

УДК 541.515

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

М. Я. Мельников, Н. В. Фок

Рассмотрены фотохимические реакции свободных радикалов разных классов в твердой фазе (замороженные низкомолекулярные органические соединения, полимеры). Приведены данные, характеризующие спектры поглощения радикалов.

Рассмотрена роль свободных радикалов в процессах разрушения веществ под действием света.

Библиография — 299 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

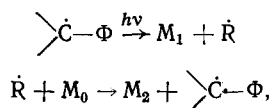
I. Введение	252
II. Фотохимические реакции алкильных радикалов	253
III. Фотохимические реакции алкоксильных и перекисных радикалов	259
IV. Фотохимические реакции ацильных радикалов	264
V. Фотохимические реакции радикалов спиртов и простых эфиров	266
VI. Фотохимические реакции радикалов сложных эфиров, альдегидов, кетонов, кислот, ангидридов кислот	272
VII. Заключение	276

I. ВВЕДЕНИЕ

Фотохимические реакции свободных радикалов многообразны, и в большом числе публикаций приводятся экспериментальные подтверждения протекания этих реакций. Однако их механизм во многих случаях до настоящего времени не установлен.

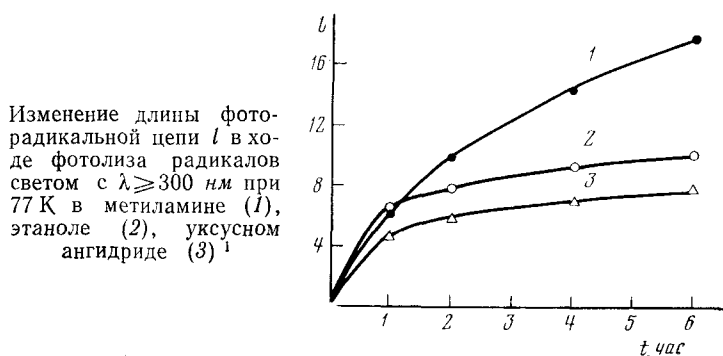
Исследование общих закономерностей протекания фотохимических реакций свободных радикалов важно для установления связи между природой возбужденного состояния и направлением химической реакции, а также в связи с той ролью, которую эти процессы играют в разрушении веществ под действием света.

Спектры поглощения свободных радикалов, образующихся при фотоллизе и радиоллизе в твердой фазе в относительно высоких концентрациях, характеризуются длинноволновым сдвигом по сравнению со спектрами исходных соединений и достаточно высокими значениями коэффициентов экстинкции. При действии света из радикалов образуются более активные частицы, нестабильные при этих условиях и регенерирующие исходные радикалы в реакциях с молекулами среды. В результате в системе возникают фоторадикальные цепные процессы, приводящие к заметному разрушению среды



где Φ — функциональная группа, M_0 — молекула среды, M_1 , M_2 — продукты реакции. На рисунке приведены экспериментальные зависимости,

характеризующие развитие фоторадикальных цепей в метиламине, этаноле, уксусном ангидриде. Средняя длина фоторадикальной цепи $l = [M_1]/[M_2] \times [\dot{C}-\Phi]_0 = [M_2]/[M_1] \times [\dot{C}-\Phi]_0$ в исследованных системах не превышает 20, причем основным фактором, ограничивающим эту величину, являются процессы рекомбинации радикалов.



Для установления механизма фотохимических реакций изучают природу и кинетику образования свободных радикалов в твердой фазе с помощью методов УФ- и ИК-спектроскопии и др., а также природу стабильных продуктов реакций — с помощью газо-жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии и т. д.

В последнее время в литературе появились обзоры, в которых рассматриваются оптические свойства свободных радикалов², собраны сведения о фотохимических реакциях с их участием³⁻⁵, сделаны попытки обобщения и установления некоторых общих закономерностей этих процессов^{6,7}.

В данном обзоре мы ограничились рассмотрением фотохимических реакций некоторых свободных радикалов и их роли в процессах фотолиза в твердой фазе.

II. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Данные, полученные методом ЭПР, показывают, что неспаренный электрон в алкильных радикалах находится на p_z -орбитали атома углерода. Алкильные радикалы в электронно-возбужденных состояниях возникают в результате перехода неспаренного электрона с p_z -орбитали на σ -разрыхляющую орбиталь и со связывающей σ -орбитали на несвязывающую ($\sigma \rightarrow \pi^*$ -переход). Эти переходы запрещены по симметрии, но тем не менее анализ литературных данных показывает, что алкильные радикалы поглощают свет с длиной волны $\lambda \leq 300$ нм и обладают при этом достаточно большими значениями коэффициентов экстинкции. Переходу $\pi \rightarrow \sigma^*$ соответствует коротковолновое поглощение. Поглощение, связанное с переходом $\sigma \rightarrow \pi^*$, экспериментально наблюдать не удалось. Из анализа колебательной структуры спектров поглощения метильных радикалов в газовой фазе следует, что при переходе в электронно-возбужденное состояние⁸ геометрия метильного радикала не претерпевает существенных изменений.

В табл. 1 приведены имеющиеся в литературе данные о спектрах поглощения алкильных радикалов.


Возбужденные алкильные радикалы могут вступать в реакции различных типов: изомеризации, замещения, диссоциации. Рассмотрим ряд

ТАБЛИЦА 1

Спектры поглощения алкильных радикалов

Радикал	λ_{max}	$\varepsilon_{\lambda_{\text{max}}} \cdot 10^{-3},$ $M^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Условия получения*	Ссылки
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	216	—	и. ф. $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	9,10
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	216	—	ф. $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, 1180 К	11
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	215,8	—	п. $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$	12
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	216,4	—	п. CH_4	13
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	—	$\varepsilon_{210} = 0,85$	и. р. CH_4 в H_2O	14
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	217	$\varepsilon G^{**} = 14$	и. р. протонный CH_4	15
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	216	—	и. ф. бутена-1; 1,5-гексадиена, 298 К	16
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	215,8; 216,4	—	и. ф. ацетальдазина	17
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	216	$1,01 \pm 0,07$	и. ф. ацетона, 298 К	18
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	213 ± 2	1,6	и. р. CH_4 в H_2O , 298 К	19
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	216,5	—	ф. изометана	20
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	216	—	и. ф. CH_3Hal , алкилнитратов	21
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	216	1,6	и. ф. азометана в H_2O	22
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	216,4	—	и. ф. азометана	23
$\dot{\text{C}}\text{D}_3$	214	—	и. ф. CD_3I	24
$\dot{\text{C}}\text{D}_3$	214—215	—	ф. $(\text{CD}_3)_2\text{N}_2$	25
$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$	227	$\varepsilon G = 22$	и. р. протонный C_2H_6	15
$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$	200	$\varepsilon_{210} = 0,74$	и. р. C_2H_6 в H_2O	19
$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$	248	$0,75 \pm 0,18$	ф. азозтана	20
$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$	222—224,2	—	п. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, C_2H_6	26
$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$	206 ± 1	—	ф. $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$; $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	27
$n\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$	225	$\varepsilon G = 23$	и. р. протонный C_3H_8	15
<i>изо</i> - $\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$	260	—	р. $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ в 3-МП, 77 К	28
<i>изо</i> - $\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$	233	$2,34 \pm 0,6$	ф. азиоизопропана	20
$n\text{-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$	232	$\varepsilon G = 19$	и. р. протонный C_4H_{10}	15
<i>трет</i> - $\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$	229	3,1	ф. 2,2-азиоизобутана	29
<i>трет</i> - $\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$	229	4,8	ф. 2,2-азиоизобутана	20
<i>трет</i> - $\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$	230	$\varepsilon_{254} = 0,8 \pm 0,3$	р. $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ в 3-МП, 77 К	30
$n\text{-}\dot{\text{C}}_5\text{H}_{11}$	234	1,7	и. р. C_5H_{12} , 297 К	31
$n\text{-}\dot{\text{C}}_5\text{H}_{11}$	234	1,1	и. р. C_5H_{12} в H_2O , 297 К	31
$n\text{-}\dot{\text{C}}_5\text{H}_{11}$	245	$\varepsilon G = 22$	и. р. протонный C_5H_{12}	15
$n\text{-}\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$	240	$2,1 \pm 0,4$	и. р. C_6H_{14} , 293 К	32
$\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$	230	$1,0 \pm 0,3$	р. 2,3-диметилбутана, 77 К	30
$\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$	218	—	р. 2-метилпентана в адамантане, 298 К	33
$\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$	250	—	р. 3-МП, 77 К	34
$\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$	240	$1,8 \pm 0,6$	р. 3-МП, 77 К	35,36
$\dot{\text{C}}_7\text{H}_{15}$	240	$1,6 \pm 0,6$	р. 3-этилпентана, 77 К	36
$\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$	245	$1,4 \pm 0,5$	р. 3-метилгептана, 77 К	36
$\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$	245	$1,4 \pm 0,5$	р. 4-метилгептана, 77 К	36
<i>цикло</i> - $\dot{\text{C}}_5\text{H}_9$	—	$\varepsilon_{250} = 0,43$	и. р. циклопентана в H_2O , 293 К	37
<i>цикло</i> - $\dot{\text{C}}_5\text{H}_9$	—	$\varepsilon_{215} = 1$	и. р. циклопентана в H_2O , 293 К	38
<i>цикло</i> - $\dot{\text{C}}_5\text{H}_9$	235	$\varepsilon_{248} = 0,48$	и. р. циклопентана, 77 К	39
<i>цикло</i> - $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$	235	$1,4 \pm 0,3$	и. р. циклогексана, 293 К	32
<i>цикло</i> - $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$	255	0,34	и. р. циклогексана, 293 К	40
<i>цикло</i> - $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$	240	1,5	и. р. циклогексана, 293 К	41
<i>цикло</i> - $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$	240	$\varepsilon_{250} = 0,92$	и. р. циклогексана в H_2O	38
<i>цикло</i> - $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$	210, 245	—	и. р. протонный циклогексана	15

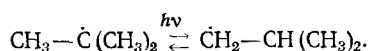
ТАБЛИЦА 1 (Продолжение)

Радикал	λ_{\max}	$\varepsilon_{\lambda_{\max}} \cdot 10^{-3},$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	Условия получения *	Ссылки
 $\sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim$	245	$1,4 \pm 0,2$	и. р. метилциклогексана, 293 К	42
$\sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim$	250	1,5	р. полиэтилена, 103 К	43
$\sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim$	245	$1,8 \pm 0,3$	р. полиэтилена, 77 К	44
$\sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim$	246	—	р. полиэтилена, 77 К	45
$\sim CD_2\dot{C}DCD_2\sim$	246	—	р. дейтерополиэтилена, 77 К	46
$\dot{C}Cl_3$	230	$2,3 \pm 0,45$	и. ф. CCl_4 в H_2O , 293 К	47
\dot{C}_2Cl_5	250	—	и. ф. $C_2Cl_4 + Cl_2$, 300 К	48
$\sim CF_2\dot{C}(CF_3)CF_2\sim$	265	—	р. сополимера ТФЭ с гексафторпропиленом, 77 К	49

* Обозначения: и. ф. — импульсный фотолиз; и. р. — импульсный радиолиз; ф — фотолиз. р. — радиолиз; п. — пламена, пиролиз.

** G — радиационно-химический выход.

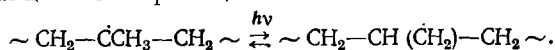
конкретных примеров таких превращений. При действии света с $\lambda = 260$ нм на *трет*-бутильные радикалы, полученные в γ -облученном при 77 К изобутилбромиде, наблюдается превращение 10-линейного спектра ЭПР *трет*-бутильного радикала с биномиальным распределением интенсивностей и расщеплением 23 гс в 5-линейный спектр с соотношением интенсивностей 1:2:2:2:1 и расщеплением 21 гс, принадлежащий изобутильному радикалу⁵⁰. Реакция является обратимой, обратный процесс протекает в различных системах при длительном выдерживании при 77 К⁵¹⁻⁵⁴.



Действие полного света ртутной лампы высокого давления на *трет*-бутильные радикалы, полученные в γ -облученном при 77 К изобутилене, приводит к образованию изобутильных и метиллильных радикалов⁵⁴. Появление изобутильных радикалов связывается авторами с возможностью протекания реакций изомеризации, диссоциации *трет*-бутильных радикалов или с их реакциями с молекулами среды.

Аналогичные фотохимические процессы происходят при действии УФ-света в γ -облученных *н*-, *втор*-, *изо*- и *трет*-бутилхлориде, где с помощью ЭПР наблюдается превращение *втор*-бутильных радикалов в *н*-бутильные и *трет*-бутильных — в изобутильные⁵⁵.

При действии света с $\lambda = 253,7$ нм на γ -облученный при 77 К изотактический полипропилен (ПП) наблюдается улучшение разрешения спектра ЭПР и появление 4-линейного спектра с соотношением интенсивностей 1:3:3:1 и расщеплением 25,5 гс, которое связывается авторами^{56, 57} с протеканием реакции изомеризации



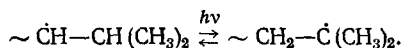
В то же время при γ -облучении дейтерополипропилена (ДПП) при 77 К в спектрах ЭПР зафиксирована синглетная линия с $\Delta H \sim 17$ гс. Отсутствие компонент СТС в спектре ЭПР ДПП позволило предположить, что синглетный спектр принадлежит аллильным радикалам. Последующее действие УФ-света приводит к исчезновению синглетной линии и появлению спектра ЭПР, состоящего из 15 линий СТС с расщеплением 3,7 гс,

соответствующего радикалу $\sim \text{CD}_2-\dot{\text{C}}(\text{CD}_3)-\text{CD}_2\sim$. Эти радикалы устойчивы к действию света и в дальнейшие фотохимические реакции не вступают. Полученные в работе⁵⁸ данные позволяют предположить, что наблюдавшиеся в⁵⁶ изменения связаны с реакциями аллильных, а не алкильных радикалов.

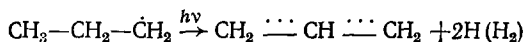
Действие УФ-света на радикалы $\sim \text{CF}_2-\dot{\text{C}}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\sim$, полученные в γ -облученном при 77 К сополимере тетрафторэтилена (ТФЭ) с гексафторпропиленом, приводит к образованию радикалов $\sim \text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2\sim$,
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CF}_2$

обнаруживаемых по характерному спектру ЭПР⁴⁹.

