \* В тетрагидропирине при 25° С.

\*\* Здесь  $k_{-1}$ , л/моль·с,  $K$  — безразмерная величина (см. уравнение (13)).

\*\*\* См. уравнение (14).

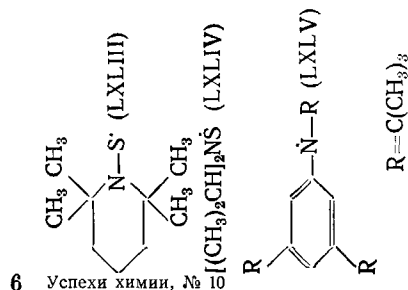
$\Delta H^0$ , ккал/моль,  $\Delta S^0$ , кал/моль·град. Средние погрешности определения величин  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $K$  — 20%,  $\Delta H^0$  —  $\pm 0,5$  ккал/моль,  $\Delta S^0$  —  $\pm 2$  кал/моль·град.

ТАБЛИЦА 7

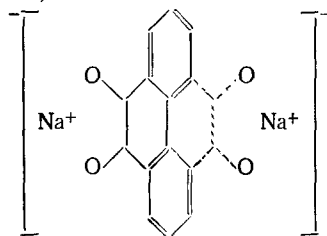
Кинетические и термодинамические параметры реакции (1), протекающей с участием радикалов различного строения

Радикал	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$k_1, \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$k_{-1}, \text{с}^{-1}$	$K, \text{моль/л}$	$\Delta H_1^{\neq}$	$\Delta H_{-1}^{\neq}$	$\Delta H^0$	$\Delta S_1^{\neq}$	$\Delta S_{-1}^{\neq}$	$\Delta S^0$	Ссылки
$\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \text{---} \end{array} \cdot \text{COOCH}_3 \text{ (LXXXVI)}$	изопентан	-196	—	—	$1,4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—	141
$\text{H}_5\text{C}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \text{---} \end{array} \cdot \text{COOCH}_3 \text{ (LXXXVII)}$	изопентан	-196	—	—	$2,9 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	141
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \text{---} \end{array} \cdot \text{COOCH}_3 \text{ (LXXXVIII)}$	изопентан	-196	—	—	$1,2 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—	141
$\text{R} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \text{---} \end{array} \text{CH}_2 \text{ (LXXXIX)}$ $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$	ди-трет-бутилперекись	24	$5 \cdot 10^8$	—	—	—	—	—	—	—	—	53
$\text{R} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \text{---} \end{array} \text{NH} \text{ (LXL)}$ $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$	ди-трет-бутилперекись	20	$3 \cdot 10^4$	7,5	$2,5 \cdot 10^{-4}$	2,0	15,0	13,1	-32	-5	27	53
$\text{R} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{---} \text{---} \end{array} \text{S} \cdot \text{ (LXLI)}$ $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$	изооктан	18	—	—	$1,7 \cdot 10^{-12}$	—	—	23,3	—	—	27	53
$(\text{CH}_3)_3\text{CSe}\dot{\text{C}}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2 \text{ (LXLII)}$	пентан	-15÷ -50	—	—	—	—	—	18,2	—	—	37,5	152

трет-бутилбензол	25	8,3·10 <sup>8</sup>	3·10 <sup>-3</sup> **	1,5·10 <sup>-12</sup>	3,4	13	28	-7	20	27	153
трет-бутилбензол	11	6,0·10 <sup>8</sup>	5·10 <sup>-7</sup> **	1·10 <sup>-15</sup>	3,4	27	24	-7	9	16	153
метилциклогексан	—13,8	1,6	—	6,0·10 <sup>-6</sup> ***	—2,2	29	31,2	-65	8	73	154

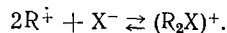


(LXXIX) <sup>137</sup>:



Анион-радикалы тетрацианхино-диметана (LXXX) обратимо димеризуются в водном и водно-спиртовом растворах при комнатной температуре <sup>130, 145</sup>. Полученное методом температурного скачка значение  $k_1$  (табл. 6) в пять раз меньше вычисленного по формуле Дебая с учетом электростатического отталкивания. Возможно, что реакция (1) лимитируется диффузией <sup>145</sup>.

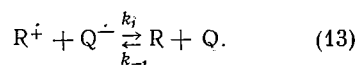
*n*-Фенилендиаминбромид (LXXXI), *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамин перхлорат (красный Вюрстера) (LXXXII) и *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин перхлорат (голубой Вюрстера) (LXXXIII) обратимо димеризуются в растворе (табл. 6), связываясь, по-видимому, с одним противоионом <sup>131</sup>:



Слабое связывание радикала (LXXXIII) обусловлено стерическим отталкиванием метильных групп: этот радикал присутствует в растворе при комнатной температуре в виде мономера <sup>131</sup>.

Анион-радикалы хинонов наряду с реакцией диспропорционирования путем одноэлектронного переноса участвуют в реакциях обратимой димеризации при пониженных температурах <sup>132</sup>. В табл. 6 приведены данные для анион-радикала хлоранила (LXXXIV).

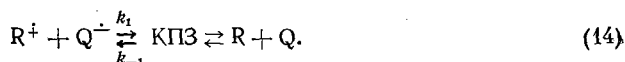
Анион- и катион-радикалы вступают в быстрые обратимые реакции переноса электрона между собой:



Например, в табл. 6 приведены данные для реакции (13) с участием радикалов (LXXXIII) и (LXXX), полученные методом температурного скачка. Эта реакция может включать стадию образования комплекса

Примечания: \* При 71° С. \*\* Вычислено по формуле  $k_{-1} = K k_1$ . \*\*\* При 47,7° С.  $\Delta H$  — ккал/моль,  $\Delta S$  — кал/моль·град. Погрешности определения величин сильно различаются в оригинальных статьях.

с переносом заряда (КПЗ):



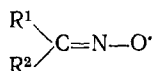
Например, в <sup>148</sup> наблюдалось образование как соответствующих ион-радикалов, так и КПЗ в полярных растворителях. Методами импульсного фотолиза и спектрофотометрии получены кинетические и термодинамические параметры реакции (14) с участием (LXXXIII) и анион-радикала 2,6-дифенил-1,4-бензохинона (LXXXV) (табл. 6). Величина  $k_1$  хорошо согласуется с константой скорости реакции, лимитируемой поступательной диффузией между заряженными радикалами <sup>148</sup>.

### IX. ДРУГИЕ РАДИКАЛЫ

1-Алкил-4-карбометоксипиридиновые радикалы (LXXXVI) — (LXXXVIII) (табл. 7) обратимо димеризуются в изопентане при  $-207 \div -63^\circ \text{C}$  <sup>141, 174</sup>. Реакция исследована спектрофотометрическим методом. Предполагается, что димеры радикалов являются комплексами с переносом заряда <sup>141</sup>.

В работе <sup>149</sup> показано, что необратимой гибели 1-метил-4-карбамидопиридиновых радикалов в кислых водных растворах предшествует обратимая димеризация. Некоторые пиридиновые радикалы обратимо диспропорционируют путем переноса одного электрода <sup>173</sup>.

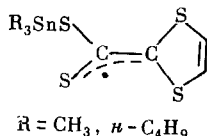
Диарилиминоксильные, арилалкилиминоксильные и диалкилиминоксильные радикалы строения



обратимо димеризуются в бензоле с образованием связей N—N, N—O и C—O <sup>10</sup>.

Пространственно незатрудненные диалкилиминоксильные радикалы находятся в равновесии, которое сдвинуто в сторону димеров. Для большинства исследованных диарилиминоксильных, алкиларилиминоксильных и пространственно-затрудненных диалкилиминоксильных радикалов равновесие сдвинуто в сторону радикалов. Для исследованных радикалов  $\Delta H^0$  составляет 15—20 ккал/моль в толуоле <sup>10</sup>. В системе протекают также необратимые реакции <sup>10</sup>.

