

УДК 541.127 : 541.515

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК  
ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Гасанов Р. Г., [Фрейдлина Р. Х.]

Дан анализ результатов, полученных в последние годы методом спиновых ловушек для решения ряда кинетических задач. Систематизированы значения констант скорости присоединения алкильных, полихлоралкильных, гетеро- и некоторых других радикалов к нитрозосоединениям и нитронам; обобщены кинетические данные, полученные с использованием метода спиновых ловушек при изучении изомеризации, фрагментации, элиминирования, замещения и присоединения.

Библиография — 127 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	447
II. Метод спиновых ловушек в кинетике . . . . .	447
III. Константы скорости присоединения радикалов к спиновым ловушкам . . . . .	452
IV. Использование метода спиновых ловушек для определения кинетических параметров изомеризации, фрагментации, элиминирования, замещения и присоединения . . . . .	457

## I. ВВЕДЕНИЕ

Метод спиновых ловушек (СЛ) широко и успешно используется для исследования механизмов реакций с участием радикалов [1—16]. Сущность этого метода заключается в том, что образующиеся в процессе реакции короткоживущие радикалы присоединяются к специально добавляемой в реакционную смесь СЛ. Это приводит к получению стабильных радикалов, которые могут быть идентифицированы ЭПР.

Круг соединений, которые могут быть использованы в качестве СЛ, довольно обширен. В настоящий обзор включены результаты, полученные при использовании в качестве СЛ нитрозосоединений и нитронов [1—10]. При захвате радикалов этими соединениями образуются, главным образом, нитроксильные радикалы, физико-химические свойства которых хорошо изучены [17—19]. Широкий выбор таких СЛ [1—7], их селективность [5, 20—23] и другие особенности [24—28] позволяют идентифицировать ЭПР радикалы различной природы.

Для идентификации радикалов, образующихся в ходе реакции, необходимо знать величины констант скорости присоединения их к СЛ. Эти данные нужны также для количественной оценки скорости отдельных стадий сложных химических процессов. В настоящее время для широкого круга радикалов определены величины констант скорости присоединения их к СЛ и получены кинетические данные, характеризующие различные стадии важных процессов радикальной химии. Обобщению этих результатов и анализу возможностей метода СЛ для изучения кинетики реакций посвящен настоящий обзор.

## II. МЕТОД СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК В КИНЕТИКЕ

Образующиеся в реакции радикалы  $\dot{R}_1$  взаимодействуют с СЛ, давая нитроксильные радикалы — спин-аддукты (СА):



Радикалы могут участвовать в реакциях:

а) присоединения



(M — мономер)

б) изомеризации:



в) фрагментации или элиминирования:

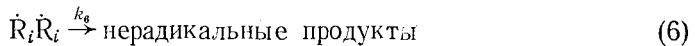


г) замещения:



Эти реакции конкурируют с реакцией (1), если их скорости соизмеримы со скоростью основной реакции (1).

Радикалы  $\dot{R}_i$ , где  $i=1-5$ , могут рекомбинировать или диспропорционировать:



При использовании метода СЛ подразумевается, что полученные в реакциях (1)–(5) радикалы быстрее захватываются ловушкой, чем превращаются в нерадикальные продукты. Константы скорости рекомбинации и диспропорционирования короткоживущих радикалов имеют величины порядка  $k_6 \sim 10^8 \div 10^{10}$  л/моль·с [29–35]. Если концентрация короткоживущих радикалов  $\dot{R}_i$ , зависящая от скорости инициирования реакции, не превышает  $10^{-7} \div 10^{-8}$  М, а  $[RNO]_0 \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$  М (наиболее часто используемые в эксперименте концентрации СЛ [1, 5]), то из условия  $k_i [RNO]_0 \gg 10^8 \div 10^{10} [\dot{R}_i]$  следует, что при

$$k_i \gg 10^2 \div 10^6 \text{ л/моль·с} \quad (7)$$

стадией (6) можно пренебречь ( $k_i$  — константа скорости присоединения радикалов  $\dot{R}_i$  к СЛ). Следовательно, если  $[CL]_0 \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$  М и соблюдается условие (7), то можно не учитывать стадию (6). Например, в [30] показано, что рекомбинацией алкильных радикалов можно пренебречь при наличии в растворе  $2 \cdot 10^{-2}$  М 2,4,6-три-*трит*-бутилнитрозобензола.