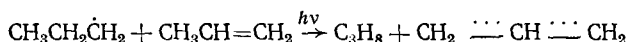
При γ -облучении полиизобутилена (ПИБ) при 77 К в спектрах ЭПР был зарегистрирован дублет с расщеплением 22 *гс*, отнесенный к радикалу $\sim \text{C}(\text{CH}_3)_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\sim$. Прогрев образцов в течение 5 *мин* до 213 К, охлаждение до 77 К и действие света с $\lambda \leq 303$ *нм* приводят к быстрому превращению первоначально наблюдаемого дублета в спектр, состоящий из 15 линий⁵⁹. Эти изменения объясняются протеканием изомеризации:



При действии света с $\lambda = 253,7$ *нм* на алкильные радикалы (*n*-пропильный, *трет*-бутильный), образующиеся при γ -облучении пропилена и изобутилена при 77 К в аргоновой матрице, на основании изменения спектров ЭПР высказано предположение о возможности их превращения в соответствующие аллильные радикалы^{60, 61}:

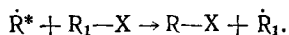


Однако отсутствие анализа стабильных продуктов реакции ставит это предположение под сомнение. Нам представляется более вероятным механизм, предложенный в работе⁵⁴, связанный с реакцией возбужденного алкильного радикала с молекулой неопределенного соединения, например,



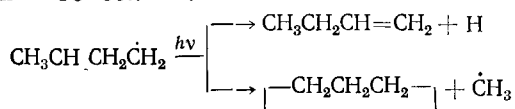
Важно отметить, что выводы большинства из приведенных выше работ основаны лишь на анализе изменений спектров ЭПР, который в условиях фотолиза и радиоллиза в твердой фазе, в особенности в полимерных матрицах, связан с серьезными трудностями. Кроме того, при радиоллизе возможно образование аллильных радикалов, фотохимические реакции которых, подробно рассмотренные в работах^{3, 6, 7}, могут маскировать реакции алкильных радикалов, как это было показано для случая ДПП⁵⁸.

При действии света с $240 \leq \lambda \leq 270$ *нм* на γ -облученные при 77 К растворы (10^{-2} *М*) *трет*-бутилхлорида в 3-метилпентане (3-МП) наблюдается исчезновение *трет*-бутильных радикалов и появление 3-метилпентильных радикалов. Общее число свободных валентностей при этом не меняется. Из начальных участков кинетических кривых исчезновения *трет*-бутильных радикалов определен квантовый выход Φ реакции в 3-МП, равный $0,5 \pm 0,15$ ³⁰. По-видимому, в данном случае имеет место реакция возбужденных *трет*-бутильных радикалов с молекулами матрицы. Наблюдавшаяся ранее^{49, 50, 55, 60, 61} изомеризация алкильных радикалов в γ -облученных замороженных алкилгалогенидах и других системах может быть также объяснена реакциями возбужденных алкильных радикалов с молекулами матрицы:

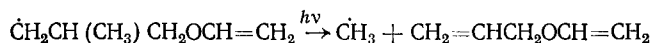


Образование 3-метилпентильных радикалов при действии света с $\lambda = 253,7$ нм при 77 К на алкильные радикалы, полученные при γ -облучении растворов алкилхлоридов в 3-МП (1 М), наблюдалось и в работе ⁶². Тот факт, что в случае растворов *трет*-бутилхлорида в 3-МП происходило частичное превращение *трет*-бутильных радикалов в *изо*-бутильные, связан, по-видимому, с высокой концентрацией растворов и возможностью протекания реакции в ассоциатах. По данным ⁶³, образование ассоциатов молекул алкилгалогенидов в углеводородных матрицах наблюдается при концентрациях выше 10^{-2} М.

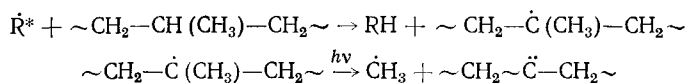
В ряде работ на основании анализа продуктов реакции и изменения спектров ЭПР показано, что алкильные радикалы при возбуждении могут диссоциировать. Так, при фотолизе светом с $\lambda = 246$ нм твердого раствора *n*-бутилиодида в аргоне при 4 К наблюдается появление метильных радикалов и атомов водорода, которое авторы связывают с диссоциацией *n*-бутильных радикалов ⁶⁴. Значение константы скорости отщепления атома водорода от электронно-возбужденных радикалов может достигать величины $\sim 10^9$ сек⁻¹ ⁶⁵.



Образование метильных радикалов при действии УФ-света на γ -облученный при 77 К винилизобутиловый эфир зарегистрировано методом ЭПР в работе ⁶⁶:



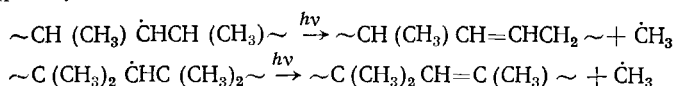
Исследование кинетики накопления газообразных продуктов при фотолизе изотактического ПП полным светом ртутной лампы высокого давления показало ⁶⁷, что наблюдаемые скорости газовыделения при фотолизе, на 3—5 порядков больше тех скоростей, которые следовало бы ожидать, если бы происходил термический распад макрорадикалов. По мнению авторов ⁶⁷, это означает, что распад макрорадикалов в значительной степени происходит при их электронном возбуждении. Изучение кинетики накопления газообразных продуктов фотолиза ПП в присутствии 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксида показало, что в этом случае почти в 250 раз увеличивается выход метана, в то время как выход остальных продуктов фотолиза практически не изменяется. Поскольку метильные радикалы, а, следовательно, и метан не могли образовываться из азотокисных радикалов, в работе ⁶⁸ высказано предположение, что источником интенсивного образования метана является фотохимический распад срединных макрорадикалов ПП, возникающих при реакции возбужденных азотокисных радикалов с макромолекулами:



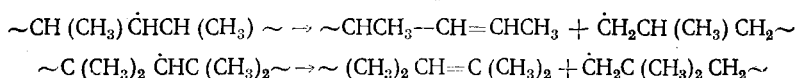
Образующиеся при фотолизе бирадикалы реагируют с полимером, что приводит к регенерации срединных макрорадикалов ПП.

Облучение ПП с добавками ароматического сенсibilизатора — гексагидропирена при 77 К светом с $260 \leq \lambda \leq 380$ нм в полосе поглощения сенсibilизатора приводит к появлению 4-линейного спектра ЭПР с близким к биномиальному соотношением интенсивностей, который отнесли к радикалу $\sim\text{CH}(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{HCH}(\text{CH}_3)\sim$. При последующем облучении тех же образцов светом с $240 \leq \lambda \leq 270$ нм, который почти не поглощается сенсibilизатором, так что сенсibilизированного образования радика-

лов практически не происходит, в спектре ЭПР четко проявляются компоненты, принадлежащие метильному радикалу. Действие света с $240 \leq \lambda \leq 270$ нм на радикалы $\sim \text{CMe}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CMe}_2\sim$, образующиеся в ПИБ при сенсibilизированном ароматическими соединениями фотолизе и радиолизе при 77 К, также приводит к образованию метильных радикалов. Эти процессы в ПП и ПИБ протекают без изменения общего числа свободных валентностей. Образование метильных радикалов при действии УФ-света на макрорадикалы в ПП и ПИБ происходит, по-видимому, по реакциям^{69, 70}:

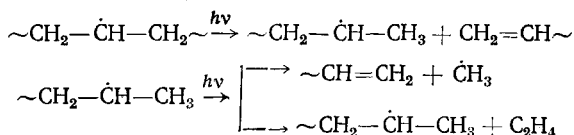


Именно фотолизом алкильных макрорадикалов можно объяснить многочисленные факты образования метильных радикалов при воздействии света с $\lambda \leq 300$ нм на ПП⁷¹⁻⁷⁷. Показано, что дополнительное действие света с $240 \leq \lambda \leq 270$ нм не приводит к существенным изменениям молекулярного веса ПП и ПИБ. Очевидно, реакции



приводящие к разрывам полимерной цепи, если и имеют место, то протекают с очень малыми квантовыми выходами и не вызывают заметного изменения молекулярного веса^{69, 70}.

В то же время в результате анализа состава продуктов (метан, этан, этилен) при действии света на алкильные радикалы в γ -облученном полиэтилене (ПЭ) при 77 К предложен следующий механизм реакций⁷⁸:



включающий процессы, приводящие к разрушению основной цепи полимера.

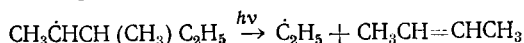
Существенные изменения происходят в спектрах ЭПР γ -облученных разветвленных алифатических углеводородов при 77 К при действии коротковолнового УФ-излучения. Так, действие УФ-света на γ -облученный при 77 К 3-МП приводит, по мнению авторов^{79, 80}, к образованию метильных радикалов:



Однако следует отметить, что исследование структуры радикалов в γ -облученных при 77 К разветвленных алифатических углеводородах позволило установить⁸¹⁻⁸⁴, что в этом случае происходит преимущественное образование радикалов, возникающих при разрыве вторичной С—Н-связи — $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}\text{R}$. В связи с этим механизм образования метильных радикалов, предложенный в работах^{79, 80}, нуждается в уточнении. Аналогичные изменения в спектрах ЭПР γ -облученных при 77 К 3-МП и дейтерированного 3-МП при действии света обнаружены в работе⁸⁵.

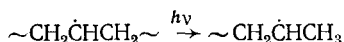
Анализ изменений спектров ЭПР, происходящих при действии света с $240 \leq \lambda \leq 270$ нм на γ -облученные при 77 К 3-МП и 3-этилпентан позволил предположить, что фотолиз соответствующих углеводородных радикалов происходит с образованием этильных радикалов^{35, 36}. Среди

газообразных продуктов реакции был обнаружен этан, что служит дополнительным подтверждением этого вывода:



При фотолизе сероводорода и алкилтиолов в матрице Э-МП при 77 К светом с $\lambda=253,7$ нм изменения в спектре ЭПР 3-метилпентильных радикалов связаны, очевидно, с появлением небольших количеств этильных радикалов в результате фотолиза 3-метилпентильных радикалов⁸⁶.

При действии света с $\lambda=254$ нм на γ -облученный поликристаллический *n*-гексан⁸⁷, 3-метилгептан и 4-метилгептан⁸⁶ при 77 К в спектрах ЭПР наблюдались изменения, которые могли быть связаны с протеканием реакции изомеризации алкильных радикалов



Вместе с тем наблюдаемые превращения вполне могут быть объяснены реакцией возбужденных алкильных радикалов с молекулами матрицы.

Превращения радикалов в γ -облученных при 77 К 3-МП, 3-этилпентане и 3-метилгептане, наблюдавшиеся при действии УФ-света, были объяснены конформационными переходами в радикалах, которые происходят при локальном разогреве матрицы вследствие диссипации энергии поглощенного радикалом кванта света⁸⁸. Оценки, выполненные по данным⁸⁹, показывают, что разогрев может достигать нескольких десятков градусов.

Исследование фотохимических реакций радикалов $(\text{CH}_3)_2\cdot\dot{\text{C}}\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$, образующихся при γ -облучении и сенсibilизированном гексагидропиреном фотолизе 2,3-диметилбутана при 77 К, позволило не только установить, что продуктом реакции являются метильные радикалы, но и определить квантовый выход накопления метана при действии света с $240 \leq \lambda \leq 270$ нм, оказавшийся равным 0,01⁹⁰.

Таким образом, в настоящее время можно считать установленным, что алкильные радикалы могут вступать в фотохимические реакции замещения и диссоциации. Вопрос о возможности протекания изомеризации, а также объяснение наблюдаемых изменений спектров ЭПР конформационными переходами, происходящими при локальном разогреве матрицы, нуждаются в дополнительном подтверждении.

III. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АЛКОКСИЛЬНЫХ И ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ

Алкоксильные радикалы $\text{RO}\cdot$ образуются в качестве промежуточных продуктов при действии излучения на многие органические соединения, однако их высокая реакционная способность делает задачу прямого экспериментального обнаружения весьма сложной. Константы скорости реакции $\text{RO}\cdot$ с молекулами спиртов, сложных эфиров, альдегидов при 20°С имеют значения $10^5 \div 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ ^{90, 91}. Как правило, для регистрации радикалов $\text{RO}\cdot$ используют метод спиновых ловушек, который позволяет на основании анализа спектра ЭПР образующегося радикального аддукта сделать вывод о наличии или отсутствии среди продуктов реакции алкоксильных радикалов⁹².

Спектры ЭПР алкоксильных радикалов представляют собой синглетные линии с *g*-фактором 2,0065—2,008^{93, 94} или $2,015 \pm 0,02$ ⁹⁵ и полушириной 3—6 гс^{95, 96}. Спектры ЭПР радикалов $\text{OH}\cdot$ и $\text{OD}\cdot$ хорошо известны из литературы⁹⁷. Как видно из табл. 2, спектры оптического поглощения алкоксильных радикалов исследованы недостаточно.

Таблица 2

Спектры поглощения алкоксильных радикалов

Радикал	λ_{max}	$\varepsilon_{\lambda_{\text{max}}} \cdot 10^{-3},$ $M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Условия получения*	Ссылки
$\dot{\text{O}}\text{H}$	280	—	р. льда, 77 К	98,99
$\dot{\text{O}}\text{H}$	280 ± 10	$0,45 \pm 0,14$	р. льда, 77 К	100
$\dot{\text{O}}\text{H}$	280 ± 5	$0,56 \pm 0,05$	и. р. льда, 143—217 К	101
$\dot{\text{O}}\text{H}$	230	—	и. ф. H_2O , 297 К	102
$\dot{\text{O}}\text{H}$	< 200	$\varepsilon_{200}=0,509,$ $\varepsilon_{220}=0,523,$ $\varepsilon_{230}=0,543,$ $\varepsilon_{250}=0,463$ $\varepsilon_{260}=0,37$	и. р. HClO_4 в H_2O , 296—298 К	103
$\dot{\text{O}}\text{H}$	—	0,2	и. р. HClO_4 в H_2O	104
$\dot{\text{O}}\text{H}$	250—260	—	и. р. H_2O	105
$\dot{\text{O}}\text{H}$	260	—	и. р. H_2O_2 в H_2O	106
$\dot{\text{O}}\text{H}$	—	$0,41 \pm 0,05$	и. р. H_2O_2 в H_2O	107
$\dot{\text{O}}\text{H}$	230	0,543	и. р. HCN в H_2O	108
$\dot{\text{O}}\text{H}$	230	0,6	и. р. NaCl в H_2O	109
$\dot{\text{O}}\text{D}$	235	0,55	и. р. DClO_4 в H_2O	110
$\text{CH}_3\dot{\text{O}}$	199,9; 203,6, 206,4	—	и. ф. метилнитрита	111,112

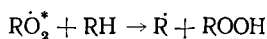
* Обозначения те же, что в табл. 1.