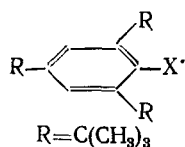
В работе <sup>150</sup> при помощи метода ЭПР исследовались 1-тиоаллильные радикалы строения



получавшиеся из тетратиофульвалена. Установлено, что эти пространственно-затрудненные радикалы находятся в равновесии с диамагнитными димерами в толуоле при  $25^\circ \text{C}$  и ниже. Димер образуется, вероятно, путем S—S-сочетания <sup>150</sup>.

Методом ЭПР исследовали рекомбинацию 2,4,6-три-*трет*-бутилзамещенных бензильного (LXXXIX), фениламинильного (LXL), фенилтиль-

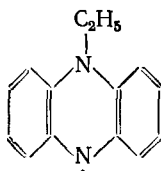
ного (LXLI) и фенокисильного радикалов в углеводородах и ди-*трет*-бутилперекиси<sup>53</sup>:



Данные радикалы являются изоэлектронными и характеризуются одинаковой степенью стерических затруднений вокруг реакционного центра. Установлено, что бензильный радикал рекомбинирует необратимо, образуя дибензил (табл. 7). Фениламинильный радикал при комнатной температуре находится в равновесии с соответствующим димером — гидразином (табл. 7). Из данных табл. 7 видно, что рекомбинация пространственно-затрудненных фениламинильных радикалов протекает на четыре порядка медленнее, чем бензильных радикалов. Фенилтильные радикалы также находятся в растворе в равновесии с соответствующим дисульфидом (табл. 7).

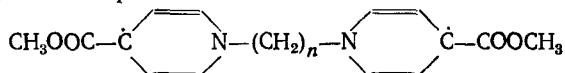
Различие в реакционной способности радикалов (LXXXIX)—(LXLI) обусловлено различием в энергии диссоциации связей, образуемых при рекомбинации по типу «голова к голове». Энергия диссоциации связей в образующихся димерах изменяется в последовательности  $\text{C—C} > \text{>S—S} > \text{N—N} > \text{O—O}$ ; энергия диссоциации  $\text{O—O}$ -связи, по-видимому, близка к нулю<sup>53</sup>. С увеличением прочности образующейся связи увеличивается скорость рекомбинации радикалов. Этот факт можно объяснить на основании постулата Хэммонда. Действительно, чем более экзотермична реакция, тем больше переходное состояние похоже на реагенты. При этом для достаточно экзотермичных реакций образование связи будет происходить на сравнительно большом расстоянии между реагентами, когда влияние *трет*-бутильных групп невелико<sup>53</sup>. Значения  $\Delta S_{-1}^\ddagger$  значительно меньше «нормального» значения (стр. 2007) для радикалов (LXL) (табл. 7) и (LXXXIX)<sup>53</sup>.

Исследование спектров поглощения и магнитной восприимчивости *N*-этилфеназила



(растворитель спирт — эфир, соотношение 2 : 1) показало, что радикалы обратимо димеризуются при низких температурах ( $\sim -180^\circ\text{C}$ ); в димере радикалы расположены в параллельных плоскостях<sup>146</sup>.

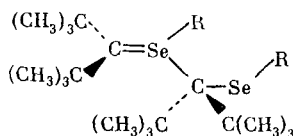
Бирадикалы могут образовывать диамагнитные димеры. Пиридинильные бирадикалы строения



где  $n=3$  или 4, обнаруживают существенно меньший парамагнетизм по сравнению с ожидаемым<sup>151, 174</sup>. Концы пиридинильных радикалов вступают в межмолекулярную ассоциацию и образуют синглетную (диамагнитную) частицу. Ассоциация практически отсутствует у радикалов с  $n=2$ ,  $n=5$  и  $10$ <sup>151, 174</sup>.

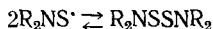
В работе<sup>152</sup> методом ЭПР исследовались бимолекулярные реакции радикалов строения  $\text{RSeC}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  (LXLII),

$\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Si}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CS}$ . Большинство из этих радикалов (возможно, что все) при низких температурах находятся в равновесии с диамагнитными димерами. Димеры построены, по-видимому, по типу «голова к хвосту»:



Данные для радикалов (LXLII) приведены в табл. 7. Наряду с обратной рекомбинацией протекает необратимая гибель радикала. Гибель радикалов происходит по закону первого порядка согласно схеме II (гл. II).

2,2,6,6-Тетраметилпиперидилтильный (LXLIII) и диизопропиламинотийный (LXLIV) радикалы получены в работе<sup>153</sup> при фотолизе соответствующих дисульфидов в резонаторе ЭПР-спектрометра. При 40—130° С устанавливается равновесие:



Гибель радикалов (LXLIII) и (LXLIV) при комнатной и более низкой температурах подчинялась закону второго порядка в *трет*-бутилбензоле (табл. 7); реакция, по-видимому, лимитируется диффузией.

Рекомбинация радикалов  $\text{R}_2\text{NS}^*$  отличается от рекомбинации родственных диалкилнитроксильных радикалов  $\text{R}_2\text{NO}^*$  тем, что происходит по типу «голова к голове» с образованием более прочной связи (табл. 7). Димеры нитроксильных имеют энергию диссоциации связи не больше 13 ккал/моль (см. табл. 5).

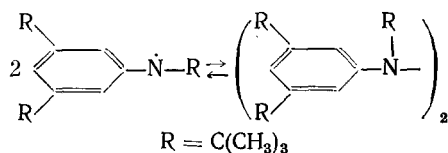
Арилзамещенные гидразины подобно арилзамещенным этанам и димеру (XL) (гл. VI) при нагревании или облучении обратимо диссоциируют на диариламинильные радикалы:



Эта реакция описана в монографиях<sup>11, 101, 168, 169</sup> и обзорах<sup>178, 180</sup>. Были зарегистрированы спектры ЭПР диариламинильных радикалов, имеющих в ароматическом кольце электронодонорные заместители  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  и  $\text{CH}_3$ <sup>179</sup>.

При термической диссоциации арилзамещенных гидразинов не все заместители, которые способствуют делокализации неспаренного электрона, увеличивают степень диссоциации. Наблюдается следующий порядок влияния заместителей:  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{CN} > \text{NO}_2$ <sup>178</sup>. Такой порядок заместителей указывает на то, что диссоциация замещенных гидразинов определяется в основном взаимодействиями в молекуле гидразина (взаимодействием неподеленной пары электронов с заместителями в *пара*-положении) и значительно меньше — делокализацией неспаренного электрона в радикале<sup>178</sup>.

N,3,5-Три-*трет*-бутилфениламинильный радикал (LXLV) обратимо рекомбинирует в димер в интервале от —13 до —103° С в метилциклогексане (табл. 7)<sup>154</sup>:



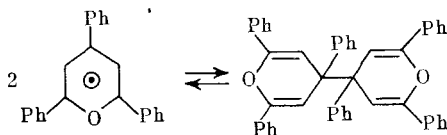
Реакция исследовалась методом ЭПР. При низких температурах ( $t < -13^\circ\text{C}$ ) равновесие сдвинуто полностью в сторону образования димера; радикал можно генерировать светом и исследовать кинетику его гибели.

Полученная величина  $\Delta H^\circ$  (табл. 7) близка к энергии диссоциации N—N-связи в гидразобензоле ( $37,7 \text{ ккал/моль}^{154}$ ), и введение в гидразобензол *трет*-бутильных групп должно понижать эту величину. Полученное значение  $\Delta S^\circ$  для данного радикала чрезвычайно велико по сравнению с  $\Delta S^\circ$  для феноксильных (табл. 1, 3), нитроксильных (табл. 5), трифенилметильных (табл. 4), арилиндандион-1,3-ильных (табл. 2) и ион-радикалов (табл. 6). Данный димер является чрезвычайно стерически-затрудненным соединением, и его распад приводит к появлению возможности свободного вращения *трет*-бутильных групп.