Таким образом, знание величин констант скорости присоединения радикалов  $\dot{R}_i$  к СЛ позволяет выбрать такие начальные концентрации СЛ и создать необходимые экспериментальные условия, при которых можно не учитывать рекомбинацию и диспропорционирование радикалов и, тем самым, заметно упростить схему реакций при кинетических исследованиях.

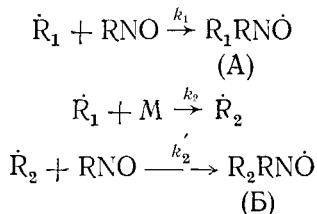
Константы скорости присоединения радикалов  $\dot{R}_i$  к СЛ ( $k_i$ ) определены главным образом с использованием методов конкурентной кинетики. При этом в качестве реакций, конкурирующих с присоединением радикалов  $\dot{R}_i$  к СЛ, использованы реакции (2)–(5), для которых были измерены константы скорости  $k_i$  ( $i=2-5$ ). Константы скорости  $k_i$  определены с применением методов нестационарной кинетики ( $d[\dot{R}_i RNO]/dt \neq 0$ ) и квазистационарных концентраций ( $d[\dot{R}_i RNO]/dt = 0$ ).

Отличие метода СЛ от непосредственной регистрации короткоживущих радикалов в жидкой фазе ЭПР заключается в том, что время достижения стационарной концентрации нитроксильных радикалов в ряде случаев измеряется многими минутами, что позволяет измерить скорости образования этих радикалов. Такие экспериментальные условия достигаются при использовании эффективных по отношению к данному радикалу спиновых ловушек и малых скоростях инициирования. В [36] показано, в частности, что при скорости инициирования  $3 \cdot 10^{-8}$  моль/л·с время достижения стационарной концентрации спин-аддуктов радикалов

$\text{Cl}_3\dot{\text{C}}$  с 2-метил-2-нитрозопропаном (МНП) при  $[\text{МНП}]_0 = 3,73 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , нитрозодуролом (НД) при  $[\text{НД}]_0 = 3,27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  и  $\alpha$ -фенил-*N*-*трет*-бутилнитроном (ФБН) при  $[\text{ФБН}]_0 = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  равно 7,5; 54 и 4 мин соответственно.

Образование нитроксильных радикалов А и Б описывается схемой I при использовании реакции (2) в качестве конкурирующей с присоединением радикалов  $\dot{R}_1$  к СЛ:

Схема I



Константа скорости  $k_1$  в этом случае определяется выражением:

$$\frac{d[A]/dt}{d[B]/dt} = \frac{k_1 [\text{RNO}]_0}{k_2 [\text{M}]_0} = \frac{[A]}{[B]} \quad (8)$$

где  $[A]$  и  $[B]$  — концентрации СА радикалов  $\dot{R}_1$  и  $\dot{R}_2$  до достижения ими стационарных концентраций.

В [37] для определения  $k_1$  предложена методика, основанная на измерении скорости образования радикалов  $\text{R}_1\text{RN}\dot{\text{O}}$  в отсутствие и в присутствии веществ, с которыми радикалы  $\dot{R}_1$  могут взаимодействовать, например присоединяться к М по реакции (2). Величину  $k_1$  рассчитывают по формуле:

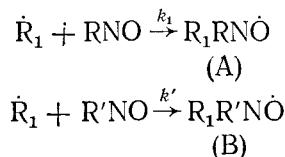
$$\frac{d[A]_{\text{от}}}{d[A]_{\text{пр}}} = 1 + \frac{k_2 [\text{M}]_0}{k_1 [\text{RNO}]_0} \quad (9)$$

где  $d[A]_{\text{от}}$  и  $d[A]_{\text{пр}}$  — приращение концентраций СА радикалов  $\dot{R}_1$  с RNO в отсутствие и в присутствии М.