Во многих работах наблюдаемые фотохимические реакции приписываются алкоксильным радикалам. Однако это является следствием неточной идентификации синглетных спектров ЭПР (например, ^{113, 114}), наблюдаемых в ходе низкотемпературного фотолиза и радиолиза, и связано, как правило, с фотохимическими реакциями ацильных радикалов.

При облучении в присутствии кислорода или же при взаимодействии облученных веществ с кислородом в спектрах ЭПР происходит появление характерного сигнала — одиночной асимметричной линии, принадлежащей перекисным радикалам.

Электронно-возбужденные состояния перекисных радикалов возникают в результате перехода электрона с *n*-орбитали атома кислорода на π -разрыхляющую орбиталь. В табл. 3 приведены данные, характеризующие области поглощения и коэффициенты экстинкции перекисных радикалов.

В γ -облученном ПП перекисные радикалы, полученные при окислении алкильных радикалов (нагревание до 173—193 К после γ -облучения при 77 К) и аллильных радикалов (облучение при комнатной температуре), под действием УФ-света с $\lambda \geq 280$ нм превращаются в соответствующие алкильные радикалы ¹⁴⁰. Аналогичные превращения при действии света с $\lambda \leq 370$ нм претерпевают перекисные радикалы, полученные при окислении полиеновых радикалов в ПП ¹⁴¹. Действие света с $\lambda \geq 280$ нм на перекисные радикалы в ПП не сопровождается изменением общего числа свободных валентностей. Предполагают, что образующиеся при действии света возбужденные перекисные радикалы реагируют с молекулами матрицы с образованием гидроперекисей:

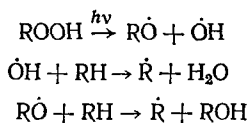


Спектры поглощения перекисных радикалов

Радикал	λ_{max}	$\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} \cdot 10^{-3}, \text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Условия получения*	Ссылки
HO_2	230	$\epsilon_{251} = 0,83 \pm 0,125$	и. р. HClO_4 в H_2O	115
HO_2	230	—	и. р. H_2SO_4 в H_2O , 298 К	116
HO_2	243	$\epsilon_{260} = 0,34$	и. р. H_2SO_4 в H_2O	117
HO_2	240	1,15	р. льда, 77 К	101
HO_2	210	1,20	ф. H_2O_2 , 298 К	118
HO_2	230	1,07	и. р. HClO_4 в H_2O	119
HO_2	240	1,15	и. р. H_2O_2 в H_2O	120
HO_2	<220	$\epsilon_{230} = 0,66$	разл. H_2O_2 , 1000 К	121
HO_2	240	1,00	и. ф. H_2O_2 в HClO_4	122
HO_2	200—210	—	разл. H_2O_2 в ударн. волне, 900—1500 К	123
HO_2	205	$1,77 \pm 0,15$	и. ф. H_2O	124
HO_2	205	0,82	разл. H_2O_2 , 1100 К	125
CH_3O_2	235	2,64	ф. азометана	11
CH_3O_2	250	1,2	и. р. CH_4 в H_2O , 298 К	19
CH_3O_2	235	0,81	и. ф. азометана	22
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	240	2,64	ф. азоэтана	11
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	250	1,25	и. р. этана в H_2O , 298 К	19
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$	270	$3,2 \pm 0,9$	и. р. изопентана в р-ре	126
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$	260	$3,2 \pm 0,6$	р. изопентана, 77 К	127
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$	250	$\epsilon_{290} = 0,91 \pm 0,05$	и. р. пентана, 298 К	31
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2$	255	1,9	и. р. гексана, 295 К	41
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2$	270	$3,2 \pm 0,9$	и. р. гептана, 300 К	126
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$	270	$3,2 \pm 0,9$	и. р. изооктана, 300 К	126
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2$	260	$3,4 \pm 0,7$	р. 2,3,5-триметилгексана, 77 К	127
$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$	270	$1,45 \pm 0,15$	и. р. циклопентана в H_2O , 293 К	39
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	275	$2,0 \pm 0,4$	и. р. циклогексана	128—130
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	260	$2,9 \pm 0,9$	р. 3-метилпентена-1, 77 К	126
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	260	$2,7 \pm 0,6$	р. 3-метилпентена-1, 77 К	127
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	260	$3,0 \pm 0,9$	р. 3-метилпентена-2, 77 К	126
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	260	$2,7 \pm 0,6$	р. 3-метилпентена-2, 77 К	127
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	260	$2,9 \pm 0,9$	р. 2-метилпентена-2, 77 К	126
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$	260	$2,9 \pm 0,9$	р. <i>n</i> -гептена-1, 77 К	126
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$	260	$2,8 \pm 0,6$	р. <i>n</i> -гептена-1, 77 К	131
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$	270	$2,9 \pm 0,9$	и. р. <i>n</i> -гептена-1, 300 К	131
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$	260	$2,8 \pm 0,6$	р. <i>n</i> -гептена-1, 77 К	127
$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$	260	—	и. р. циклогексена в H_2O , 298 К	132
HOCH_2O_2	255	0,7	и. р. метанола в H_2O , 298 К	132
HOCH_2O_2	≤ 230	$\epsilon_{218} = 1,07$	и. р. метанола в H_2O , 298 К	133
$\text{HOCH}(\text{O}_2)\text{CH}_3$	255	1	и. р. этанола в H_2O , 298 К	132
$\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$	250	1,3	и. р. изопропанола в H_2O , 198 К	134
$\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$	248	$1,1 \pm 0,1$	и. р. изопропанола в H_2O , 298 К	135
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ONO}_2$	280	$2,5 \pm 0,5$	и. р. бензола в H_2O	136
$\text{C}_6\text{H}_1\text{ONO}_2$	302	$2,3 \pm 0,5$	и. р. циклогексансала	129, 130
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCHO}_2\text{CH}_3$	245	9	и. р. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ в H_2O , 298 К	132
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{O}_2)\text{OH}$	240—250	—	и. р. водных р-ров кислот	137
$\text{O}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	290	0,9	и. р. CH_3COOH в H_2O	138
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{O}_2$	250	—	и. ф. $\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2$, 300 К	48
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{O}_2$	250	$\epsilon_{268} = 0,39 \pm 0,17$	и. ф. $\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2$, 297 К	139

* Обозначения те же, что в табл. 1.

Разложение гидроперекиси под действием света с $\lambda \leq 280$ нм может приводить к развитию цепного процесса с фотохимическим разветвлением цепи¹⁴²:



При этом наблюдается трехкратное увеличение числа свободных валентностей.

Зависимость общей концентрации радикалов от времени при действии света на перекисные радикалы, полученные при окислении аллильных радикалов в ПП, описывается уравнением:

$$[\dot{\text{R}}] = \left[1 + 2 \left(1 + \frac{I}{\alpha - I} e^{-\pi} - \frac{\alpha}{\alpha - I} e^{-\tau} \right) \right],$$

где $\alpha = k_2/k_1$; k_1 — константа скорости превращения перекисных радикалов в алкильные; k_2 — константа скорости распада гидроперекисей; $\tau = k_1 I t$; I — интенсивность света; t — время облучения. Экспериментальные значения хорошо согласуются с расчетной кривой при значении $\alpha = 2,1$, определенном из линейных логарифмических анаморфоз кривых исчезновения перекисных радикалов при облучении светом с $\lambda \geq 280$ нм и накопления радикалов при последующем облучении УФ-светом с $\lambda \leq 280$ нм¹⁴¹.

Однако было установлено, что при фотолизе окисленного ПП скорость накопления радикалов примерно в 7 раз превосходит скорость распада гидроперекисных групп¹⁴³. Изучение скорости накопления 3-метилпентильных радикалов при действии света с $240 \leq \lambda \leq 270$ нм при 77 К на перекисные радикалы в 3-МП (концентрация $\sim 10^{-3}$ М) и на растворы гидроперекиси *трет*-бутила в 3-МП той же концентрации показало, что в последнем случае скорость накопления почти на порядок меньше¹⁴⁴. Эти данные вместе с данными о значениях коэффициентов экстинкции гидроперекисей (например, для гидроперекиси *трет*-бутила $\epsilon_{260} = 6$, $\epsilon_{240} = 16$, $\epsilon_{200} = 70$ М⁻¹, см⁻¹¹⁴⁵) (показывают, что в условиях одно-временного поглощения света алкильными радикалами ($\lambda_{\text{max}} = 220 - 240$ нм, $\epsilon \sim 10^3$ М⁻¹·см⁻¹) и перекисными радикалами ($\lambda_{\text{max}} = 250 - 260$ нм, $\epsilon \sim (2 \div 3) \cdot 10^3$ М⁻¹·см⁻¹), присутствующими в сравнимых концентрациях, распад молекул гидроперекиси сильно затруднен. Кроме того, следует отметить, что наблюдаемое в работе¹⁴¹ трехкратное увеличение числа свободных валентностей трудно объяснить распадом гидроперекиси, образующейся при реакции электронно-возбужденного перекисного радикала с молекулами матрицы, поскольку при этом большую роль должны играть процессы внутриклеточной и «квазиклеточной» рекомбинации радикалов. Известно, что квантовый выход свободных радикалов при фотолизе растворов перекиси водорода в реакционноспособных и инертных матрицах при 77 К лежит в пределах от 10^{-4} до $0,3$ ^{146, 147}, т. е. имеет значение < 1 .

В то же время при облучении светом с $\lambda \leq 300$ нм перекисных радикалов ПП в парах метилметакрилата (ММА) концентрация перекисных радикалов уменьшается и возрастает количество радикалов растущей полимерной цепи ПММА, причем общая концентрация радикалов при этом увеличивается в 2—3 раза^{148, 149}.

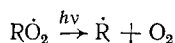
При действии света с длинами волн $240 \leq \lambda \leq 270$ нм важную роль в процессах с участием перекисных радикалов играет их диссоциация^{69, 144}. Так, при фотолизе перекисных радикалов (77 К), полученных γ -облуче-

ТАБЛИЦА 4

Квантовые выходы фотохимических реакций перекисных радикалов^{150,151}
 $\text{RO}\ddot{\text{O}} \rightarrow \dot{\text{R}}$

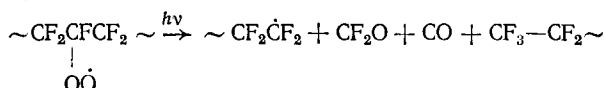
Полимер	Квантовый выход		Полимер	Квантовый выход	
	77 К	300 К		77 К	300 К
ПЭ	$0,3 \pm 0,1$	—	ПП	$0,1 \pm 0,03$	—
ДПЭ	$0,2 \pm 0,07$	$0,7 \pm 0,3$	ДПП	$0,04 \pm 0,01$	$0,7 \pm 0,3$

нием растворов бутилхлоридов в 3-МП в случае *н*-, *втор*- и *трет*-бутилхлорида образуются 3-метилпентильные радикалы, а в случае изобутилхлорида — изобутильные радикалы. Авторы⁶² считают, что возможно протекание как реакции замещения, так и диссоциации перекисных радикалов:

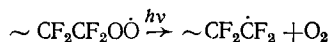


Квантовые выходы расходования перекисных радикалов, измеренные в ПЭ, ДПЭ, ПП и ДПП, приведены в табл. 4. Видно, что при повышении температуры от 77 до 300 К квантовый выход существенно увеличивается, причем это увеличение происходит в узком температурном интервале выше 170 К, поскольку, например, в ПП скорость фотохимической реакции перекисных радикалов в области температур от 77 до 170 К¹⁴¹ не меняется.

Спектры ЭПР перекисных радикалов в γ -облученном ПТФЭ, полученных при взаимодействии с кислородом концевых и срединных макро-радикалов, идентичны и представляют собой асимметричный сигнал с $g_{\perp} = 2,007$ и $g_{\parallel} = 2,038$ ¹⁵². Действие света с $\lambda \leq 280$ нм на срединные радикалы $\sim \text{CF}_2\text{C}(\text{OO})\text{FCF}_2 \sim$ вызывает их превращение в концевые фторалкильные радикалы^{152–156}. Среди продуктов реакции методами масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии обнаружены CF_2O и CO ¹⁵². Предполагается, что реакция фотолиза протекает следующим образом:



Действие света на концевые перекисные радикалы в ПТФЭ при температурах < 170 К приводит к образованию концевых фторалкильных радикалов и кислорода¹⁵²:



Приведенные результаты хорошо согласуются с данными, полученными при изучении термического распада перекисных радикалов в ПТФЭ в вакууме при 473 К^{157, 158}. Обнаружено, что распад перекисных радикалов, полученных из срединных и концевых макро-радикалов, приводит к появлению в спектрах ЭПР сигналов, принадлежащих срединным и концевым макро-радикалам. Одновременно с этим среди газообразных продуктов реакции наблюдается образование значительных количеств CO , CO_2 и CF_2O , что указывает на разрыв $\text{C}-\text{C}$ -связей в цепи полимера. Важно отметить, что распад перекисных радикалов, полученных из срединных макро-радикалов, приводит к существенному уменьшению молекулярного веса, в то время как распад перекисных радикалов, полученных из концевых макро-радикалов, практически не изменяет его величину.