Отрицательные значения  $\Delta H_1^\ddagger$ , полученные для рекомбинации радикала (LXLV), наблюдались и для других радикалов — феноксильных (табл. 1, 3), нитроксильных<sup>123</sup>, и интерпретируются в предположении равновесия, предшествующего более медленной стадии реакции. Большое отрицательное значение  $\Delta S_1^\ddagger$  (табл. 7) указывает на наличие очень жесткого переходного состояния в реакции рекомбинации. Фактически скорость рекомбинации контролируется энтропией активации.

Значительное экранирование атома N в аминильных радикалах приводит к образованию димеров, связанных связями C—N и даже C—C<sup>155, 178</sup>.

2,4,6-Трифенилпиранильные радикалы в ацетонитриле в интервале от  $-40$  до  $30^\circ\text{C}$  обратимо рекомбинируют в димер<sup>156</sup>:



Реакция исследовалась методами ЭПР- и УФ-спектроскопии. Найдено  $\Delta H_1^\ddagger = 6,4 \text{ ккал/моль}$ .

## Х. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ОБРАТИМОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

Как известно, растворитель может оказывать существенное влияние на скорость радикальных реакций в жидкой фазе<sup>157</sup>. Вязкость растворителя, образование комплексов радикалов с растворителем, специфическая и неспецифическая сольватация влияют на реакционную способность радикалов. Различие в степени сольватации растворителем радикалов и димера влияет на значение константы равновесия (1). От соотношения между дипольными моментами переходного состояния реакции ( $-1$ ) и димера зависит скорость реакции ( $-1$ ) в полярных растворителях. Ниже рассмотрено влияние растворителя на реакцию (1) для радикалов различных классов.

### 1. Феноксильные радикалы

Влияние специфической сольватации растворителя на кинетику реакции обратимой рекомбинации фенол-, метокси- и *трет*-бутилзамещенных феноксильных радикалов подробно изучено в<sup>1, 7, 25-27, 29, 75, 90, 158</sup>. В табл. 8, 9 приведены кинетические и термодинамические параметры

ТАБЛИЦА 8

Кинетические и термодинамические параметры реакции (I) протекающей с участием феноксильных радикалов в различных растворителях при 20° С

Растворитель	$k_1 \cdot 10^{-8}$ , л/моль·с	$k_{-1}$ , с <sup>-1</sup>	$K \cdot 10^8$ , моль/л	$\Delta H_1^\ddagger$	$\Delta H_{-1}^\ddagger$	$\Delta H^\circ$	$-\Delta S_1^\ddagger$	$\Delta S_{-1}^\ddagger$	$\Delta S^\circ$
(I) <sup>1</sup>									
Гексан	32	80	2,5	0,5	12,8	12,3	12	-5	7
Четыреххлористый углерод	8,5	50	5,5	2,5	14,8	12,3	8	0	8
Толуол	7,5	150	20	3,0	14,0	11,0	7	0	7
Диоксан	3	120	40	3,0	14,4	11,4	9	1	10
Метанол	12	840	70	1,5	11,2	9,7	11	-7	4
Ацетонитрил	6	720	120	2,0	10,5	8,5	11	-9	2
Хлороформ	2	250	130	2,0	10,0	8,0	13	-13	0
ДМФА	5	800	160	—	—	—	—	—	—
(II) <sup>25</sup>									
Четыреххлористый углерод	14	—	—	0,3	—	—	14	—	—
Толуол	7,0	0,0070	0,001	2,2	24	22	9	16	25
Бензол	6,5	—	—	2,3	—	—	9	—	—
ТГФ	6,0	—	—	1,9	—	—	10	—	—
Хлорбензол	3,2	0,096	0,03	3,2	19	17	11	8	19
Хлороформ	2,0	—	—	2,0	—	—	9	—	—
Дихлорметан	3,8	—	—	1,1	—	—	14	—	—
Ацетон	8,0	—	—	0,7	—	—	14	—	—
Ацетонитрил	10	0,06	0,006	0,5	22	21	14	11	25
Уксусная кислота	3,6	—	—	2,3	—	—	13	—	—
Муравьиная кислота	4,5	—	—	1,3	—	—	13	—	—
(IV) <sup>25</sup>									
Четыреххлористый углерод	3,1	0,71	0,23	1,6	22,3	20,7	13	18	31
Толуол	3,4	5,5	1,62	1,6	17,8	16,8	13	6	19
Бензол	3,0	2,4	0,81	1,5	20,7	19,2	13	15	28
ТГФ	2,2	3,0	1,38	1,8	19,0	17,2	13	9	22
Хлорбензол	2,2	2,3	1,03	1,9	20,9	19,0	12	16	28
Хлороформ	1,4	6,6	4,71	2,6	17,2	14,6	11	5	16
Дихлорметан	2,2	8,0	3,62	1,2	18,7	17,5	15	11	26
Ацетон	2,4	6,5	2,71	1,3	17,8	16,5	14	7	21
Ацетонитрил	5,5	9,7	1,77	0,9	16,0	15,1	14	2	16
Уксусная кислота	2,0	17	8,7	2,2	18,7	16,5	12	12	24
Муравьиная кислота	3,0	—	—	1,7	—	—	12	—	—
(V) <sup>25</sup>									
Четыреххлористый углерод	2,3	—	—	0,2	—	—	18	—	—
Толуол	2,5	0,010	0,0042	0,5	22	21	17	7	24
Бензол	2,0	—	—	1,7	—	—	13	—	—
ТГФ	3,0	—	—	0,9	—	—	15	—	—
Хлорбензол	1,3	0,014	0,011	1,1	20	19	16	1	17
Хлороформ	0,36	—	—	1,1	—	—	19	—	—
Дихлорметан	1,1	—	—	0,1	—	—	20	—	—
Ацетон	3,8	—	—	0,6	—	—	16	—	—
Ацетонитрил	7,0	0,049	0,0070	0,4	15	15	15	-11	4
Уксусная кислота	2,2	—	—	1,7	—	—	13	—	—
Муравьиная кислота	3,0	—	—	2,0	—	—	11	—	—
(VII) <sup>90</sup>									
Четыреххлористый углерод	11	22	2,0	1,5	8,6	7,1	10	-22	-12
Толуол	4,0	12	3,0	1,7	13,0	11,3	19	-14	4
Бензол	7,2	17	2,3	1,0	12,0	11,0	13	-11	2
ТГФ	2,6	2,5	0,96	0,8	15,8	15,0	17	-2	15
Хлорбензол	6,7	10	1,5	0,8	12,6	11,8	13	-9	4

ТАБЛИЦА 8 (Продолжение)

Растворитель	$k_1 \cdot 10^{-8}$ , л/моль·с	$k_{-1}$ , с <sup>-1</sup>	$K \cdot 10^3$ , моль/л	$\Delta H_1^\ddagger$	$\Delta H_{-1}^\ddagger$	$\Delta H^\circ$	$-\Delta S_1^\ddagger$	$\Delta S_{-1}^\ddagger$	$\Delta S^\circ$
Хлороформ	2,5	27	11	2,0	14,9	14,7	19	0	19
Дихлорметан	5,6	26	4,7	1,2	16,7	15,5	14	6	20
Ацетон	0,97	0,87	1,0	3,2	21,0	17,8	11	14	25
Ацетонитрил	6,1	4,6	0,75	0,2	20,1	19,9	17	14	31
Уксусная кислота	1,5	3,5	2,3	1,6	15,6	14,0	11	2	13
Муравьиная кислота	0,60	—	—	3,0	—	—	21	—	—
(VIII) <sup>7,75</sup>									
Толуол	0,80	2,5	3,2	2,5	17,0	14,5	12	3	15
Бензол	0,50	3,5	7,1	2,5	17,5	15,0	13	5	18
Хлороформ	0,20	1,2	6,0	4,5	17,5	13,0	8	3	11
Ацетонитрил	1,7	4,0	2,4	1,0	15,0	14,0	16	-3	13
(XI) <sup>7,75</sup>									
Толуол	0,45	112	250	-1,0	16,5	17,5	25	9	34
Бензол	0,7	110	160	-0,5	17,0	17,5	23	10	33
(XXIV) <sup>7,75</sup>									
Бензол	3,1	0,85	0,28	1,5	22,0	20,5	14	19	33
Хлороформ	0,9	2,8	3,1	2,5	17,5	15,0	13	5	18
Ацетонитрил	4,7	6,1	1,3	0,5	17,5	17,0	17	6	23
Муравьиная кислота	2,7	3,0	1,1	2,0	20,0	18,0	12	9	23

Примечание: Величины  $\Delta H$  в ккал/моль,  $\Delta S$  в ккал/моль·град. Средние погрешности определения величин:  $k_1$  — 20%,  $k_{-1}$  — 30%,  $K$  — 30%,  $\Delta H$  —  $\pm 0,5$  ккал/моль,  $\Delta S$  —  $\pm 1$  ккал/моль·град;

См. также табл. 13.