Выражения (8) и (9) справедливы при условиях  $d[\dot{R}_2]/dt = 0$  и  $d[\dot{R}_1]/dt = 0$ , которые выполняются для короткоживущих радикалов за достаточно короткий промежуток времени (см. например [38]). Выбор СЛ довольно большой. Если известна константа скорости присоединения радикала к одной СЛ, то, используя методику нестационарной кинетики, можно определить величины соответствующих констант для других СЛ, исходя из выражения:

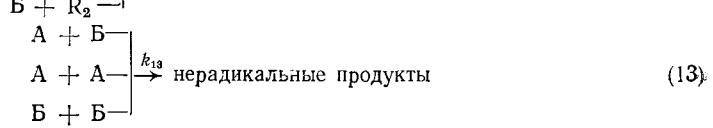
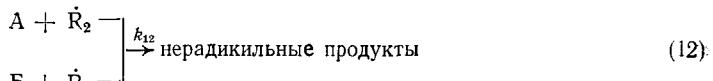
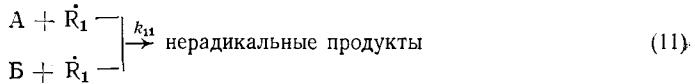
$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{k_1 [\text{RNO}]_0}{k' [\text{R}'\text{NO}]_0} \quad (10)$$

Уравнение (10) справедливо для реакций:



При использовании выражений (8) и (10) необходимо знать относительную стабильность нитроксильных радикалов. Известно [17—19, 35], что стабильность этих радикалов определяется многими факторами. Однако относительную стабильность идентифицированных ЭПР радикалов А и Б или А и В можно оценить непосредственно в процессе изучения реакции. Для этого нужно проследить за изменением отношения концентраций радикалов, зафиксированных ЭПР, в течение какого-то промежутка времени, а затем это отношение экстраполировать к моменту начала реакции [39, 40].

Образующиеся в процессе реакции нитроксильные радикалы в ряде случаев достигают стационарной концентрации за короткий промежуток времени. Поэтому измерение скорости их образования связано со значительными экспериментальными трудностями. При исследовании таких реакций для определения константы скорости присоединения радикалов  $\dot{R}_1$  к СЛ используют метод квазистационарных концентраций. Необходимые и достаточные условия для определения этой константы при достижении нитроксильными радикалами стационарных концентраций рассмотрим на примере реакций, где в качестве конкурирующей с реакцией (1) выступает реакция (2). Такие процессы можно описать схемой I, дополненной стадиями рекомбинации и диспропорционирования:



Если удовлетворяются условия

$$k_{11}[\dot{R}_1], k_{12}[\dot{R}_2] \gg k_{13}([A]_{ct} + [B]_{ct}) \quad (14)$$

где  $[A]_{ct}$  и  $[B]_{ct}$  — стационарные концентрации А и Б, то присоединение радикалов  $\dot{R}_1$  к М в присутствии RNO можно описать схемой I и реакциями (11) и (12) (способы вычисления  $k_{11}$ ,  $k_{12}$  и  $k_{13}$  см. ниже).

При концентрациях  $\dot{R}_1$  и  $\dot{R}_2$ , равных  $10^{-8} \div 10^{-9}$  М, и при  $([A]_{ct} + [B]_{ct}) < 10^{-5}$  М условия (14) для некоторых короткоживущих радикалов выполняются, поскольку известно [41—44], что величины  $k_{11}$  и  $k_{12}$  на 5—7 порядков больше  $k_{13}$ .

Из схемы I с учетом стадий (11) и (12) следует:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{k_1[\dot{R}_1]}{k_2'[\dot{R}_2]} \quad (15)$$

Подставляя в (15) стационарную концентрацию

$$[\dot{R}_2] = \frac{k_2[M]_0[\dot{R}_1]}{k_2'[RNO]_0 + k_{12}([A] + [B])} \quad (16)$$

получим

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{k_1[RNO]_0}{k_2[M]_0} + \frac{k_{12}([A] + [B])k_1}{k_2k_2'[M]_0} \quad (17)$$

или

$$k_1 = \frac{k_2k_2'[M]_0}{k_2'[RNO]_0 + k_{12}([A] + [B])} \cdot \frac{[A]}{[B]} \quad (18)$$

Из формулы (18) следует, что для определения  $k_1$  химических процессов, описываемых схемой I и стадиями (11) и (12), необходимо не только идентифицировать ЭПР нитроксильные радикалы А и Б, но и знать величины  $k_{12}$  и констант скорости присоединения радикалов  $\dot{R}_1$  и  $\dot{R}_2$  к СЛ. Выражения (17) или (18) являются наиболее общими для расчета константы скорости присоединения радикалов  $\dot{R}_1$  к СЛ в случае химических процессов, описываемых схемой I и стадиями (11) и (12), при достижении радикалами А и Б стационарных концентраций. Из (18) следует, что если  $k_2'[RNO]_0 \gg k_{12}([A] + [B])$ , то для вычисления  $k_1$