ТАБЛИЦА 5

Спектры поглощения ацильных радикалов

Радикалы	λ_{max}	Условия получения *	Ссылки
$\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$	510; 533; 555; 579; 605; 635; 670	ф. HI в CO, 20 К	183
$\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$	613,8—617,2; 562,4—565,5	и. ф. глиоксаля, HCHO , CH_3CHO	184
$\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$	520	и. ф. ацетальдазина	185
$\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$	210—260; 460—860	ф. HCl , H_2O , CH_4 в аргоне, 14 К	186
$\text{F}\dot{\text{C}}\text{O}$	220—340, 539	ф. F_2O , F_2CO в CO, 4,2 К	187
$\text{F}\dot{\text{C}}\text{O}$	220—340	и. ф. N_2F_4 и CO	188
$\text{Cl}\dot{\text{C}}\text{O}$	532—534	ф. HCl , Cl_2 в CO, 14 К	189
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$	340, 500, 540	р. CH_3COCl в метилтетрагидрофуране (МТГФ), 77 К	190
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ **	—	и. р. уксусной кислоты	191
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ ***	540	р. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, 80 К	180, 192
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$	505	р. уксусного ангидрида, 80 К	192
$\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{O}$	330; 480; 540	р. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ в МТГФ, 77 К	190
$\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{O}$	530	р. <i>n</i> -пропанола, 77 К	193
$\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{O}$	530	р. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	192
$\sim(\text{CH}=\text{CH})_n-\dot{\text{C}}\text{O}$	375; 400; 500	р. поливинилового спирта	194

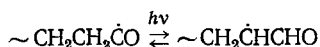
* Обозначения те же, что в табл. 1.

** $\epsilon_{290}=940$ л/моль·см.

*** $\epsilon_{540}=40 \pm 15$ л/моль·см.

Возбуждение ацильных радикалов приводит к их диссоциации (энергия диссоциации этих радикалов невелика и лежит в пределах 5,4—11 ккал/моль^{195–197}). Диссоциация ацильных радикалов с образованием соответствующих алкильных радикалов и окиси углерода при действии света в полосе поглощения наблюдалась во многих системах (см. например^{198–201}). В темновых условиях эффективно протекает обратный процесс присоединения CO к радикалам.

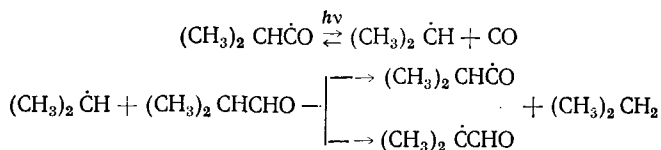
В то же время отмечается¹⁷⁸, что действие УФ-света на ацильные радикалы при 77 К в ди-*n*-гептадецилкетоне приводит к исчезновению в спектрах ЭПР синглетной линии с $\Delta H \sim 15$ гс и появлению мультиплетного спектра с полной шириной ~ 170 гс, который авторы отнесли к радикалу $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCHO}$. Эти изменения были объяснены изомеризацией ацильных радикалов:



Предположение о протекании реакций изомеризации положено также в основу объяснения результатов, полученных при фотолизе ПЭ и ПП^{176, 177}.

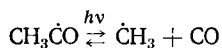
Аналогичные изменения в спектрах ЭПР наблюдались при фотолизе ацильных радикалов в изомасляном альдегиде при 77 К. Однако масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов показал, что при этом происходит интенсивное образование CO и, следовательно, осуше-

ствляется быстрая последовательность следующих реакций¹⁷³:



Таким образом, данные работ^{176–178}, полученные лишь на основании анализа плохо разрешенных спектров ЭПР, вызывают возражения, и в настоящее время можно считать установленным, что основным фотохимическим процессом для ацильных радикалов является их диссоциация.

Образование ацильных радикалов в ходе фотолиза и радиолиза значительно увеличивает область спектральной чувствительности материалов и способствует их эффективному разрушению при действии света. Так, например, при изучении механизма фотолиза уксусного альдегида при 77 К было показано, что скорость накопления СО и метана почти на порядок превышает величину скорости накопления радикалов²⁰⁰. Поскольку, по данным²⁰¹, вклад молекулярного распада уксусного альдегида при фотолизе полным светом ртутной лампы высокого давления при 77 К составляет 30%, высокое значение скорости накопления газообразных продуктов связано с эффективным протеканием диссоциации ацетильного радикала:



V. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ СПИРТОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

При радиолизе и при сенсibilизированном или инициированном различными добавками фотолизе спиртов и простых эфиров в твердой фазе происходит преимущественное образование наиболее стабильных в этих условиях радикалов $\text{R}_1\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{OR}_3$, где R_1 , R_2 , R_3 — атомы водорода или алкильные группы.

Сопряжение неспаренного электрона с электронами неподеленной пары атома кислорода приводит к длинноволновому сдвигу в спектрах поглощения радикалов по сравнению со спектрами исходных соединений. В табл. 6 приведены имеющиеся в литературе данные о спектрах поглощения радикалов спиртов и простых эфиров. Возбужденное состояние радикалов спиртов и простых эфиров возникает при переходе π -электрона атома углерода на σ^* -орбиталь (переход запрещен по правилам симметрии)⁶. Действие света в полосе поглощения радикалов спиртов и простых эфиров вызывает протекание фотохимических реакций, исследованию которых посвящено большое количество работ^{113, 114, 160–164, 167, 168, 180, 192, 193, 210–212, 218, 229, 230, 233–262}.

Впервые фотопревращения радикалов спиртов и простых эфиров наблюдали в работе²¹¹, где методом ЭПР были зарегистрированы изменения, происходящие при действии УФ-света на ряд предварительно γ -облученных при 77 К спиртов и простых эфиров. В случае метанола и CH_3OD при этом наблюдали появление дублетного спектра ЭПР с расщеплением 129 Гс, однако в случае дейтерометанола CD_3OD дублетный спектр не появлялся. Отсутствие правильной интерпретации спектров ЭПР не позволило объяснить наблюдавшиеся экспериментальные результаты.

При проведении фотолиза разбавленных замороженных растворов ацетальдегида в этиловом спирте при 77 К непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра обнаружено^{233, 234}, что образующиеся в этой систе-

ТАБЛИЦА 6

Спектры поглощения радикалов спиртов и простых эфиров

Радикал	λ_{max}	$\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} \cdot 10^{-3},$ $M^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Условия получения*	Ссылки
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	<230	—	и. р. метанола	204
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	<210	—	и. р. метанола в воде	204
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	<250	$\epsilon_{300}G=2,6 \pm 0,3$	и. р. метанола	165
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	<260	$\epsilon_{311}=0,025$	и. р. метанола в воде	205
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	<213	$\epsilon G=5,89$	р. метанола, 80 К	206
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	<210	$\epsilon_{277}=0,978$	р. метанола, 80 К	207
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	~260	—	и. р. метанола в воде	208
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	~265	—	р. метанола, 77 К	165
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	290	$\epsilon G=7,2$	и. р. метанола	209
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	<204	$\epsilon G=12,4$	р. метанола, 77 К	209, 210
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	<220	—	р. метанола, 77 К	211
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	280	$0,6 \pm 0,1$	и. р. метанола в воде	212
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	270	—	р. метанола, 77 К	213
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	<210	—	и. р. этанола	204
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	240	$0,5 \pm 0,05$	и. р. этанола в воде	213
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	<250	$\epsilon_{255}=0,87 \pm 0,07$	и. р. этанола	214
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	<210	~1	р. этанола, 77 К	215
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	<210	$\epsilon_{230}G=7,63$	р. этанола, 80 К	206
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	266, 257, 247	$\epsilon_{297}=0,23 \pm 0,055$	и. р. этанола	216
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	~290	—	и. р. этанола в воде	216
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	—	$\epsilon_{297}=0,24 \pm 0,045$	и. р. этанола в воде, 296 К	217
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	—	$\epsilon_{260}=0,23$	р. этанола, 77 К	192
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	<210	—	и. р. этанола в воде	204
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	<220	—	р. этанола, 77 К	211
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	—	$\epsilon_{254}=0,71 \pm 0,17$	ф. H_2O_2 в этаноле, 77 К	218
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	<200	—	р. этанола, 77 К	212
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HONH}$	<210	$\epsilon_{300}=0,1$	р. этанола, 77 К	219
$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HONH}$	232	$\epsilon_{25}G=7,28$	р. <i>n</i> -пропанола, 80 К	206
$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HONH}$	230	—	и. р. <i>n</i> -пропанола, 147 и 300 К	220
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ONH}$	330	—	ф. H_2O_2 в изопропанолe, 77 К	221
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ONH}$	<210	—	и. р. изопропанола в воде	204
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ONH}$	<260	0,87	и. р. изопропанола в воде	222
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ONH}$	230	—	и. р. ацетона в воде, 298 К	223
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ONH}$	<250	—	р. изопропанола, 77 К	224
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ONH}$	—	$\epsilon_{325}=0,38$	и. ф. ацетона в углеводородах	225
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{HONH}$	222	~1	и. р. <i>n</i> -бутанола в воде	204
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{HONH}$	~238	$\epsilon_{245}G=6,21$	р. <i>n</i> -бутанола, 80 К	206
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{HONH}$	<220	—	р. <i>n</i> -бутанола, 77 К	211
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{ONH}$	225	~1	и. р. изобутанола в воде	204
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{ONH}$	220	—	р. изобутанола, 77 К	211
$\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ONH}$	225	0,9	и. р. <i>трет</i> -бутанола в воде	204

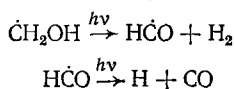
ТАБЛИЦА 6 (Окончание)

Радикал	λ_{max}	$\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} \cdot 10^{-3},$ $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Условия получения *	Ссылки
$n\text{-C}_4\text{H}_9\dot{\text{C}}\text{НОН}$	<256	$\epsilon_{270}G=4,08$	р. <i>n</i> -пентанола, 77 К	206
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}\text{НОН}$	~ 238	—	и. р. неопентанола в воде	204
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\dot{\text{C}}\text{НОН}$	<300	$\epsilon_{313}G=2,7$	р. <i>n</i> -гексанола, 77 К	206
$\text{НО}\dot{\text{C}}\text{НОН}$	—	$\epsilon_{240}=0,2$	и. р. формальдегида в воде	226
$\text{НО}\dot{\text{C}}\text{НСН}_2\text{ОН}$	—	$\epsilon_{250}=0,61$	и. р. этиленгликоля в воде	227
$\text{НО}\dot{\text{C}}\text{НСН}(\text{ОН})\text{СН}_2\text{ОН}$ или $\text{НОСН}_2\dot{\text{C}}(\text{ОН})\text{СН}_2\text{ОН}$	250	$\epsilon_{270}=0,2$	и. р. глицерина в воде	228
цикло- $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{10}\text{ОН}$	<290	—	и. р. циклогексанола, 298 К	204
цикло- $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{10}\text{ОН}$	230	1	и. р. циклогексанола в воде	204
$\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{ОН})\text{СН}_2\sim$	225—235	$1,7 \pm 0,5$	в. поливинилового спирта, 77 К	229, 230
$\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{СН}_3)\text{ОН}$	286	—	р. полипропиленоксида, 77 К	231
$\text{СН}_3\dot{\text{C}}\text{НОС}_2\text{Н}_5$	—	$\epsilon_{260}=0,39$	р. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ОС}_2\text{H}_5$, 77 К	218
$\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{НО}\sim$	<220	$\epsilon_{235}=1,5 \pm 0,1$	и. р. полиэтиленоксида в воде	232

* Обозначения те же, что в табл. 1

ме в ходе фотолиза спиртовые радикалы $\text{СН}_3\dot{\text{C}}\text{НОН}$ эффективно разлагаются УФ-светом с образованием метильных радикалов.

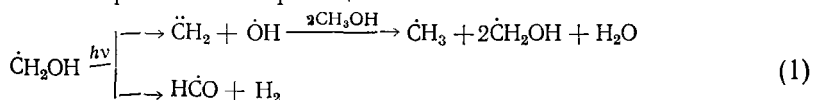
В работах ^{235, 236} при УФ-облучении спиртов, предварительно подвергнутых γ -радиолизу при 77 К, наблюдалось резкое увеличение выхода газообразных и жидких продуктов. Увеличение количества водорода и СО связывалось в случае метанола с фотолизом радикалов $\dot{\text{C}}\text{Н}_2\text{ОН}$



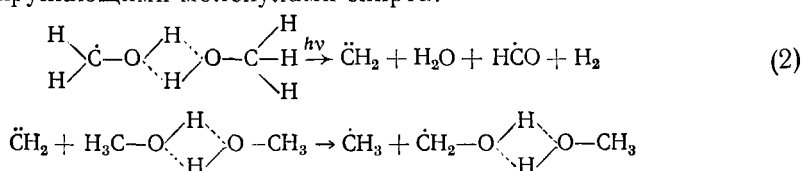
Однако предложенный механизм не объяснял увеличения выходов остальных газообразных и жидких продуктов. Авторы ^{235, 236} высказали предположение об образовании комплексов радикалов с молекулами спирта, в которых может происходить разрушение спиртовой молекулы при поглощении света радикалом.

Наибольшее число исследований посвящено изучению фотохимических реакций радикалов в метаноле, этаноле и диэтиловом эфире. В работах ^{162, 237, 238} исследован sensibilizированный бензолом и инициированный перекисью водорода фотолиз метанола и этанола при 77 К и на основании изучения кинетики накопления и взаимного превращения радикалов предложен механизм фотохимических реакций спиртовых радикалов. При действии УФ-света ртутной лампы высокого давления на систему $\text{СН}_3\text{ОН} + \text{Н}_2\text{О}_2$ методом ЭПР зарегистрировано образование радикалов $\dot{\text{C}}\text{Н}_3$ и НСО , концентрация которых достигала предельного значения. Количество газообразных продуктов фотолиза постоянно увеличивалось, причем их состав не зависел от времени проведения фотолиза

(57% H_2 , 26% CO , 17% CH_4). Одновременно с ростом концентрации свободных радикалов происходило уменьшение скорости расходования перекиси водорода, что указывало на протекание инициированных перекисью реакций, которые через некоторое время продолжали идти уже без участия инициатора. В работе²³⁷ рассмотрены две возможные схемы фотолиза спиртовых радикалов, учитывающие полученные экспериментальные результаты. Первая из них предполагала образование радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ в параллельных реакциях:



Вторая включала фотолиз радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, связанных водородными связями с окружающими молекулами спирта:

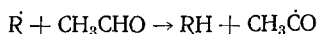
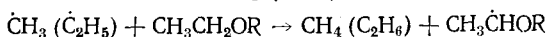
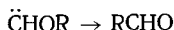
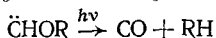
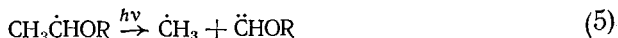
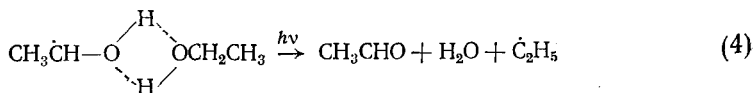


Подтверждением того, что для образования радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ при фотолизе метанольных радикалов необходимо существование водородных связей, могли служить данные работы²³⁹, где авторы не наблюдали образования метильных радикалов, когда фотолизу подвергали метанольные радикалы в матрице серной кислоты. Аргументами в пользу возможности протекания реакций (1), (2) могли служить данные работ^{162, 240}, согласно которым при действии света с $290 \leq \lambda \leq 320 \text{ нм}$ на радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, полученные путем сенсibilизированного бензолом фотолиза метанола при 77 К, и при действии света с $240 \leq \lambda \leq 400 \text{ нм}$ на γ -облученный метанол наблюдалось некоторое увеличение концентрации свободных радикалов (до 30%). Однако в большинстве работ, например^{161, 180, 192, 210}, где спиртовые радикалы получали γ -радиолизом, при действии УФ-света на радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ увеличения концентрации радикалов не наблюдалось.