ТАБЛИЦА 9

Значения констант скорости и равновесия для реакции (1), протекающей с участием радикала (IX) в различных растворителях при 20° С <sup>1, 27</sup>

Растворитель	$k_1$ , л/моль·с	$k_{-1}$ , с <sup>-1</sup>	$K$ , моль/л	Растворитель	$k_1$ , л/моль·с	$k_{-1}$ , с <sup>-1</sup>	$K$ , моль/л
гексан	5,4	1600	300	трет-бутанол	0,175	525	3 000
четырёххлористый углерод	1,75	1750	1 000	ацетонитрил	0,26	2900	11 000
толуол	0,7	2100	3 000	изопропанол	0,55	1650	3 000
бензол	0,65	2600	4 000	н-бутанол	0,62	2500	4 000
диоксан	0,19	3000	16 000	н-пропанол	0,81	3200	4 000
хлорбензол	0,11	2000	18 000	этанол	0,86	2600	3 000
хлороформ	0,050	1100	22 000	ДМФА	0,095	1400	15 000
пиридин	0,022	550	25 000				

Примечание. Средние погрешности определения величин:  $k_1$  — 10%,  $K$  — 20%,  $k_{-1}$  — 30% см. также табл. 1.

реакции (1) с участием фенокисильных радикалов в различных растворителях.

Реакция рекомбинации. Для фенилзамещенных фенокисильных радикалов наблюдаются V-образные зависимости величины  $k_1$  от эмпирического параметра  $E_T$ , характеризующего полярность растворителя (табл. 8, 9) <sup>1</sup>. Указанные зависимости сильнее выражены для радикалов, рекомбинация которых протекает в кинетической области (радикалы (VIII) и (IX)), чем для фенилзамещенных фенокисильных ради-

калов, рекомбинация которых лимитируется диффузией<sup>1,90</sup>. Этот факт находится в согласии с общим наблюдением, что растворитель оказывает более существенное влияние на медленные, нежели на быстрые реакции.

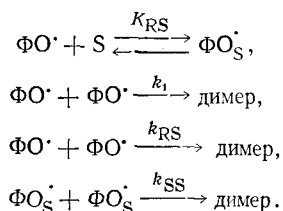
Фенилзамещенные феноксильные радикалы образуют с молекулами растворителей комплексы с переносом заряда. Полосы переноса заряда для растворов радикала (IX) в различных растворителях обнаружены в<sup>159</sup>. Сольватация радикалов приводит, как правило, к уменьшению коэффициента диффузии радикала и, возможно, к экранированию реакционного центра, что вызывает уменьшение  $k_1$ . Кроме того, рекомбинация радикалов сопровождается диссоциацией комплексов, что увеличивает значение  $\Delta H_1^\ddagger$ . Вследствие этого  $k_1$  уменьшается при увеличении  $E_T$  от 31 (гексан) до 40 (хлороформ). В хлороформе величина  $k_1$  минимальна; молекулы его образуют комплексы с феноксильными радикалами вследствие взаимодействия с атомом кислорода или  $\pi$ -электронами фенильных колец<sup>158</sup>.

Причины возрастания  $k_1$  в растворителях с  $E_T > 40$  представляются менее ясными. Диметилформамид, ацетонитрил и спирты характеризуются высокими значениями диэлектрической проницаемости и имеют неподеленную пару электронов; спирты способны образовывать водородную связь с феноксильными радикалами. Перераспределение зарядов на атомах феноксильных радикалов, происходящее в результате специфической сольватации радикала этими растворителями, способствует, по-видимому, быстрому достижению необходимой ориентации при рекомбинации радикалов в клетке<sup>1,158</sup>. Вследствие этого величины  $k_1$  должны расти. V-образный ход зависимости  $k_1$  от  $E_T$  для рекомбинации радикалов (VIII) и (IX), протекающей в кинетической области может быть объяснен следующим образом<sup>1,27,90</sup>. Рекомбинация радикалов сопровождается диссоциацией комплексов, что увеличивает значение  $\Delta H_1^\ddagger$ . Вместе с тем распад комплексов увеличивает степень беспорядка и тем самым энтропию активации  $\Delta S_1^\ddagger$ . Поскольку  $\Delta H_1^\ddagger$  и  $T\Delta S_1^\ddagger$  входят в величину  $\Delta G_1^\ddagger$  с противоположными знаками, то наблюдаемая зависимость может осуществляться в том случае, если при изменении растворителя доминирующее влияние на значение  $k_1$  будет оказывать сначала изменение  $\Delta H_1^\ddagger$ , а затем изменение  $\Delta S_1^\ddagger$ .

Полярные растворители могут также сольватировать молекулы димеров, вследствие чего рекомбинация радикалов не сопровождается диссоциацией комплексов<sup>90</sup>. Действительно, при рекомбинации радикалов (VIII) наблюдается увеличение  $\Delta H_1^\ddagger$  в ряду гексан < толуол (бензол) < < хлороформ (табл. 38), что связано с увеличением прочности комплекса радикала с растворителем. Одновременно наблюдается увеличение  $\Delta S_1^\ddagger$  (компенсационный эффект). Однако в полярном растворителе (ацетонитриле) наблюдаются низкие значения  $\Delta H_1^\ddagger$  и  $\Delta S_1^\ddagger$ . В этом случае помимо радикала сольватированы также молекулы димера, причем энергии сольватации радикала и димера близки<sup>90</sup>.

Изучено влияние состава бинарной смеси на величину  $k_1$  для фенилзамещенных феноксильных радикалов<sup>1,26,27</sup>. При этом брались бинарные смеси растворителей на разных ветвях V-образной зависимости  $k_1$  от  $E_T$ , а также бинарные смеси, одним из компонентов которых был хлороформ. Низкое значение  $k_1$  в хлороформе обусловлено специфической сольватацией данного радикала растворителем, а не свойствами среды как «континуума»<sup>1</sup>. Предполагалось, что в бинарных смесях гексан — хлороформ и четыреххлористый углерод — хлороформ гексан и четыреххлористый углерод не образуют комплексов с феноксильными радикалами.

ми ( $\Phi\text{O}^\bullet$ ), а хлороформ (S) образует сольватные комплексы ( $\Phi\text{O}_S^\bullet$ ) состава 1:1:



Были оценены кинетические параметры, при которых данная схема описывает наблюдаемую зависимость  $k_1$  от концентрации хлороформа в бинарной смеси<sup>1</sup>:

$$K_{\text{RS}} = 0,9 \pm 0,2 \text{ л/моль}, \quad k_{\text{RS}} = (1,2 \pm 0,5) \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$$

(радикал (IX) в смеси хлороформ — гексан)

$$K_{\text{RS}} = 0,45 \pm 0,10 \text{ л/моль}, \quad k_{\text{RS}} = (9,0 \pm 2,0) \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$$

(радикал (IX) в смеси хлороформ — четыреххлористый углерод);

$$K_{\text{RS}} = 0,18 \pm 0,05 \text{ л/моль}, \quad k_{\text{RS}} = (2,0 \pm 1,0) \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$$

(радикал (I) в смеси хлороформ — четыреххлористый углерод). Во всех случаях  $k_{\text{SS}} \ll k_{\text{RS}}$ <sup>1</sup>.