можно использовать более простое выражение:

$$k_1 = k_2 \frac{[M]_0}{[RNO]_0} \cdot \frac{[A]}{[B]} \quad (19)$$

Формула (17) справедлива и при условии, когда  $k_1 \gg k'_1$  и  $k_1 [RNO]_0 \gg \gg k_{11} ([A] + [B])$  (или  $k_1 \geq 10^7 - 10^8$  л/моль·с), т. е. когда при взаимодействии с СЛ радикалы  $\dot{R}_1$  намного активнее радикалов  $\dot{R}_2$ . Желательно, чтобы выполнялось условие  $[A]/[B] \sim 1$  (с учетом мультиплетности сигналов в спектрах ЭПР спин-аддуктов радикалов  $\dot{R}_1$  и  $\dot{R}_2$  с ловушкой), хотя при использовании стандартных программ по стимулированию спектров ЭПР [45] можно определить содержание нитроксильных радикалов в реакционной смеси в довольно широком диапазоне изменения отношения  $[A]/[B]$ . Пользуясь выражением (17) при известных величинах  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k'_1$  определив зависимость отношения  $[A]/[B]$  от  $[RNO]_0/[M]_0$  [46], можно вычислить  $k_{12}$ .

Применяя к радикалам, которые образуются в процессах, описываемых схемой I и стадиями (11), (12), метод квазистационарных концентраций [31], получим:

$$[A] + [B] = \frac{k_1 [\dot{R}_1] + k'_1 [\dot{R}_2]}{k_{11} [\dot{R}_1] + k_{12} [\dot{R}_2]} [RNO]_0 \quad (20)$$

При соблюдении условий

$$k_1 = k'_1 \text{ и } k_{11} = k_{12} \quad (21)$$

из (20) следует:

$$[A] + [B] = \frac{k_1}{k_{12}} [RNO]_0 \quad (22)$$

Из выражения (18) с учетом (21), (22) получим:

$$k_1 = \frac{k_2 [M]_0}{2 [RNO]_0} \cdot \frac{[A]}{[B]} \quad (23)$$

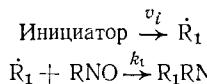
Таким образом, при выполнении условий (21) для вычисления  $k_1$  можно пользоваться формулой (23).

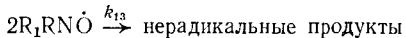
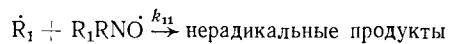
Выражения (8), (9), (17)–(19) и (23) получены на примерах, где в качестве конкурирующей с реакцией (1) выступает реакция присоединения  $\dot{R}_1$  к  $M$ . Подобными способами можно получить и другие выражения для расчета  $k_1$ , выбрав в качестве реакций, конкурирующих с присоединением  $\dot{R}_1$  к СЛ, реакции (3)–(5). Если рассмотреть совместно реакции (1) и (3) или (4), то для расчета  $k_1$  можно получить выражения, подобные формулам (8), (9), (17)–(19) и (23), в которых  $[M]_0 = 1$ ,  $k_2 = k_3$  или  $k_2 = k_4$   $[B] = [R_3RN\dot{O}]$  или  $[B] = [R_4RN\dot{O}]$  соответственно. Аналогично, при совместном рассмотрении реакций (1) и (5) в указанных выше выражениях необходимо заменить  $[M]_0$  на  $[XR_5]$  и принять  $k_2 = k_5$  и  $[B] = [R_5RN\dot{O}]$ .

Таким образом, для определения константы скорости присоединения радикалов  $\dot{R}_1$  к СЛ при использовании методов нестационарной кинетики и квазистационарных концентраций необходима идентификация ЭПР спин-аддуктов радикалов  $\dot{R}_1$  и  $\dot{R}_i$ , где  $i = 2 - 5$ , с СЛ и знание величин  $k_i$ . Если пользоваться выражением (9), то для определения  $k_1$  достаточно идентифицировать СА радикалов  $\dot{R}_1$  с ловушкой. Эта методика удобна еще тем, что ее можно применять и в тех случаях, когда радикалы  $\dot{R}_i$  ( $i = 2 - 5$ ), образующиеся в результате участия  $\dot{R}_1$  во вторичных реакциях (см. реакции (2)–(5)), не улавливаются СЛ.