При исследовании методом ЭПР радикалов, полученных при облучении светом с $\lambda = 253,7 \text{ нм}$ при 77 К этанола, дейтерированного в разных положениях, были зарегистрированы спектры радикалов $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OD})$, $\text{CD}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH})$ и $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{D}_2(\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH})$ ²⁴¹. Очевидно, при поглощении кванта света спиртовым радикалом этильные радикалы образуются из спиртовой молекулы, связанной с радикалом водородными связями.

Фотохимические реакции радикалов в этаноле и диэтиловом эфире при инициированном перекисью водорода и сенсibilизированном нафталином фотолизе подробно исследовались в работе¹⁷¹. При действии света на этанол и диэтиловый эфир, содержащие добавки перекиси водорода, при 77 К в спектрах ЭПР наблюдались радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$. В темновых условиях алкильные радикалы переходили в радикалы $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) и кроме того, появлялся радикал, дающий синглетный спектр ЭПР. В случае сенсibilизированного нафталином фотолиза в спектрах ЭПР регистрировали радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOR}$ и после длительного фотолиза $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$, к которым был отнесен синглетный спектр ЭПР. Анализ газообразных продуктов, проводившийся одновременно с исследованием радикалов методом ЭПР, показал, что в диэтиловом эфире отношение количества водорода к количеству этана умень-

шалось с увеличением времени действия света, в то время как в этаноле оно возрастало. На основании этого был сделан вывод о том, что при фотолизе радикалов $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$ образуется водород, а при фотолизе радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ — этан. Для объяснения полученных результатов предложена следующая схема¹⁷¹:

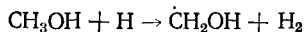


Эта схема объясняла многие экспериментальные результаты; однако предполагавшееся авторами¹⁷¹ преимущественное протекание реакции (5) по сравнению с реакцией (6) противоречило данным работы¹⁶⁴, где при действии света с $300 \leq \lambda \leq 400$ нм на этанольные радикалы $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HON}$ наблюдали образование радикалов $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ и частиц, дающих синглетный спектр ЭПР, а не метильных радикалов.

Наиболее подробно механизм фотолиза радикалов спиртов и простых эфиров изучен в работах^{180, 192}. По мнению авторов этих работ, основной реакцией радикалов спиртов является их диссоциация (3). В пользу подобного механизма свидетельствует ряд фактов.

1. Главным продуктом при действии света на спиртовые радикалы является водород.

2. При фотолизе радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ в метаноле в присутствии этилена, являющегося эффективным акцептором атомов водорода, наблюдается образование этильных радикалов, а скорость расходования радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ сильно возрастает вследствие подавления следующего процесса



3. Расчет радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ по методу ППДП показывает¹⁹², что при возбуждении π -электрона на низшую вакантную σ -орбиталь порядок связи О—Н уменьшается, т. е. связь ослабляется. Аналогичным образом протекает и диссоциация радикалов простых эфиров. Квантовые выходы реакции (3), измеренные по начальным линейным участкам кинетических кривых накопления водорода в этаноле и этана в диэтиловом эфире при действии света с $\lambda = 310$ нм при 77 К на соответствующие радикалы, оказались равными $0,3 \pm 0,2$.

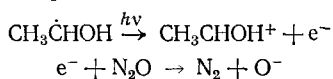
Образование радикалов $\text{R}_1\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{H}$ при фотолизе спиртовых радикалов $\text{R}_1\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ в работах^{180, 192} объясняют протеканием реакции (4). Квантовый выход этого процесса, измеренный в этаноле при действии света с $\lambda = 310$ нм, составляет $0,03 \pm 0,02$. Важную роль в осуществлении реакции (4) играют водородные связи. Однако следует отметить, что предложенный механизм требует передачи энергии возбуждения на значительное расстояние, что накладывает сильные ограничения на вероятность его протекания. В то же время расчеты по методу ППДП для ра-

дикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ показывают, что в возбужденном состоянии происходит упрочнение связи $\text{C}-\text{O}$ и, следовательно, протекание реакций (1), (2) маловероятно.

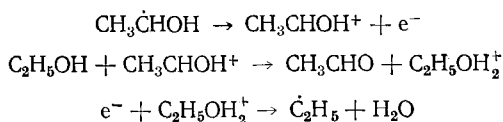
В последнее время в литературе появились работы^{114, 218, 242-244}, в которых предлагается принципиально иной механизм образования радикалов $\text{R}_1\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{H}$ при фотолизе спиртовых радикалов, связанный с их фотоионизацией.

Согласно теоретическим оценкам²⁴⁵, потенциал ионизации спиртовых радикалов $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ в твердой матрице ацетальдегида может снижаться до 2,5 эв, что соответствует энергии кванта света с длиной волны $\lambda = 495$ нм.

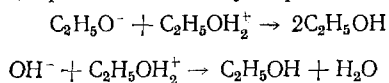
При исследовании действия света с $\lambda = 253,7$ нм на этанольные радикалы, полученные при фотолизе растворов перекиси водорода в этаноле при 77 К в присутствии N_2O , установлено²¹⁸, что среди газообразных продуктов реакции имеется азот, образование которого связано с реакцией фотоионизации спиртового радикала:



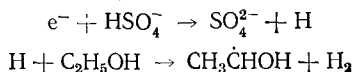
Изучено накопление этильных радикалов, образующихся при фотолизе светом с $250 \leq \lambda \leq 350$ нм спиртовых радикалов $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ в γ -облученных нейтральных, кислых и щелочных растворах этанола при 77 К. Обнаружено, что начальная скорость накопления $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ практически не зависит от концентрации добавленной кислоты (H_2SO_4), но резко уменьшается с увеличением количества добавленной щелочи (NaOH). В то же время величина предельного выхода $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ имеет максимальное значение в нейтральных растворах и уменьшается как с ростом концентрации щелочи, так и с ростом концентрации кислоты. Для объяснения полученных экспериментальных данных предполагают протекание следующих реакций²⁴²:



В щелочных матрицах, кроме того, могут протекать реакции:



а в кислых матрицах реакции:



Возможность фотоионизации спиртовых радикалов рассматривается в работах^{114, 243, 244} для объяснения результатов, полученных при действии света на радикалы в облученных при 77 К водно-метанольных смесях, смесях этиленгликоля с водой²⁴³ и этаноле²⁴⁴. Однако, по мнению авторов²⁴⁴, остается неясным, почему при отжиге стабилизированных электронов в облученных образцах не происходит образования радикалов $\text{R}_1\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{H}$.

Таким образом, основным процессом при действии света на радикалы спиртов и простых эфиров является их диссоциация. Вопрос же о

механизме образования радикалов $R_1R_2\dot{C}N$ при фотолизе спиртовых радикалов нуждается в дополнительных исследованиях.

Протекание фотохимических реакций радикалов в поливиниловом спирте^{229, 230} и полиэтиленоксиде²⁴⁶ при 77 К и при более высоких температурах приводит к эффективной деструкции полимеров.

VI. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ, АЛЬДЕГИДОВ, КЕТОНОВ, КИСЛОТ, АНГИДРИДОВ КИСЛОТ

Данные о спектрах поглощения радикалов сложных эфиров, альдегидов, кетонов, кислот и ангидридов кислот приведены в табл. 7.

Впервые о фотохимических реакциях радикалов сложных эфиров сообщается в работе²¹¹, в которой при действии УФ-света на γ -облученный метилацетат при 77 К в спектрах ЭПР наблюдали появление дублетного сигнала с расщеплением 129 Гс.

В работе²⁷⁵ изучали фотохимические реакции радикалов в метилформиате и метилацетате при сенсibilизированном толуолом или иницииро-

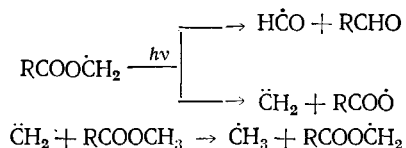
ТАБЛИЦА 7

Спектры поглощения радикалов сложных эфиров, альдегидов, кетонов, кислот, ангидридов кислот

Радикал	λ_{\max}	$\epsilon_{\lambda_{\max}} \cdot 10^{-3},$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	Условия получения *	Ссылки
$\dot{C}H_2COOCH_3$	320	—	и. р. метилтиогликолята в воде	270
$\dot{C}H_2COOCH_3$	320	0,8	и. р. хлорметилацетата в воде	271
$\dot{C}H_2COOCH_3$	320	—	и. р. глицинметилацетата в воде	271
$\dot{C}H_2COOC_2H_5$	300	—	и. р. этилацетата с N_2O	272
	310	—	и. р. этилацетата	272
$CH_3COO\dot{C}HCH_2OH$	300	1,56	и. р. уксусно-2-оксиэтилового эфира	263
$\sim CH_2-\dot{C}-CH_2 \sim$ $COOCH_3$	314	—	р. полиметилметакрилата	273
$\dot{C}H_2CHO$	~ 300	0,26	и. р. этиленгликоля в воде	227
$\dot{C}H_2CHO$	—	$\epsilon_{300}=0,26$	и. р. уксусно-2-оксиэтилового эфира	263
$\dot{C}H_2COSCH_3$	~ 285	—	р. ацетона, 77 К	264
$\dot{C}H_2COSCH_3$	295	$0,85 \pm 0,15$	и. р. ацетона, 293 К	222
$CH_3\dot{C}HCOCH_3$	315	—	р. метилэтилкетона, 77 К	265
$CH_3CO\dot{C}HCH_2OH$	230—350	—	и. р. метилвинилкетона в воде	274
$\dot{C}OOH$	250 ± 5	—	и. р. муравьиной кислоты	267
$\dot{C}H_2COOH$	320	0,65	и. р. уксусной кислоты в воде	268
$\dot{C}H_2COOH$	240, 365	—	р. глицина, аланина	269
$\dot{C}H_2COOH$	310	0,31	р. CH_3COOH в 10 М H_2SO_4 , 80 К	192
$\dot{C}H_2COOH$	320	0,67	и. р. тиогликолевой кислоты в воде	270
$\dot{C}H_2COOH$	300	—	и. р. уксусной кислоты в воде	271
$CH_3\dot{C}HCOOH$	300	0,7	и. р. пропионовой кислоты в воде	268
$CH_3CH_2\dot{C}HCOOH$	280	—	и. р. масляной кислоты в воде	268
$HOOC\dot{C}HCOOH$	340	0,4	и. р. малоновой кислоты в воде	268

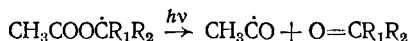
* Обозначения те же, что в табл. 1.

ванном перекисью водорода фотолизе при 77 К. При действии света с $290 \leq \lambda \leq 380$ нм на радикалы $\text{RCOO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ наблюдалось образование метильных и формильных радикалов, а также радикалов, дающих в спектрах ЭПР синглетную линию. При этом общее число свободных валентностей возрастало, что связывалось с протеканием следующих реакций:



Синглетная линия в спектрах ЭПР была отнесена к радикалам типа $\text{RCOO}\cdot$ (устойчивым, по мнению авторов, к действию света), $\text{R}\dot{\text{O}}$ и $\text{ROSO}\cdot$ (вступающим в фотохимические реакции). Подобная интерпретация спектров вызывает серьезные возражения, поскольку известно²⁷⁶, что радикалы типа $\text{RCOO}\cdot$ неустойчивы и самопроизвольно распадаются, а радикалы типа $\text{R}\dot{\text{O}}$ не могут стабилизироваться в матрицах сложных эфиров. Аналогичные изменения в спектрах ЭПР наблюдали при сенсibiliзованном ароматическими соединениями фотолизе метилацетата при 77 К²⁷⁷.

Проведено подробное исследование фотохимических реакций свободных радикалов, образующихся при сенсibiliзованном ароматическими соединениями фотолизе и γ -радиолизе алкилацетатов при 77 К^{182, 278–280}. Установлено, что радикалы, образовавшиеся в результате отрыва атома водорода из спиртовой части молекулы, эффективно фотолизуются светом с $\lambda = 365$ нм, давая ацетильные радикалы и молекулы соответствующих альдегидов и кетонов:

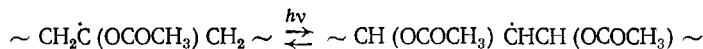


Действие света с $\lambda \geq 300$ нм на радикалы, возникшие при отрыве атома водорода из кислотной части молекул, полученных при γ -облучении (77 К) сложных эфиров α -галогенкислот, не приводило к заметному изменению спектров ЭПР²⁸⁰. Возможно, что в этом случае реакция протекает по следующему механизму:



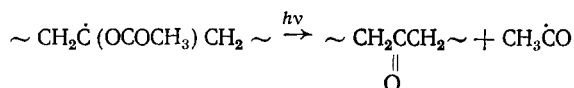
Однако отсутствие данных о продуктах фотолиза не позволяет в настоящее время окончательно установить его механизм.