Данные представления оказались неприменимы к бинарным смесям, одним из компонентов которых были спирты. На зависимости  $k_1 \cdot \eta$  от состава таких бинарных смесей наблюдаются максимумы и минимумы<sup>1, 90</sup>. Это обусловлено тем, что данные смеси имеют сложную структуру, изменяющуюся в зависимости от соотношения компонентов. Растворы существенно отличаются от регулярных; может наблюдаться микро-расслаивание смеси. При разбавлении метанола четыреххлористым углеродом или хлороформом происходит увеличение доли димеров и тримеров спирта, которые образуют более прочные комплексы с радикалами<sup>1</sup>.

Скорость диффузионно-контролируемой рекомбинации радикалов отражает изменения в структуре раствора в зависимости от его состава. В этих смесях вязкость существенно отличается от макровязкости, изменения в величине  $k_1$  определяются поведением избыточных термодинамических функций. Таким образом, исследование скорости диффузионно-контролируемых реакций рекомбинации наряду со спин-обменом в бинарных смесях является методом количественного исследования такого рода явлений<sup>1</sup>.

Величина  $k_1$  для трет-бутил- и метокси-замещенных феноксильных радикалов слабо зависит от химической природы растворителя (табл. 8). Данные работы<sup>160</sup> позволяют сделать вывод, что и для о-метилфеноксильного радикала  $k_1$  слабо зависит от природы растворителя. Таким образом, специфическая сольватация оказывает существенное влияние на рекомбинацию только тех феноксильных радикалов, которые содержат арильные заместители.

В<sup>161</sup> обнаружено, что величина  $k_1$  для о-метилфеноксильного радикала уменьшается по мере увеличения ионной силы водного раствора; однако это вызвано, по-видимому, увеличением вязкости среды.

Реакция диссоциации димеров. Растворитель оказывает также существенное влияние на величину  $k_{-1}$ . Например,  $k_{-1}$  для радикала (I) с ростом полярности растворителя увеличивается более чем на порядок (табл. 8). Аналогичный эффект растворителя наблюдается

для радикала (XXIV) (табл. 8). Для димеров, имеющих строение «голова к хвосту» наблюдается уменьшение величины  $\Delta H_{-1}^{\ddagger}$  с ростом полярности растворителя (радикалы (I), (VIII), (IX), (XXIV), табл. 8, 9). При этом  $k_{-1}$  или увеличивается (радикалы (I), (XXIV)) или слабо зависит от растворителя (радикалы (VIII) и (IX)) вследствие компенсационного эффекта.

В<sup>29</sup> влияние растворителя на величину  $\Delta H_{-1}^{\ddagger}$  рассмотрено в зависимости от соотношения между величинами дипольных моментов переходного состояния ( $\mu^{\ddagger}$ ) и исходного димера ( $\mu_d$ ). 2,6-Дифенил-4R-фенокисильные радикалы образуют димеры, имеющие строение эфиров хинола («голова к хвосту»). Увеличение сольватирующей способности растворителя приводит к снижению величины  $\Delta H_{-1}^{\ddagger}$  для таких димеров, так как в данном случае  $\mu^{\ddagger} > \mu_d$ . При димеризации радикалов (VII) образуются димеры C—C («хвост к хвосту»). В этом случае  $\mu^{\ddagger} < \mu_d$ , и увеличение сольватирующей способности растворителя приводит к увеличению  $\Delta H_{-1}^{\ddagger}$  (табл. 8).

## 2. Ароматические С-центрированные радикалы

В работах<sup>162–164, 175</sup> калориметрическим методом определены величины  $K$  для трифенилметильного радикала (XL) и замещенных (XL) в различных растворителях, а также получены величины  $k_{-1}$  в опытах по присоединению кислорода или окиси азота к димеру (табл. 10). Полученные в<sup>162, 175</sup> значения  $k_{-1}$  для (XL) в 28 растворителях при 0°С изменялись от  $1,1 \cdot 10^{-3}$  до  $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

ТАБЛИЦА 10

Значения констант равновесия и энтальпий реакции (1), протекающей с участием радикала (XL) в различных растворителях при 20°С<sup>163</sup>\*

Растворитель	$10^4 \cdot K$ , моль/л	$\Delta H^{\circ}$ , ккал/моль	Растворитель	$10^4 \cdot K$ , моль/л	$\Delta H^{\circ}$ , ккал/моль
Пропионитрил	1,20	11,1	Этилендибромид	3,90	11,4
Этилбензоат	1,67	12,0	Бензол	4,10	11,3
Ацетофенон	1,70	11,5	Хлороформ**	6,90	10,5
Диоксан	2,50	11,6	Сероуглерод***	19,2	11,0
Бромбензол	3,70	11,5			

Примечания. \* См. также табл. 4; \*\*  $k_{-1} = 0,219 \text{ с}^{-1 \cdot 164}$ ;  $k_1 = 3,2 \cdot 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ ; \*\*\*  $k_{-1} = 0,252 \text{ с}^{-1 \cdot 164}$ ;  $k_1 = 1,3 \cdot 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ .

Погрешность определения  $K$  и  $k_{-1}$  равны ~5%,  $k_1$  ~10%,  $\Delta H^{\circ} \sim \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$ .

Как известно, для ряда реакций наблюдается соотношение типа Бренстеда  $\ln k = \alpha \ln K + \text{const}$ <sup>165</sup>. В работе<sup>165</sup> показано, что для диссоциации димера (XL) в различных растворителях данное соотношение удовлетворительно выполняется; при этом  $\alpha = 0,2$ . По мнению автора, переходное состояние в реакции распада более похоже на димер, чем на радикалы. Исходный димер и переходное состояние не имеют возможности по стерическим причинам взаимодействовать с растворителем<sup>165</sup>.

Исследовано влияние растворителя на кинетику реакции (1) с участием 2-арилиндандион-1,3-ильных радикалов структуры (XII) и (XVI)<sup>166</sup>. Величины  $k_1$  для радикала (XII) незначительно отличаются во всех исследовавшихся растворителях (табл. 11).

ТАБЛИЦА 11

Кинетические и термодинамические параметры реакции (1), протекающей с участием радикалов (XII) в различных растворителях при 20° С<sup>166</sup>

Растворитель	$10^7 k_1$ , л/моль·с	$10^2 k_{-1}$ , с <sup>-1</sup>	$10^{10} K$ , моль/л	$\Delta H_1^\ddagger$	$\Delta H_{-1}$	$\Delta H^0$	$-\Delta S_1^\ddagger$	$\Delta S_{-1}^\ddagger$	$\Delta S^0$
Толуол	10,5	2	$1,9 \cdot 10^{-1}$	3,5	24,2	20,7	3,9	16,2	20,1
Хлороформ	8	7	$9,4 \cdot 10^{-1}$	2,6	21,9	19,3	7,5	10,9	18,4
Уксусная кислота	3,75	11,5	3,1	2,3	21,0	18,7	9,7	9,0	19,1
Тетрахлорэтан	3,6	16	4,5	2,0	19,9	17,9	10,2	6,7	17,1
ДМФА	7,5	45	6,0	1,0	18,0	17,0	12,6	2,0	14,7

Примечание.  $\Delta H$  — ккал/моль,  $\Delta S$  — кал/моль·град. Погрешность определения  $k_1$  — 10%,  $K$  — 20%,  $k_{-1}$  — 30%,  $\Delta H$  —  $\pm 0,5$  ккал/моль,  $\Delta S$  —  $\pm 2$  кал/моль·град; см. также табл. 2.

Найденная в<sup>166</sup> линейная зависимость между  $\Delta H_1^\ddagger$  и  $\Delta S_1^\ddagger$  является, по-видимому, следствием чисто случайных ошибок эксперимента. Вообще говоря, интервал изменения  $\Delta H_1^\ddagger$  для реакции (1) весьма незначителен по сравнению с погрешностями определения этой величины; вследствие этого трудно доказать существование изокинетической зависимости для реакции (1). Для радикала (XVI), содержащего фенильные заместители, обнаружена V-образная зависимость величины  $k_1$  от параметра  $E_T$ <sup>166</sup>, как и для фенилзамещенных фенокисильных радикалов<sup>4, 25</sup>.