Для реакций, описываемых схемой II:

Схема II





справедливо выражение:

$$\frac{k_1 [RNO]_0 - k_{11} [R_1 RNO]_{ct}}{k_1 [RNO]_0 + k_{11} [R_1 RNO]_{ct}} = \frac{k_{13}}{v_i} [R_1 RNO]_{ct}^2 \quad (24)$$

Для определения  $k_1$ ,  $k_{11}$  и  $k_{13}$  авторы [42] предлагают использовать следующие выражения:

$$\left( \frac{d [R_1 RNO]_{ct}}{d [RNO]} \right)_{[RNO] \rightarrow 0} = \frac{k_1}{k_{11}} \quad (25)$$

$$([R_1 RNO])_{[RNO] \rightarrow \infty} = (v_i/k_{13})^{0.5} \quad (26)$$

Скорость инициирования определяется путем измерения начальной скорости образования  $R_1 RNO$  [42, 47]. Определив  $k_1$ , по формуле (25) можно рассчитать  $k_{11}$ . Знание величин  $k_{11}$ ,  $k_{13}$  и  $v_i$  позволяет, в свою очередь, установить границы справедливости условий (14) и  $k_1 [RNO]_0 \gg \gg k_{13} [R_1 RNO]_{ct}$  и, следовательно, границы применимости выражений (18) или (19) для расчета  $k_1$ . Поскольку  $k_{11}$  можно определить и другими физико-химическими методами [48—51], то совпадение их величин, вычисленных двумя независимыми методами, может служить критерием правильности найденных значений констант скорости присоединения радикалов к СЛ.

Для определения констант скорости присоединения короткоживущих радикалов к СЛ имеется довольно широкий выбор методик. Эти методики в той или иной форме могут дополнять друг друга.

### III. КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ РАДИКАЛОВ К СПИНОВЫМ ЛОВУШКАМ

#### 1. Константы скорости присоединения углеродцентрированных радикалов

Первичные, вторичные и третичные алкильные радикалы фиксируются большим числом СЛ [1, 4—6, 52, 53]. Следует отметить, что при использовании  $2,4,6\text{-}(\text{Me}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}$  (БНБ) в качестве СЛ вторичные радикалы присоединяются как по атому азота, давая нитроксильные радикалы, так и по атому кислорода с образованием анилино-радикалов [54, 55]. Третичные алкильные радикалы присоединяются исключительно по атому кислорода  $\text{NO}$ -группы БНБ.

Ингольд с сотр. [41—43] определили константы скорости присоединения первичных и вторичных алкильных радикалов к большому числу СЛ, изучая циклизацию  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$  (I) в радикалы

$\dot{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2}{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$  (II) и  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\dot{\text{C}}\text{HMe}$  (III) в радикалы

$\dot{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CHMe}}{\text{CH}}}(\text{CH}_2)_3\text{CHMe}$  (IV). При определении константы скорости присоединения радикалов (I) и (III) к СЛ авторы [42, 43] в качестве реакции, конкурирующей с присоединением, выбрали циклизацию. Константы скорости циклизации радикалов (I) и (III) были вычислены ранее по спектрам ЭПР [43, 56]. Определенные в [42, 43] константы скорости присоединения радикалов к СЛ приведены в табл. 1. Там же приведены значения констант скорости присоединения радикалов  $\text{PhCMe}_2$  и  $\text{CMe}_3$  к СЛ, полученные в [37, 43]. В табл. 2 суммированы данные о константах скорости присоединения функционально-замещенных углеродцентрированных радикалов. Из данных табл. 1 и 2 следует (ср., например, № 4 табл. 2 с данными для радикалов (III) табл. 1), что замена у  $\text{C}_6$ -

Таблица 1

Константы скорости присоединения ( $k_1 \cdot 10^{-5}$ , л/моль·с) алкильных радикалов к СЛ

№ п/п	СЛ	Радикал			
		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$ *	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\dot{\text{C}}\text{HMe}$ **	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{Me}_2$ **	$\text{Me}_3\dot{\text{C}}$ ***
1	МНП	90,2	61	100	33
2	НД	407,0	406	110	2000
3	БНБ	4,7	0,18****; 3,1****	4,8****	2,3****
4	ПМНБ	—	—	—	1400
5	НБ	—	—	—	2000
6	ДМПО	25,8	42	1,9	—
7	МБН	31,3	13	12	—
8	ФБН	1,33	0,68	0,0027; 10****	0,1
9	4-МеO-ФБН	1,16	—	—	—
10	4-Ме-ФБН	1,24	—	—	—
11	4-CN-ФБН	1,68	—	—	—
12	4-NO <sub>2</sub> -ФБН	2,88	—	—	—
13	(MeO) <sub>3</sub> -ФБН	0,18	—	—	—

Обозначения: МНП — 2-метил-2-нитрозопропан; НД — нитрозодурол; БНБ — 2,4,6-три-*трем*-бутилнитробензол; ПМНБ — пентаметилнитробензол; НБ — нитрозобензол; ДМПО — 5,5-диметил-пирролин-1-оксид; МБН — метилен-*трем*-бутилнитрон; ФБН —  $\alpha$ -фенил-N-*трем*-бутилнитрон.