Большой интерес представляет изучение фотохимических реакций радикалов сложных эфиров в полимерных матрицах — поливинилацетате (ПВА), полиметилметакрилате (ПММА) и других. Установлено^{76, 155, 281–283}, что действие света с $\lambda \leq 380$ нм на радикалы $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{OSOCN}_3) \cdot$, $\cdot \text{CH}_2 \sim$, которые образуются в ПВА, γ -облученном при 77 К, приводит к образованию радикалов, дающих спектр ЭПР из четырех линий с расщеплением 23 гс и соотношением интенсивностей 1:3:3:1. При выдерживании образцов ПВА при 77 К восстанавливается исходный спектр ЭПР. Наблюдаемые превращения радикалов в ПВА были объяснены протеканием реакции изомеризации макрорадикалов^{76, 155, 282}:



Однако исследование газообразных продуктов, образующихся при фотолизе радикалов $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{OSOCN}_3) \text{CH}_2 \sim$ светом с $\lambda \geq 360$ нм, показало²⁸³, что при этом происходит накопление значительных количеств ме-

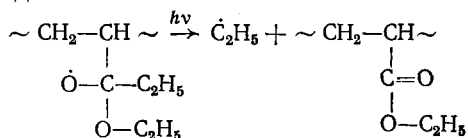
тана и окиси углерода. Следовательно, и в этом случае имеет место фотодиссоциация макрорадикалов



и последующий фотолиз ацетильных радикалов. Таким образом, наблюдавшийся в работах ^{76, 155, 281, 282} четырехлинейный спектр ЭПР относится к метильному радикалу, а не к $\sim \text{CH}(\text{O}\text{C}\text{O}\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{H}\text{CH}(\text{O}\text{C}\text{O}\text{CH}_3)\sim$.

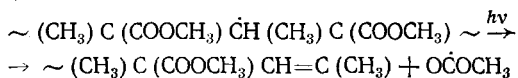
При действии света на γ -облученные при 77 К образцы ПММА ^{282, 284}, полиметилакрилата и поли-*n*-гексилметакрилата ²⁸⁴ наблюдались изменения спектров ЭПР, которые были объяснены протеканием ряда фотохимических реакций свободных радикалов. Однако предложенный авторами ²⁸⁴ механизм этих процессов является неточным из-за ошибочной интерпретации некоторых сигналов в спектрах ЭПР.

При действии света на γ -облученный при 77 К полиэтилакрилат ²⁸⁵ исчезает радикальная частица, дающая синглетный спектр ЭПР, и образуются этильные радикалы:



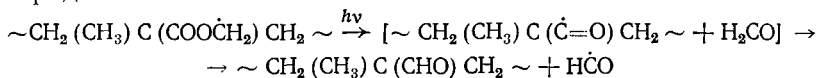
Однако скорее всего наблюдаемые изменения спектров ЭПР связаны либо с фотохимическими реакциями ацильных радикалов, либо с фотолизом соответствующего анион-радикала, который может стабилизироваться в матрице сложных эфиров при γ -радиолизе ^{286, 287}.

Наиболее подробно механизм фотохимических реакций радикалов в ПММА исследован в работах ^{198, 199, 288}. На основании анализа спектров ЭПР установлено, что радикалы в ПММА вступают в следующие фотохимические реакции:

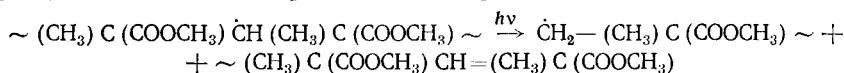


Радикалы $\text{O}\dot{\text{C}}\text{O}\text{OCH}_3$ диссоциируют при действии света с $\lambda \leq 380$ нм с образованием $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и CO_2 (радикалы $\text{O}\dot{\text{C}}\text{OR}$, как установлено в работе ²⁸⁹, имеют максимум поглощения при $\lambda = 330-335$ нм; $\epsilon \sim 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; квантовый выход фотолиза при действии света с $\lambda = 313$ нм при 77 К равен 0,24).

Радикалы, образовавшиеся в результате отрыва атома водорода из спиртовой части в ПММА, диссоциируют при действии света с образованием радикалов $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$:



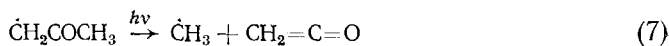
Кроме того, можно было ожидать, что в ПММА могут происходить фотохимические реакции срединных макрорадикалов, приводящие к разрыву основной полимерной цепи, например:



Изучение деструкции ПММА при инициированном хлорным железом и ферроцианидом калия фотолиза ПММА ^{290, 291} и при прямом и сенсоби-

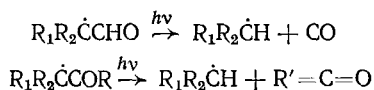
лизированном ароматическими соединениями фотолизе^{287, 292, 293} показало, что разрушение основной цепи полимера происходит, главным образом, в термических, а не в фотохимических реакциях радикалов.

При исследовании методом ЭПР фотолиза жидкого ацетона в присутствии различных добавок установлено, что наряду со спектром, принадлежащим радикалу $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COCH}_3$, имеются линии, принадлежащие метильному радикалу²⁹⁴. На основании этого авторы предположили, что при действии света идет следующая реакция:



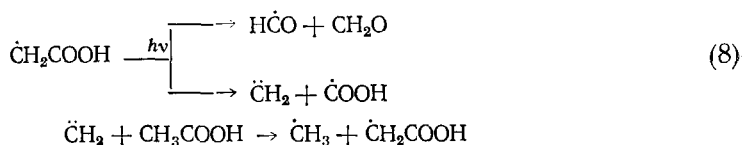
Действие света с $\lambda \leq 340$ нм на радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COCH}_3$, стабилизирующиеся в γ -облученном при 77 К ацетоне, приводило к уменьшению их концентрации и одновременному росту концентрации метильных радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и ацетильных радикалов, дающих синглетный спектр ЭПР²⁶⁴. Константы скорости гибели ацетонильных радикалов и накопления радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, полученных из линейных участков кинетических кривых, оказались приблизительно равными. Эти данные подтверждают, что распад ацетонильного радикала осуществляется по реакции (7). Причиной появления радикалов $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ может являться фотолиз кетена и последующие темновые реакции с участием CO. Аналогичные результаты получены при изучении фотолиза ацетона в присутствии перекиси водорода²⁹⁵.

Изучен механизм фотолиза алифатических альдегидов и кетонов при 77 К (уксусный, пропионовый, изомасляный, альдегиды; метилэтилкетон, метилизопропилкетон, диэтилкетон). Обнаружено^{173, 265, 296}, что при действии света с длиной волны $\lambda \leq 340$ нм на радикалы в альдегидах и кетонах происходят изменения спектров ЭПР, связанные, по мнению авторов, с протеканием таких реакций:



Важно отметить, что механизм реакций предложен лишь на основании анализа сложных спектров ЭПР, и, по-видимому, является многостадийным.

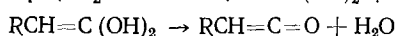
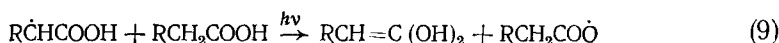
При действии полного света ртутной лампы высокого давления при 77 К на растворы перекиси водорода в уксусной кислоте наблюдалось (методом ЭПР) образование метильных и формильных радикалов и частиц, дающих синглетный спектр ЭПР. Авторы²⁷⁵ считают, что при действии света с $\lambda \leq 400$ нм протекает разветвленный цепной процесс фотолиза радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ с образованием радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, HCO и $\dot{\text{C}}\text{OOH}$:



Образование метильных радикалов при фотолизе светом с $\lambda \geq 270$ нм радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$, полученных γ -радиолизом водных растворов уксусной кислоты при 77 К, наблюдалось в работе²⁹⁷. Расчет электронного строения радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ по методу ППДП показывает¹⁹², что при $\sigma \rightarrow \pi^*$ -возбуждении наиболее вероятна диссоциация связи C—OH (энер-

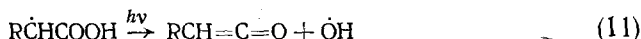
гия связи $\sim 2,5$ эв). Вероятность диссоциации по C—C-связи уменьшается, что ставит под сомнение возможность осуществления реакции (8).

Наиболее подробно фотохимические реакции радикалов монокарбоновых кислот исследованы в работах ^{192, 298}. Установлено, что действие света с $300 \leq \lambda \leq 400$ нм на радикалы $\dot{\text{R}}\text{CHCOOH}$, образующиеся в γ -облученных уксусной, пропионовой, масляной, изовалериановой кислотах, приводит к образованию (среди прочих продуктов реакции) CO_2 и углеводородов RCH_3 с примерно равными выходами. Тот факт, что при фотолизе радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOD}$ в матрице CH_3COOD при 77 К происходит образование метильных радикалов, указывает на то, что радикалы $\dot{\text{R}}\text{CHCOOH}$ в возбужденном состоянии реагируют с окружающими молекулами:



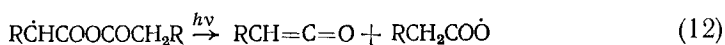
Квантовый выход реакции (9), измеренный по начальному линейному участку кривой накопления метильных радикалов в 10 и 25%-ных растворах уксусной кислоты в 10 М H_2SO_4 при действии света с $\lambda=310$ нм оказался равным $(4+2) \cdot 10^{-3}$.

Кроме реакции (9), при фотолизе радикалов $\dot{\text{R}}\text{CHCOOH}$ следовало ожидать протекания процессов, которые трудно зафиксировать с помощью метода ЭПР и анализа стабильных продуктов реакции, в частности, реакции (11):



Исследование фотолиза светом с $\lambda \geq 360$ нм радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$, полученных γ -облучением 10%-ного раствора монохлоруксусной кислоты в *n*-пропаноле при 77 К, показало, что при этом накапливаются *n*-пропанольные радикалы. Квантовый выход реакции для света с $\lambda=310$ нм равен $0,3 \pm 0,2$.

При действии света на радикалы, стабилизирующиеся при γ -облучении в уксусном, пропионовом и масляном ангидридах при 77 К, основным процессом является их диссоциация ²⁹⁹:



За диссоциацией следует самопроизвольный распад $\text{RCH}_2\text{CO}\dot{\text{O}}$ по реакции (10). Квантовый выход реакции (12), определенный по линейному участку кинетической кривой накопления радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ в уксусном ангидриде при действии света с $\lambda=313$ нм при 77 К, равен $0,9 \pm 0,1$.

Таким образом и в случае радикалов сложных эфиров, альдегидов, кетонов, кислот и ангидридов кислот основным процессом при действии света в полосе поглощения является их диссоциация.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на кажущееся многообразие фотохимических реакций радикалов в различных системах, имеются определенные закономерности, позволяющие с той или иной вероятностью прогнозировать тип реакции в зависимости от типа возбуждения ⁶. Как видно из табл. 8, радикалы с $\pi-\sigma^*$ и $\sigma-\pi^*$ -возбуждением вступают практически только в реакцию фотодиссоциации, причем квантовые выходы этих процессов велики.

ТАБЛИЦА 8

Фотохимические реакции свободных радикалов разных типов

Радикалы	Возбуждение	Тип реакции	Квантовый выход	Ссылки
Алкильные	$\pi \rightarrow \sigma^*$	диссоциация	0,01	30
Алкильные	$\pi \rightarrow \sigma^*$	замещение	$0,5 \pm 0,15$	30
Перекисные	$n \rightarrow \pi^*$	диссоциация; замещение	$(0,04 \pm 0,01) \div (0,7 \pm 0,3)$	150, 151
Ацильные	$\sigma \rightarrow \pi^*$	диссоциация	—	—
Спиртов	$\pi \rightarrow \sigma^*$	диссоциация; ионизация (?)	$0,3 \pm 0,2$	180, 192
Простых эфиров	$\pi \rightarrow \sigma^*$	диссоциация	$0,3 \pm 0,2$	180, 192
Сложных эфиров	$\pi \rightarrow \sigma^*$	диссоциация	—	—
Альдегидов	$\pi \rightarrow \sigma^*$	диссоциация	—	—
Кетонов	$\pi \rightarrow \sigma^*$	диссоциация	—	—
Кислот	$\pi \rightarrow \sigma^*$	диссоциация	$0,3 \pm 0,2$	192, 298
Ангидридов кислот	$\pi \rightarrow \sigma^*$	диссоциация	$0,9 \pm 0,1$	192, 299

Менее определенные выводы можно делать о направлении фотохимических реакций с $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждением; здесь необходимо получение дополнительных экспериментальных и расчетных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Червоненко, С. Я. Пшежецкий, Химия высок. энергий, 9, 559 (1975).
2. А. Habersbergerova, I. Janovsky, J. Teplý, Radiat. Res. Rev., 1, 109 (1968); 4, 123 (1972).
3. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Туников, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», М., 1972, стр. 381.
4. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. И. Туников, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 6, 159 (1974).
5. С. Я. Пшежецкий, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 20, 84 (1975).
6. А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 44, 2171 (1975).
7. Э. Р. Клинипонг, В. К. Милинчук, Обзоры по отдельным производствам химической промышленности, вып. 6, НИИТЭХИМ, М., 1976.
8. Г. Герцберг, Спектры и строение простых свободных радикалов, «Мир», М., 1974, стр. 161.
9. G. Herzberg, J. Shoosmith, Canad. J. Phys., 34, 523 (1956).
10. G. Herzberg, Proc. Roy. Soc., A262, 291 (1961).
11. D. A. Parkes, D. M. Paul, C. P. Quinn, R. C. Robson, Chem. Phys. Letters, 23, 425 (1973).
12. P. D. Pacey, Там же, 23, 394 (1973).
13. R. Harvey, P. F. Jessen, Nature (Phys. Sci), 241, 102 (1973).
14. G. C. Stevens, R. M. Clarke, E. J. Hart, J. Phys. Chem., 76, 3863 (1972).
15. H. C. Christensen, G. Nilsson, K. A. Thomas, T. Reitterger, Chem. Phys. Letters, 22, 533 (1973).
16. H. E. van den Bergth, A. B. Collear, Trans. Faraday Soc., 66, 2681 (1970).
17. D. G. Horne, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A315, 301 (1971).
18. M. L. Pohjonen, L. Leinonen, H. Lemmetyinen, J. Kashikallio, Finn. Chem. Letters, 1974, 207.
19. B. Hickel, J. Phys. Chem., 79, 1054 (1975).
20. D. A. Parkes, D. M. Paul, C. P. Quinn, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 72, 1935 (1976).
21. J. J. McCarvey, W. P. McGrath, Trans. Faraday Soc., 60, 2196 (1964).
22. C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, J. W. Boyle, P. J. Ogren, J. Phys. Chem., 81, 3 (1977).
23. F. C. James, J. A. Kerr, J. P. Symons, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 78, 204 (1974).
24. M. Levy, J. P. Simons, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 71, 561 (1975).
25. D. A. Parkes, D. M. Paul, C. P. Quinn, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 72, 1952 (1976).
26. A. G. Gaydon, G. N. Spokes, J. van Suchtelen, Proc. Roy. Soc., A256, 323 (1960).
27. H. R. Wendt, D. Wyrsh, H. E. Hunziker, Ber. Bunsenges phys. Chem., 78, 201 (1974).