Величина  $K$  для радикала (XLV) при 30° С увеличивается в 430 раз при переходе от бензола к изопропанолу (табл. 4)<sup>110</sup>. Это вызвано специфической сольватацией радикала в изопропаноле с образованием водородных связей. Теплота сольватации димера бензпинакола в бензоле и изопропанолу примерно одинакова. По оценкам, реакция сольватации данного радикала в изопропанолу на 3—7 ккал/моль более экзотермична, чем в бензоле<sup>110</sup>. Величина  $\Delta(\Delta S)$  сольватации при переходе от бензола к толуолу составляет 10,8 кал/моль·град. Такие значения наблюдаются обычно при образовании водородной связи с кислородсодержащими акцепторами<sup>110</sup>.

### 3. Другие радикалы

Термодинамические параметры  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  для димеризации нитроксидов (LXIV) и (LXVI) (табл. 5) зависят от растворителя. В изопентане, который служит плохим растворителем для нитроксидов и их димеров, термодинамические параметры для этих двух радикалов близки (табл. 5). Радикалы являются более полярными соединениями, чем димеры, и при переходе от изопентана к полярным растворителям, таким как  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , величины  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  уменьшаются<sup>122, 123</sup> (табл. 5).

Растворитель может сольватировать радикалы и димеры в разной степени вследствие различия в стерических затруднениях вокруг активного центра в радикале и димере. В парамагнитных димерах ароматических кетиллов натрия два иона натрия окружены двумя большими кетильными анионами, и поэтому сольватация затруднена<sup>144</sup>. В мономере больше пространства для молекул растворителя и радикальная пара сольватирована в большей степени, чем димер. Различие в степени упорядочения растворителя в мономере и димере проявляется в отрицательных величинах  $\Delta S^0$  ( $-29 \div -37$  кал/моль·град)<sup>144</sup>.

В работе<sup>128</sup> определены термодинамические параметры равновесия (1) с участием анион-радикала тетрацианхинодиметана (LXXX) в водно-этанольном растворе. Установлено, что  $\Delta G^0$  уменьшается с увеличением содержания этанола, тогда как  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  проходят через максимум. Такие зависимости объяснены на основе предложенной модели

сольватации: молекулы воды сильнее притягиваются к димеру анион-радикала, чем молекулы этанола. Противоионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  не оказывают заметного влияния на равновесие димер—мономер и, по-видимому, не присутствуют вблизи анионов.

\* \* \*

Таким образом, обратимая рекомбинация радикалов в растворе с образованием димеров является достаточно общим явлением, присущим органическим радикалам различных классов, таким как арилметильные, феноксильные, алкилперекисные, иминоксильные, нитроксильные, диариламинильные и ряду других радикалов. Многие радикалы, присутствующие в растворе в заметной концентрации, не являются стабильными мономерами, а находятся в динамическом равновесии с соответствующими диамагнитными димерами. Растворы таких радикалов обычно окрашены и дают сигнал ЭПР. Растворы не подчиняются закону Ламберта — Бера — Бугера. Нагревание или облучение растворов приводит к увеличению концентрации радикалов.

При исследовании магнитной восприимчивости растворов органических свободных радикалов часто наблюдается отклонение от закона Кюри, вызванное существованием равновесия между парамагнитными мономерами и диамагнитными димерами.

Наряду с реакцией обратимой рекомбинации в растворе могут протекать необратимые реакции диспропорционирования радикалов или распада димеров. При этом уменьшение стационарной концентрации радикалов часто подчиняется кинетическому закону первого порядка. Обратимо распадающиеся димеры находят практическое применение как фото- и термохромные соединения<sup>171</sup>, а также в качестве эффективных ингибиторов<sup>113</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I. V. Khudyakov, P. P. Levin, V. A. Kuzmin, C. R. H. I. de Jonge, *Int. J. Chem. Kinetics*, **11**, 357 (1979).
2. V. A. Kuzmin, I. V. Khudyakov, P. P. Levin, A. S. Tatikolov, N. M. Emanuel, *Proc. II Conf. on Degradation and Stabilization of Polymers*, Arnhem, 1976, p. 123.
3. И. В. Худяков, П. П. Левин, В. А. Кузьмин, К. де Йонге, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1977, 1303.
4. V. A. Kuzmin, I. V. Khudyakov, P. P. Levin, N. M. Emanuel, C. R. H. I. de Jonge, H. J. Hageman, M. E. F. Biemond, F. P. B. van der Maeden, W. J. Mijs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1979, 1540.
5. I. V. Khudyakov, A. I. Yasmenko, V. A. Kuzmin, *Int. J. Chem. Kinetics*, **11**, 621 (1979).
6. И. В. Худяков, А. И. Ясенко, А. П. Хардин, А. И. Прокофьев, В. А. Кузьмин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1978, 1499.
7. И. В. Худяков, К. де Йонге, П. П. Левин, В. А. Кузьмин, *Там же*, 1978, 1492.
8. D. J. Williams, R. Kreilick, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3408 (1967).
9. D. J. Williams, R. Kreilick, *Там же*, **90**, 2775 (1968).
10. J. L. Brokenshire, J. R. Roberts, K. U. Ingold, *Там же*, **94**, 7040 (1972).
11. Д. Нонхубел, Дж. Уолтон, *Химия свободных радикалов*, «Мир», М., 1977.
12. А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*, «Наука», Новосибирск, 1978.
13. H. J. V. Tyrrell, *Diffusion and Heat Flow in Liquids*, Butterworth, London, 1961, ch. 6.
14. P. P. Levin, I. V. Khudyakov, V. A. Kuzmin, *Int. J. Chem. Kinetics*, **12**, 147 (1980).
15. R. M. Noyes, *Progress in Reaction Kinetics*, v. 1, Pergamon Press, London, 1961, p. 129.
16. А. И. Бурштейн, И. В. Худяков, П. П. Левин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1980, 261.
17. A. I. Burshtein, B. I. Yakobson, *Chem. Phys.*, **28**, 415 (1978).
18. К. М. Салихов, *Теор. и эксперим. химия*, **13**, 731 (1977).
19. K. Sölc, W. H. Stockmayer, *Int. J. Chem. Kinetics*, **5**, 733 (1973).