28. R. W. F. Lonwrier, W. H. Hamill, J. Phys. Chem., 73, 1707 (1969).
29. D. A. Parkes, C. P. Quinn, Chem. Phys. Letters, 33, 483 (1975).
30. М. Я. Мельников, Н. В. Фок, Тезисы докл. III Всесоюзн. совещ. по фотохимии, Ростов-на-Дону, 1977, стр. 201.
31. L. W. Burggraf, R. F. Firestone, J. Phys. Chem., 75, 508 (1971).
32. M. C. Sauer, I. Mani, Там же, 72, 3856 (1968).
33. J. E. Jordan, D. W. Pratt, J. Am. Chem. Soc., 96, 5588 (1974).
34. A. Ekstrom, R. Suenram, J. E. Willard, J. Phys. Chem., 74, 1888 (1970).
35. V. I. Sklayrenko, M. Ya. Melnikov, N. V. Fock, Chem. Commun., 1975, 167.
36. М. Я. Мельников, В. И. Скляренко, Н. В. Фок, ДАН СССР, 218, 758 (1974).
37. R. H. Schuler, L. K. Patterson, Chem. Phys. Letters, 27, 369 (1974).
38. T. Soylemez, R. H. Schuler, J. Phys. Chem., 78, 1052 (1974).
39. J. Rabani, M. Pick, M. Simic, Там же, 78, 1049 (1974).
40. M. Ebert, J. P. Keeme, E. J. Land, A. J. Swallow, Proc. Roy. Soc., A287, 1 (1965).
41. M. Simic, R. Hayon, J. Phys. Chem., 75, 1677 (1971).
42. T. Reithberger, Radiochem. Radioanal. Letters, 5, 349 (1970).
43. R. H. Partridge, J. Chem. Phys., 52, 1277 (1970).
44. D. C. Waterman, M. Dole, J. Phys. Chem., 71, 1906 (1970).
45. D. M. Bodily, M. Dole, J. Chem. Phys., 45, 1428, 1433 (1966).
46. В. В. Василенко, Э. Р. Клинишонт, В. К. Малинчук, Химия высок. энергий, 8, 273, (1974).
47. B. Lesique, L. Gilles, R. J. Woods, Canad. J. Chem., 52, 1135 (1974).
48. Ю. А. Курюшин, В. А. Полуэктов, Ж. физ. химии, 46, 1746 (1972).
49. M. Iwasaki, K. Toriyama, J. Chem. Phys., 47, 559 (1967).
50. M. Iwasaki, K. Toriyama, Там же, 46, 2852 (1967).
51. P. B. Ayscough, C. Thomson, Trans. Faraday Soc., 58, 1477 (1962).
52. P. B. Ayscough, J. K. Ivin, J. M. O'Donnel, C. Thomson, V Int. Symp. on Free Radicals, Uppsala, 1961.
53. N. Leray, J. Roncin, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 4, 347 (1972).
54. Н. Ф. Шамонина, А. Г. Кротов, Химия высок. энергий, 6, 478 (1972).
55. Y. Kidani, S. Uno, H. Koike, M. Iwasaki, Ann. Rept. Fac. Pharm. Nagoya Sity Univ., 19, 22 (1971).
56. M. Iwasaki, T. Ichikawa, K. Toriyama, J. Polym. Sci., B5, 423 (1967).
57. K. Tsuji, T. Seiki, Polymer J., 1, 133 (1970).
58. Э. Р. Клинишонт, В. К. Малинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомол. соед., A15, 1963 (1973).
59. Э. Н. Телешов, В. А. Шарпатый, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Ж. структ. химии, 5, 627 (1964).
60. H. Nishimura, N. Tamura, Y. Tabata, K. Oshima, J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.), 73, 1227, 1233 (1970).
61. H. Nishimura, N. Tamura, Y. Tabata, K. Oshima, J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.), 91, 787 (1970).
62. F. C. Adam, I. R. H. Marshae, Canad. J. Chem., 54, 3833 (1976).
63. Е. М. Бурбо, Канд дис., МГУ, М., 1975.
64. F. J. Adrian, V. A. Bowers, E. L. Cochran, J. Chem. Phys., 63, 919 (1975).
65. А. А. Овчинников, В. Г. Плотников, Тезисы докл. III Всесоюзн. совещ. по фотохимии, Ростов-на-Дону, 1977, стр. 7.
66. K. Tsuji, F. Williams, J. Phys. Chem., 73, 4017 (1969).
67. В. С. Пудов, А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Высокомол. соед., B9, 622 (1967).
68. А. И. Богатырева, А. Г. Склярова, А. Л. Бучаченко, Химия высок. энергий, 5, 37 (1971).
69. Л. М. Байдер, Канд. дис., МГУ, М., 1971.
70. Л. М. Байдер, М. В. Воеводская, Н. В. Фок, Химия высок. энергий, 5, 422 (1971).
71. В. П. Малинская, Л. М. Байдер, Н. В. Фок, Там же, 3, 91 (1969).
72. H. Yoshida, B. Ranby, J. Polym. Sci., B12, 1155 (1964).
73. B. Ranby, H. Yoshida, Там же, C10, 236 (1966).
74. H. L. Browning, I. R. H. Ackerman, H. W. Patton, J. Polym. Sci., A-1, 4, 1433 (1966).
75. В. К. Малинчук, Высокомол. соед., 7, 1293 (1965).
76. В. К. Малинчук, Э. Р. Клинишонт, Химия высок. энергий, 1, 352 (1967).
77. K. Tsuji, T. Seiki, J. Polym. Sci. Polym. Letters, 10, 139 (1972).
78. В. В. Василенко, Э. Р. Клинишонт, В. К. Малинчук, Тезисы докл. III Всесоюзн. совещ. по фотохимии, Ростов-на-Дону, 1977, стр. 167.
79. K. Tsuji, S. Okamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2827 (1969).
80. K. Tsuji, H. Yoshida, K. Hayashi, S. Okamura, Ann. Rept. of Japanese Association for Radiation Research on Polymers, 7, 119 (1965—1966).
81. D. J. Henderson, J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., 91, 3014 (1969).
82. М. Я. Мельников, Вестник МГУ, сер. хим., 1975, 55.

83. М. Я. Мельников, Там же, 1976, 495.
84. Т. Ichikawa, N. Ohta, J. Phys. Chem., 81, 560 (1977).
85. D. P. Lin, J. Chin. Chem. Soc., 21, 201 (1974).
86. A. J. Elliot, F. C. Adam, Canad. J. Chem., 52, 102 (1974).
87. D. D. Wilkey, H. W. Fenrick, J. E. Willard, J. Phys. Chem., 81, 220 (1977).
88. E. D. Sprague, J. E. Willard, J. Chem. Phys., 63, 2603 (1975).
89. Г. К. Васильев, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, 4, 497 (1963).
90. D. H. Ellison, G. A. Salmon, F. Wilkinson, Proc. Roy. Soc., A328, 23 (1972).
91. В. Е. Зубарев, Тезисы докл. Конференции молодых ученых г. Москвы, М., 1978, стр. 116.
92. В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко, Успехи химии, 48, 1361 (1979).
93. C. Chachaty, A. Forchioni, Compt. rend., C268, 300 (1969).
94. Y. Takegami, S. Imamura, F. Masuda, Y. Watanabe, J. Chem. Soc., Japan (Ind. Chem. Sect.), 72, 1876 (1969).
95. В. И. Курьянкина, В. Н. Шадрин, Э. Н. Казбеков, В. А. Молотков, М. К. Буркина, Ж. общей химии, 44, 1593 (1974).
96. Т. А. Гарибян, А. А. Мантаян, А. Б. Налбандян, А. С. Саакян, Арм. хим. ж., 24, 13 (1971).
97. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. Н. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», М., 1972, стр. 124.
98. J. A. Chromley, A. C. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 78, 2934 (1956).
99. D. N. Stharamoto, J. F. Duncan, J. Phys. Chem., 67, 2126 (1963).
100. О. Ф. Ходжаев, Б. Г. Еришов, А. К. Пикаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 246.
101. I. A. Taub, K. Eiben, J. Chem. Phys., 49, 2499 (1968).
102. J. W. Boyle, J. A. Chromley, C. J. Hochenadel, J. F. Riley, J. Phys. Chem., 73, 2886 (1969).
103. P. Pagsberg, H. Christenen, J. Rabani, G. Nilsson, J. Fenger, S. O. Nielsen, Там же, 73, 1029 (1969).
104. J. K. Thomas, J. Rabani, M. S. Matheson, E. J. Hart, S. Gordon, Там же, 70, 2409 (1966).
105. D. M. Bradley, in Pulse Radiolysis, Acad. Press, London, 1965, p. 289.
106. D. M. Brown, F. S. Dainton, D. C. Walker, J. P. Keene, Там же, p. 221.
107. J. Rabani, Adv. Chem. Ser., 81, 131 (1968).
108. Hch. Büchler, R. E. Buhler, R. Cooper, J. Phys. Chem., 80, 1549 (1976).
109. G. G. Jajson, B. J. Parsons, A. J. Swallow, J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 69, 1597 (1973).
110. S. O. Nielsen, Proc. X, Czech. Ann. Meeting on Radiation Chemistry, Marianske Lazne, 1970, p. 406.
111. W. D. McGrath, J. J. McCarvey, Nature, 201, 991 (1964).
112. J. J. McCarvey, W. D. McGrath, Trans. Faraday Soc., 60, 2196 (1964).
113. F. Lenci, H. Neubacher, Chem. Phys. Letters, 16, 28 (1972).
114. J. Moan, Photochem. Photobiol., 22, 111 (1975).
115. G. Czapski, L. M. Dorfman, J. Phys. Chem., 68, 1169 (1964).
116. S. Gordon, E. J. Hart, J. K. Thomas, Там же, 68, 1262 (1964).
117. G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, Proc. Roy. Soc., A289, 321 (1966).
118. T. T. Pankert, H. S. Johnston, J. Chem. Phys., 56, 2824 (1972).
119. B. H. Bielski, H. A. Schwarz, J. Phys. Chem., 72, 3836 (1968).
120. J. Rabani, S. O. Nielsen, Там же, 73, 3736 (1969).
121. H. Kijewski, J. Troe, Int. J. Chem. Kinet., 3, 223 (1971).
122. D. Behar, G. Czapski, Isr. J. Chem., 8, 699 (1970).
123. H. Kijewski, J. Troe, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 75, 1131 (1971).
124. C. J. Hochenadel, J. A. Chromley, P. J. Ogren, J. Chem. Phys., 56, 4426 (1972).
125. H. Kijewski, J. Troe, Helv. Chim. Acta, 55, 205 (1972).
126. Г. М. Зими́на, Н. А. Бах, Химия высок. энергий, 8, 56 (1974).
127. Г. М. Зими́на, А. Л. Карасев, Н. А. Бах, Там же, 5, 176 (1971).
128. R. L. McCarthy, A. MacLachlan, Trans. Faraday Soc., 56, 1187 (1960).
129. R. L. McCarthy, A. MacLachlan, Там же, 57, 1107 (1961).
130. R. L. McCarthy, A. MacLachlan, J. Chem. Phys., 35, 1625 (1961).
131. Н. А. Бах, Г. М. Зими́на, Химия высок. энергий, 3, 92 (1969).
132. K. Stockhausen, A. Fojtik, A. Henglein, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 74, 34 (1970).
133. J. Rabani, D. Klug-Roth, J. Phys. Chem., 78, 2089 (1974).
134. K. Stockhausen, A. Henglein, G. Beek, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 73, 567 (1969).
135. Y. Iian, J. Rabani, A. Henglein, J. Phys. Chem., 80, 1558 (1976).
136. L. M. Dorfman, I. A. Taub, R. E. Buhler, J. Chem. Phys., 36, 3051 (1962).
137. E. Hayon, M. Simic, J. Am. Chem. Soc., 95, 6681 (1973).
138. L. R. Josimovic, I. G. Draganic, V. M. Markovic, Гласник Хем. другит. Београд, 41, 75 (1976).
139. Ю. А. Ки́рюшин, В. А. Полуэктов, Кинетика и катализ, 16, 1118 (1975).

140. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, ДАН СССР, 152, 665 (1963).
141. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомол. соед., B12, 88 (1970).
142. Ю. А. Ершов, А. Ф. Луковников, А. А. Батурина, Кинетика и катализ, 7, 601 (1966).
143. Ю. А. Ершов, Ю. В. Гак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 778.
144. М. Я. Мельников, Л. М. Байдер, Н. В. Фок, Химия высок. энергий, 11, 338 (1977).
145. J. T. Martin, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A220, 322 (1953).
146. М. А. Поспелова, В. Г. Белоконов, В. С. Гурман, ДАН СССР, 212, 414 (1973).
147. В. С. Гурман, Г. Б. Сергеев, Ж. физ. химии, 44, 1086 (1970).
148. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, С. М. Дмитриев, А. И. Куриленко, Высокомол. соед., A14, 1596 (1972).
149. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Там же, B15, 35 (1973).
150. В. В. Василенко, Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Химия высок. энергий, 10, 428 (1976).
151. V. K. Milinchuk, E. R. Klinshpont, V. V. Vasilenko, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 1419 (1976).
152. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомол. соед., A12, 1505 (1970).
153. S. Siegel, H. Hedgpeth, J. Chem. Phys., 46, 3904 (1967).
154. P. Hedvig, J. Polym. Sci., A1, 1145 (1969).
155. В. К. Милинчук, Э. Р. Клишпонт, С. Я. Пшежецкий, в сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», М., 1966, стр. 211.
156. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Химия высок. энергий, 1, 242 (1967).
157. T. Tagawa, H. Amemiya, I. Shinochara, M. Hagiwara, T. Kagia, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 2843 (1975).
158. M. Hagiwara, T. Tagawa, H. Amemiya, K. Araki, I. Shinochara, T. Kagia, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2167 (1976).
159. V. K. Milinchuk, E. R. Klinshpont, J. Polym. Sci., C40, 1 (1973).
160. C. Chachaty, E. Hayon, Nature, 200, 59 (1963).
161. C. Chachaty, E. Hayon, J. chim. phys., 61, 1115 (1964).
162. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 5, 1008 (1964).
163. А. К. Пискунов, Д. Н. Шигорин, Теор. exper. химия, 3, 266 (1967).
164. А. К. Пискунов, Н. В. Верейн, Г. А. Озеров, Ж. физ. химии, 41, 1524 (1967).
165. F. Dainton, G. Salmon, P. Wardman, Proc. Roy. Soc., A313, 1 (1969).
166. H. Hirai, M. Fujiwara, J. Chem. Soc. Japan, 1972, 968.
167. C. Chachaty, A. Forchioni, J. chim. phys., 66, 929 (1969).
168. H. S. Judeikis, S. Siegel, J. Chem. Phys., 43, 3625 (1965).
169. J. E. Bennett, B. Mile, B. Ward, Chem. Commun., 1969, 13.
170. J. E. Bennett, B. Mile, A. Thomas, B. Ward, Adv. Phys. Org. Chem., 8, 1 (1970).
171. J. E. Bennett, B. Mile, Trans. Faraday Soc., 67, 1587 (1971).
172. Н. Д. Чувылкин, Г. М. Жидомиров, Ж. структ. химии, 13, 236 (1972).
173. М. Я. Мельников, Л. М. Байдер, Н. В. Фок, ДАН СССР, 206, 122 (1973).
174. H. M. Heuvel, K. C. Lind, J. Polym. Sci., A-2, 8, 401 (1970).
175. K. Tsuji, T. Seiki, J. Polym. Sci., A-1, 9, 3063 (1971).
176. Y. Hama, K. Hosono, Y. Furui, K. Shinochara, J. Polym. Sci., A-1, 9, 1411 (1971).
177. Y. Hama, T. Ooi, K. Shinochara, Polymer, 15, 787 (1974).
178. Y. Hama, K. Shinochara, Molec. Phys., 18, 279 (1970).
179. J. E. Guillet, Polymer Engng. Sci., 14, 482 (1974).
180. В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, С. Я. Пшежецкий, Химия высок. энергии, 4, 450 (1970).
181. Г. Б. Парийский, Л. М. Постников, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Высокомол. соед., A16, 482 (1974).
182. Т. Бетгер, В. К. Фуки, Н. В. Фок, ДАН СССР, 207, 632 (1972).
183. G. E. Ewing, W. E. Thompson, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., 32, 927 (1960).
184. D. A. Ramsay, J. Chem. Phys., 21, 960 (1953).
185. J. W. C. Johns, S. H. Priddle, D. A. Ramsay, Disc. Faraday Soc., 35, 90 (1963).
186. D. E. Milligan, M. E. Jacox, J. Chem. Phys., 51, 277 (1969).
187. D. E. Milligan, M. E. Jacox, A. M. Bass, J. J. Comeford, D. E. Mann, J. Chem. Phys., 42, 3187 (1965).
188. D. K. W. Wang, W. E. Jones, J. Photochem., 1, 147 (1972).
189. M. E. Jacox, D. E. Milligan, J. Chem. Phys., 43, 866 (1966).
190. S. Noda, K. Fueki, Z. Kuri, Там же, 49, 3287 (1968).
191. L. Josimovic, J. Teply, O. I. Micic, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 72, 285 (1976).
192. В. С. Червоненко, Канд. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1973.
193. F. S. Dainton, G. A. Salmon, U. F. Zucker, Proc. Roy. Soc., A320, 1 (1970).
194. T. Yashitake, Kobunshi Kagaku, 29, 467 (1972).
195. R. H. Walsh, S. W. Benson, J. Phys. Chem., 70, 3751 (1966).
196. S. W. Benson, J. Chem. Educ., 42, 502 (1965).

197. J. A. Kerr, A. C. Lloyd, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2480 (1967).
198. Г. Б. Парийский, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1973**, 2207.
199. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, *Высокомолекуляр. соед.*, **A17**, 1504 (1975).
200. Г. Б. Парийский, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1973**, 1054.
201. G. B. Pariysky, L. M. Postnikov, D. Ya. Toptygin, E. Ya. Davidov, *J. Polym. Sci.*, **C1973**, 1287.
202. Я. Н. Малкин, М. Я. Мельников, Н. В. Фок, *Химия высок. энергий*, **9**, 281 (1975).
203. В. В. Первухин, С. В. Камышан, А. А. Обыкновенный, Р. З. Сагдеев, *Химия высок. энергий*, **11**, 283 (1977).
204. M. Simic, P. Neta, E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3794 (1969).
205. M. C. Sauer, B. Ward, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3971 (1967).
206. A. Habersbergerova, L. Josimovic, J. Teply, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 669 (1970).
207. A. Habersbergerova, L. Josimovic, J. Teply, *Там же*, **66**, 656 (1970).
208. J. H. Baxendale, M. A. J. Rodgers, M. D. Ward, *J. Chem. Soc.*, **A1970**, 1246.
209. F. S. Dainton, J. P. Keene, T. J. Kemp, G. A. Salmon, J. Teply, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 265.
210. F. S. Dainton, G. A. Salmon, J. Teply, *Proc. Roy. Soc.*, **A286**, 27 (1965).
211. R. S. Alger, T. H. Anderson, L. A. Webb, *J. Chem. Phys.*, **30**, 695 (1959).
212. S. Fujii, J. E. Willard, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4313 (1970).
213. C. F. Cullis, J. M. Francis, Y. Raef, A. J. Swallow, *Proc. Roy. Soc.*, **A300**, 443 (1967).
214. J. W. Fletcher, P. J. Richards, W. Seddom, *Canad. J. Chem.*, **48**, 3765 (1970).
215. A. Bernas, D. Grand, C. Chachaty, *Proc. X Czech. Ann. Meeting on Radiation Chemistry*, Mariánské Lázně, 1970, p. 358.
216. T. A. Taub, L. M. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4053 (1962).
217. L. M. Dorfman, I. A. Taub, *Там же*, **85**, 2370 (1963).
218. C. Chachaty, A. Forchioni, J. Desalos, *Compt. rend.*, **C270**, 449 (1970).
219. A. Bernas, D. Grand, C. Chachaty, *Chem. Commun.*, **1970**, 1667.
220. L. Gilles, A. W. Boyd, *Canad. J. Chem.*, **54**, 531 (1976).
221. В. С. Гурман, В. И. Папицова, *ДАН СССР*, **196**, 1117 (1971).
222. M. Nakashima, E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1910 (1971).
223. S. Gordon, E. J. Hart, J. K. Thomas, *Там же*, **68**, 1263 (1964).
224. Ф. Куш, Х. С. Багдасарьян, *Ж. физ. химии*, **40**, 1339 (1966).
225. G. Porter, S. K. Dogra, R. O. Laffey, S. E. Sugamori, R. W. Yip, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **69**, 1462 (1973).
226. Y. Raef, A. J. Swallow, *J. Phys. Chem.*, **70**, 4072 (1966).
227. K. M. Bansal, M. Gratzel, A. Heuglein, E. Janata, *Там же*, **77**, 16 (1973).
228. J. S. Moore, A. F. Norris, *Int. J. Radiat. Biol.*, **29**, 489 (1976).
229. В. С. Червоненко, *Химия высок. энергий*, **10**, 458 (1976).
230. В. С. Червоненко, С. Я. Пищецкий, *Высокомолекуляр. соед.*, **B19**, 783 (1977).
231. G. R. Roberts, M. Budzal, M. Dole, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **9**, 1729 (1971).
232. U. Borgwardt, W. Schnabel, A. Henglein, *Makromol. Chem.*, **127**, 176 (1969).
233. V. V. Voevodsky, *IV Symp. on Free Radical Stabilization*, Washington, 1959.
234. В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, **1**, 45 (1960).
235. R. H. Johnsen, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2088 (1959).
236. R. H. Johnsen, *Там же*, **65**, 2144 (1961).
237. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, **4**, 539 (1963).
238. Б. Н. Шелимов, *Канд. дисс.*, МГУ, М., 1964.
239. Н. М. Бажин, Э. Н. Кузнецов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, **7**, 732 (1966).
240. S. B. Milliken, R. H. Johnsen, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2116 (1967).
241. P. J. Sullivan, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 159 (1964).
242. M. Shiotani, C. Chachaty, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 28 (1974).
243. J. Moan, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **5**, 293 (1973).
244. J. Moan, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2220 (1975).
245. Е. И. Финкельштейн, *Высокомолекуляр. соед.*, **A9**, 70 (1967).
246. Т. В. Иванова, М. Я. Мельников, Н. В. Фок, *ДАН СССР*, **231**, 649 (1976).
247. M. C. R. Symons, M. G. Townsend, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 263, 277.
248. R. S. Alger, T. H. Anderson, L. A. Webb, *J. Chem. Phys.*, **35**, 49 (1961).
249. J. A. Brivati, N. Keen, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 237.
250. P. J. Sullivan, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1 (1962).
251. P. J. Sullivan, W. S. Koski, *Там же*, **85**, 384 (1963).
252. В. И. Мальцев, А. А. Петров, *Ж. орг. химии*, **1**, 2140 (1965).
253. В. И. Мальцев, А. А. Петров, *Там же*, **2**, 1182 (1966).
254. K. Shimokashi, Y. Mori, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 302 (1967).
255. R. H. Johnsen, D. A. Becker, *J. Phys. Chem.*, **67**, 871 (1963).
256. T. Ohmae, S. Ohnishi, H. Sakurai, I. Nitta, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4053 (1965).

257. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1747.
258. И. Е. Макаров, Б. Г. Ершов, Там же, 1970, 530.
259. N.-S. Non, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2497 (1976).
260. Ю. В. Гак, А. Ф. Луковников, Высокомол. соед., A12, 2415 (1970).
261. C. Chachaty, Compt. rend., C259, 2423 (1964).
262. S. Noda, K. Torimoto, K. Fueki, Z. Kuri, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 273 (1971).
263. T. Matsushige, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 79, 657 (1975).
264. Г. В. Пухальская, А. Г. Котов, С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, 40, 714 (1966).
265. М. Я. Мельников, Н. В. Фок, ДАН СССР, 206, 1391 (1972).
266. D. M. Camaioni, H. F. Waite, J. E. Jordan, D. W. Pratt, J. Am. Chem. Soc., 95, 7978 (1973).
267. G. V. Buxton, R. M. Sellers, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 69, 555 (1973).
268. P. Neta, M. Simic, E. Hayon, J. Phys. Chem., 73, 4207, 4214 (1969).
269. H. W. Shields, W. Marsh, P. J. Hamrick, J. Chem. Phys., 52, 6437 (1970).
270. M. Z. Hoffman, E. Hayon, J. Phys. Chem., 77, 990 (1973).
271. M. Simic, E. Hayon, Radiat. Res., 48, 244 (1971).
272. G. Ramanam, J. Phys. Chem., 80, 1553 (1976).
273. I. I. Ten Bosch, W. F. Verhelst, K. H. Chadwick, J. Polym. Sci. A-1, 10, 1679 (1972).
274. L. Josimovic, I. Draganic, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 5, 505 (1973).
275. В. И. Мальцев, Б. Н. Шелимов, А. Н. Петров, Ж. орг. химии, 4, 545 (1968).
276. А. Л. Бучаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, «Наука», М., 1974, стр. 95.
277. S. Mizutan, Y. Nakajima, S. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2002 (1970).
278. В. К. Фуки, Е. Б. Глазман, М. Я. Мельников, Н. В. Фок, Вестник МГУ, сер. хим., 1974, 706.
279. В. К. Фуки, Е. Б. Глазман, М. Я. Мельников, Н. В. Фок, Там же, 1976, 77.
280. В. К. Фуки, Канд. дисс., МГУ, М., 1975.
281. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, «Наука», М., 1971, стр. 35.
282. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомол. соед., 6, 1605 (1964).
283. В. К. Фуки, О. В. Зиньковская, Т. Беттгер, М. Я. Мельников, Н. В. Фок, ДАН СССР, 221, 1136 (1975).
284. В. Г. Виноградова, Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, Химия высок. энергий, 2, 128 (1968).
285. P. Hesse, A. Rosenberg, H. Heusinger, Europ. Polym. J., 9, 581 (1973).
286. A. Torikai, H. Kato, Z. Kuri, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 1606 (1976).
287. М. Я. Мельников, Н. В. Фок, Химия высок. энергий, 11, 277 (1977).
288. Ю. А. Михеев, Т. С. Поправко, Л. Л. Ясина, Д. Я. Топтыгин, Высокомол. соед., A15, 2470 (1973).
289. М. Я. Мельников, Е. М. Липскерова, О. М. Михайлик, Н. В. Фок, Тезисы докл. VII Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле, Черноголовка, 1978, стр. 350.
290. Н. И. Зайцева, Т. В. Похолок, Г. Б. Парийский, П. Я. Топтыгин, ДАН СССР 229, 906 (1976).
291. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Высокомол. соед. A19, 977 (1977).
292. М. Я. Мельников, Н. В. Фок, ДАН СССР, 231, 388 (1976).
293. O. V. Zinkovskaya, V. K. Fuki, M. Ya. Melnikov, N. V. Fock, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 16, 41 (1978).
294. H. Zeldes, D. Livingston, J. Chem. Phys., 45, 1946 (1966).
295. В. И. Мальцев, Ж. орг. химии, 3, 486 (1967).
296. М. Я. Мельников, Канд. дисс., МГУ, М., 1973.
297. В. И. Спицын, Г. П. Чернова, Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 777.
298. В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, Химия высок. энергий, 7, 53 (1973).
299. В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, Там же, 6, 95 (1972).