20. K. S. Schmitz, J. M. Schurr, J. Phys. Chem., 76, 534 (1972).
21. J. M. Schurr, K. S. Schmitz, Там же, 80, 1934 (1976).
22. J. M. Schurr, Biophys. J., 10, 700 (1970).
23. O. G. Berg, Chem. Phys., 31, 47 (1978).
24. S. F. Burlatsky, P. P. Levin, I. V. Khudyakov, V. A. Kuzmin, A. A. Ovchinnikov, Chem. Phys. Letters, 66, 565 (1979).
25. П. П. Левин, И. В. Худяков, В. А. Кузьмин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, 255.
26. И. В. Худяков, Т. А. Кокрашвили, П. П. Левин, В. А. Кузьмин, Там же, 1977, 2364.
27. П. П. Левин, И. В. Худяков, И. А. Хардина, Л. Н. Рыгалов, Там же, 1977, 2605.
28. L. R. Mahoney, M. A. DaRooge, J. Am. Chem. Soc., 97, 4722 (1975).
29. И. В. Худяков, А. И. Ясменко, В. А. Кузьмин, П. П. Левин, А. П. Хардин, Нефтехимия, 18, 716 (1978).
30. E. R. Altwicker, Chem. Rev., 67, 475 (1967).
31. И. В. Худяков, В. А. Кузьмин, Успехи химии, 44, 1748 (1975).
32. R. Samson, J. M. Deutsch, J. Chem. Phys., 68, 285 (1978).
33. В. Д. Походенко, Феноксильные радикалы, «Наукова думка», Киев, 1969.
34. F. S. Sarvarov, K. M. Salikhov, React. Kinet. Catal. Lett., 4, 33 (1976).
35. A. Z. Rieker, Z. Naturforsch., 21b, 647 (1966).
36. T. Matsura, A. Nishinaga, H. J. Cahnman, J. Org. Chem., 27, 3620 (1962).
37. E. Müller, A. Rieker, R. Mayer, K. Scheffler, Ann., 645, 36 (1961).
38. E. Müller, H. B. Stegmann, K. Scheffler, Ann., 645, 79 (1961).
39. K. Scheffler, Z. Electrochem., 65, 439 (1961).
40. K. Scheffler, H. B. Stegmann, Там же, 67, 864 (1963).
41. H. B. Stegmann, K. Scheffler, E. Müller, Ann., 677, 59 (1964).
42. E. Müller, H. B. Stegmann, K. Scheffler, Там же, 657, 5 (1962).
43. И. В. Худяков, П. П. Левин, К. де Йонге, К.-М. Бэкман, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1655.
44. K. Dimroth, Angew. Chem., 72, 714 (1960).
45. K. Dimroth, F. Kalk, G. Neubauer, Chem. Ber., 90, 2058 (1957).
46. K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell, K. Schlömer, Ann., 624, 51 (1959).
47. K. Dimroth, G. Neubauer, Angew. Chem., 69, 65 (1957).
48. E. Müller, A. Rieker, W. Beckert, Z. Naturforsch., 17b, 367 (1962).
49. R. Read, J. Am. Chem. Soc., 80, 219 (1958).
50. A. Rieker, N. Zeller, K. Schurr, E. Müller, Ann., 697, 1 (1966).
51. E. Müller, K. Schurr, K. Scheffler, Там же, 627, 132 (1959).
52. А. И. Буриштейн, Успехи химии, 47, 212 (1978).
53. D. Griller, L. R. C. Barclay, K. U. Ingold, Amer. Chem. Soc., 97, 6151 (1975).
54. E. Müller, A. Schick, K. Scheffler, Chem. Ber., 92, 474 (1959).
55. K. Scheffler, Z. Anal. Chem., 181, 456 (1960).
56. E. Müller, A. Schick, R. Mayer, K. Scheffler, Chem. Ber., 93, 2649 (1960).
57. E. Müller, H. Eggensperger, B. Teissier, K. Scheffler, Z. Naturforsch., 18b, 984 (1963).
58. E. Müller, H. Eggensperger, B. Teissier, K. Scheffler, Там же, 19b, 1079 (1964).
59. E. Müller, K. Ley, G. Schlechter, Chem. Ber., 90, 1530 (1957).
60. H. D. Becker, J. Org. Chem., 29, 3068 (1964).
61. H. I. Cahnmann, T. Matsura, J. Am. Chem. Soc., 82, 2050 (1960).
62. T. Matsura, A. Nishinaga, J. Org. Chem., 27, 3072 (1962).
63. E. Müller, K. Ley, G. Schlechter, Angew. Chem., 69, 204 (1957).
64. А. И. Буриштейн, Б. И. Якобсон, Химия высок. энергий, 14, 291 (1980).
65. E. Müller, A. Rieker, A. Schick, Ann., 673, 40 (1964).
66. А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, О. Р. Суханова, Ю. Г. Мамедова, Ж. физ. химии, 37, 113 (1963).
67. M. A. DaRooge, L. R. Mahoney, J. Org. Chem., 32, 1 (1967).
68. L. R. Mahoney, F. C. Ferris, M. A. DaRooge, J. Am. Chem. Soc., 91, 3883 (1969).
69. L. R. Mahoney, Там же, 89, 1895 (1967).
70. L. R. Mahoney, M. A. DaRooge, Там же, 89, 5619 (1967).
71. L. R. Mahoney, M. A. DaRooge, Там же, 92, 890 (1970).
72. А. И. Прокофьев, Н. А. Малышева, Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 511.
73. S. A. Weiner, L. R. Mahoney, J. Am. Chem. Soc., 94, 5029 (1972).
74. R. D. Parnell, K. E. Russell, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 161.
75. I. V. Khudyakov, C. R. H. I. de Jonge, P. P. Levin, V. A. Kuzmin, Proc. III Conf. on Degradation and Stabilization of Polymers, Moscow, 1977, p. 104.
76. А. И. Бродский, В. Д. Походенко, В. А. Хижный, Н. Н. Калибачук, ДАН СССР, 169, 339 (1966).
77. В. А. Хижный, И. А. Спирина, Я. А. Гурвич, Е. Л. Стыский, И. Н. Городецкая, В. Д. Походенко, Ж. общ. химии, 11, 2079 (1975).
78. В. А. Хижный, И. А. Спирина, Я. А. Гурвич, О. Ф. Старикова, И. Д. Плетнева, И. Н. Городецкая, В. Д. Походенко, Там же, 11, 2074 (1975).

79. Б. Л. Туманский, С. П. Солодовников, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1309.
80. И. В. Худяков, С. Ф. Бурлацкий, Б. Л. Туманский, В. А. Кузьмин, Там же, 1978, 2153.
81. L. R. Mahoney, S. A. Weiner, J. Am. Chem. Soc., 94, 585 (1972).
82. L. R. Mahoney, S. A. Weiner, Там же, 94, 1412 (1972).
83. A. J. Colussi, F. Zabel, S. W. Benson, Int. J. Chem. Kinetics, 9, 161 (1977).
84. H. D. Becker, J. Org. Chem., 30, 982 (1965).
85. K. Dimroth, A. Berndt, Angew. Chem., 76, 434 (1964).
86. K. Dimroth, Chem. Ber, 101, 2519 (1968).
87. C. R. H. I. de Jonge, H. J. Hageman, W. G. B. Huysmans, W. J. Mijs, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1276.
88. E. Müller, H. Eggensperger, K. Scheffler, Ann., 658, 103 (1962).
89. C. R. H. I. de Jonge, H. M. van Dort, W. G. B. Huysmans, R. W. M. van Berkel, M. A. P. J. Heemskerk, W. J. Mijs, Proc. I Conf. on Degradation and Stabilization of Polymers, Moscow, 1975, p. 17.
90. П. П. Левин, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1979.
91. A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, Acad. Press, London, 1968.
92. В. Д. Шолле, Э. Г. Розанцев, Успехи химии, 12, 2176 (1973).
93. М. Дьюар, Р. Дюерти, Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии, «Мир», М., 1977, с. 183, 213.
94. Д. В. Иоффе, Л. С. Эфрос, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 9, 1165 (1972).
95. H. Lankamp, W. Th. Nauta, C. MacLean, Tetrahedron Letters, 1968, 249.
96. Ф. С. Дьячковский, Н. Н. Бубнов, А. Е. Шилов, ДАН СССР, 122, 629 (1958).
97. K. H. Fleurke, W. Th. Nauta, Rec. trav. chim., 85, 86 (1966).
98. M. Gomberg, Ber., 33, 3150 (1900).
99. K. U. Ingold, Accounts Chem. Res., 2, 1 (1969).
100. P. S. Nangia, S. W. Benson, Int. J. Chem. Kinetics, 12, 29, 43 (1980).
101. В. А. Родионов, Э. Г. Розанцев, Долгоживущие радикалы, «Наука», М., 1972.
102. C. S. Marvel, M. B. Mueller, C. M. Himeli, J. F. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., 61, 2771 (1939).
103. C. S. Marvel, J. Whitson, H. W. Johnston, Там же, 66, 415 (1944).
104. W. Theclacker, M. Eward, Ann., 594, 214 (1955).
105. W. Theclacker, F. Koch, Angew. Chem. Int. Ed., 5, 246 (1966).
106. K. H. Fleurke, W. Th. Nauta, Rec. trav. chim., 84, 1059 (1965).
107. H. A. P. de Jongh, C. R. H. I. de Jonge, H. J. M. Sinnge, W. J. de Klein, W. G. B. Huysmans, W. J. Mijs, J. Org. Chem., 37, 1960 (1972).
108. S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, Wiley, N. Y.—London, 1976, ch. 3.
109. K. U. Ingold, Free Radicals, v. 1, ed. J. K. Kochi, Wiley, 1973, p. 37.
110. S. A. Weiner, J. Am. Chem. Soc., 93, 6978 (1971).
111. K. Watanabe, J. Yamauchi, H. Ohya-Nishiguchi, Y. Deguchi, Bull. Chem. Soc., Japan, 47, 274 (1974).
112. K.-H. Eichin, K. J. McCullough, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, Angew. Chem. Int. Ed. 17, 934 (1978).
113. Л. М. Писаренко, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1975.
114. И. Т. Полуэктов, В. В. Мусеев, И. Ф. Гайнуллин, А. И. Ясменко, Ж. орг. химии, 11, 1300 (1975).
115. P. D. Bartlett, G. Guaraldi, J. Am. Chem. Soc., 89, 4799 (1967).
116. J. A. Howard, Adv. Free-Radical Chem., 4, 49 (1972).
117. K. Adamic, J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 47, 3803 (1969).
118. J. E. Bennett, D. M. Brown, B. Mile, Trans. Faraday Soc., 66, 397 (1970).
119. G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., 79, 3871 (1957).
120. T. Eriksen, A. Henglein, K. Stockhausen, J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 1973, 337.
121. G. B. Watts, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc., 94, 2528 (1972).
122. G. D. Mendenhall, K. U. Ingold, Там же, 95, 6390 (1973).
123. D. F. Bowman, T. Gillan, K. U. Ingold, Там же, 93, 6555 (1971).
124. W. D. Blackley, R. R. Reinhard, Там же, 87, 802 (1965).
125. R. Ramasseul, A. Rassat, G. Rio, M.-J. Scholl, Bull. soc. chim. France, 1971, 215.
126. K. Adamic, D. F. Bowman, T. Gillan, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc., 93, 902 (1971).
127. L. Lunazzi, G. Placucci, N. Ronchi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, 1132.
128. T. Sakata, A. Nakane, A. Tsubomura, Bull. Chem. Soc., Japan, 48, 3391 (1975).
129. A. G. Evans, J. C. Evans, M. W. Backer, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, 1310.
130. R. H. Boyd, W. D. Phillips, J. Chem. Phys., 43, 2927 (1965).
131. K. Uemura, S. Nakayama, Y. Seo, K. Suzuki, Y. Ooshika, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1348 (1966).
132. N. Sakai, I. Shirotani, S. Minomura, Там же, 44, 675 (1971).
133. T. Yamazaki, K. Kimura, Там же, 44, 298 (1971).

134. K. Kimura, H. Yamada, H. Tsubomura, J. Chem. Phys., 48, 440 (1968).
135. L. Michaelis, M. P. Schubert, Chem. Rev., 22, 437 (1938).
136. B. J. McClelland, Там же, 64, 301 (1964).
137. T. L. Staples, M. Swarz, J. Am. Chem. Soc., 92, 5022 (1970).
138. J. H. Furhop, P. Wassar, D. Reisner, D. Mauzerall, Там же, 94, 7996 (1972).
139. A. G. Evans, J. C. Evans, M. W. Baker, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, 1787.
140. A. G. Evans, J. C. Evans, M. W. Baker, J. Am. Chem. Soc., 99, 5882 (1977).
141. M. Itoh, S. Nagakura, Там же, 89, 3959 (1967).
142. E. M. Kosower, J. L. Cotter, Там же, 86, 5524 (1964).
143. M. J. Blandmer, M. F. Fox, M. C. R. Symons, G. S. P. Verma, Chem. Commun., 1966, 844.
144. N. Hirota, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., 86, 2538 (1964).
145. A. Yamagishi, Y. Iida, M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3482 (1972).
146. K. H. Hausser, J. N. Murrell, J. Chem. Phys., 27, 500 (1957).
147. A. Yamagishi, F. Watanabe, T. Masui, Chem. Commun., 1977, 273.
148. П. П. Левин, Н. В. Худяков, В. А. Кузьмин, ДАН СССР, 246, 144 (1979).
149. E. M. Kosower, A. Teurstein, A. J. Swallow, J. Am. Chem. Soc., 95, 6127 (1973).
150. D. Forrest, K. U. Ingold, Там же, 100, 3868 (1978).
151. M. Itoh, E. M. Kosower, Там же, 90, 1843 (1968).
152. J. C. Scaiano, K. U. Ingold, Там же, 99, 2079 (1977).
153. B. Maillard, K. U. Ingold, Там же, 98, 520 (1976).
154. S. F. Nelson, R. T. Landis, Там же, 95, 8707 (1973).
155. F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger, H. O. Smith, Chem. Ber., 105, 2604 (1972).
156. В. Б. Панов, М. В. Нехорошев, О. Ю. Охлобыстин, ДАН СССР, 243, 372 (1978).
157. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», М., 1973.
158. Н. В. Худяков, К. де Йонге, П. П. Левин, В. А. Кузьмин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 444.
159. М. Л. Хидекель, Г. А. Разуваев, Е. Н. Новикова, Л. А. Смирнова, А. П. Хрущ, Там же, 1964, 1530.
160. В. А. Кузьмин, Н. В. Худяков, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 206, 1154 (1972).
161. Н. В. Худяков, В. А. Кузьмин, Химия высок. энергий, 8, 171 (1974).
162. K. Ziegler, P. Orth, K. Weber, Ann., 504, 131 (1933).
163. K. Ziegler, L. Ewald, Там же, 473, 163 (1929).
164. K. Ziegler, Там же, 504, 130 (1933).
165. J. E. Leffler, Science, 117, 340 (1953).
166. А. И. Ясменко, Н. В. Худяков, В. А. Кузьмин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, 529.
167. D. Pilo Veloso, A. Rassat, J. Chem. Research (S), 1979, 106, 186.
168. F. A. Neugebauer, Organic N-Centered Radicals and Nitroxide Radicals, Springer Verlag, 1979.
169. Э. Г. Розанцев, В. Д. Шолле, Органическая химия свободных радикалов, «Химия», М., 1979.
170. F. P. A. Zweegers, C. A. G. O. Varma, J. Phys. Chem., 83, 1821 (1979).
171. G. Eigenmann, Photochromism. Techniques of Chemistry. v. 3, ed. G. H. Brown, Wiley, 1971, p. 433.
172. И. Т. Полуэктов, В. В. Мусеев, И. Ф. Гайнулин, ДАН СССР, 218, 123 (1974).
173. M. Mohammad, A. Y. Khan, M. Iqbal, R. Iqbal, M. Razzaq, J. Am. Chem. Soc., 100, 7658 (1978).
174. Э. Косовер, Свободные радикалы в биологии, т. 2, ред. У. Прайор, ред. перевода Н. М. Эмануэль, «Мир», М., 1979, стр. 7.
175. K. Ziegler, A. Seib, K. Knoevenagel, P. Herte, F. Andreas, Ann., 551, 150 (1942).
176. М. Р. Скурко, В. А. Хижный, В. Д. Походенко, С. С. Злотский, П. С. Белов, Д. Л. Рахманкулов, У. Б. Имашев, Р. А. Караханов, ДАН СССР, 248, 376 (1979).
177. A. B. Jaffe, R. W. Kreilick, Chem. Phys. Letters, 32, 572 (1975).
178. W. C. Danen, F. A. Neugebauer, Angew. Chem. Int. Ed., 14, 783 (1975).
179. F. A. Neugebauer, P. H. H. Fischer, Chem. Ber., 98, 844 (1965).
180. S. F. Nelson, Free Radicals, v. 2, ed. J. K. Kochi, Wiley, 1973, p. 527.
181. F. R. Hewgill, G. B. Howie, Austral. J. Chem., 31, 1061 (1978).