\* При температуре 40° [42]; \*\* при 40° [43]; \*\*\* при 26° [37]; \*\*\*\* нитроксильный радикал; \*\*\*\*\* анилино-радикал; \*\*\*\*\* при 60° [57].

Таблица 2

Константы скорости присоединения функционально-замещенных углеродцентрированных радикалов к СЛ

№ п/п	СЛ *	Радикал	$k_1 \cdot 10^{-5}$ , л/моль·с **	Ссылки
1	ПМНБ	цикло- $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$	160 (26°)	[58]
2	МНП	$(\text{Me}_3\text{Co})_2\dot{\text{C}}\text{H}$	9—45 (25°)	[59]
3	НД	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	351 (40°)	[60]
4	НД	$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHMe})_n$ ***	394 (40°)	[61]
5	$\text{Me}_2(\text{COMe})\text{CNO}$	$\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_2\text{X}$ ****	10 (60°)	[62]
6	ФБН	$\dot{\text{P}}\text{h}$	120 (20°)	[63]
7	НД	$\dot{\text{P}}\text{h}$	30 000—60 000 (20°)	[64]

\* Обозначения — см. сноску к табл. 1.

\*\* В скобках приведена температура (в °С), при которой определена  $k_1$ .

\*\*\*  $n = 1,2$ .

\*\*\*\*  $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{H}$ .

атома алкильной группы или водорода на другие заместители не приводит к заметному изменению величин констант скорости присоединения вторичных радикалов к СЛ.

## 2. Константы скорости присоединения $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ и других $\alpha$ -хлорсодержащих радикалов

Круг СЛ, которые могут быть использованы для идентификации  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ , и других  $\alpha$ -хлорсодержащих радикалов, ограничен [5, 21, 65, 66]. В [36, 67, 68] определены константы скорости присоединения хлорсодержащих радикалов к СЛ, наиболее широко используемым для их фиксации (табл. 3).

## 3. Константы скорости присоединения гетерорадикалов

В табл. 4 приведены константы скорости присоединения гетерорадикалов к СЛ, а также константы скорости присоединения водорода и гидратированного электрона.

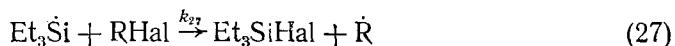
Таблица 3  
Константы скорости присоединения  $\alpha$ -хлорсодержащих радикалов к СЛ

№ п/п	СЛ *	Радикал	$k_1 \cdot 10^{-5}$ , м/моль·с **	Ссылки
1	НД	$\text{Cl}_3\dot{\text{C}}$	91 (20°)	[36]
2	НД	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$	13 (20°)	[36]
3	НД	$\text{Cl}_3\text{CCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCl}$	14 (20°)	[68]
4	ФБН	$\text{Cl}_3\dot{\text{C}}$	0,7 (20°)	[36]
5	МНП	$\text{Cl}_3\dot{\text{C}}$	18,9 (20°)	[36]
6	МНП	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$	1,7 (20°)	[36]
7	МНП	$\text{Cl}_3\text{C}\dot{\text{C}}\text{HCl}$	3,3 (40°)	[67]
8	МНП	$\text{Cl}_2\text{H}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$	3,3 (40°)	[67]
9	МНП	$\text{ClCH}_2\dot{\text{C}}\text{ClCCl}_3$	3,8 (40°)	[67]
10	МНП	$\text{ClCH}_2\text{CCl}_2\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$	3,8 (40°)	[67]

\* Обозначения — см. сноску к табл. 1.

\*\* В скобках приведена температура (в °С), при которой определена  $k_1$ .

Радикалы  $\text{Et}_3\dot{\text{Si}}$  (V) широко используются для генерирования радикалов путей отрыва галогена:



Константы  $k_{27}$  для многих галогенсодержащих соединений определены в [81]. Для идентификации ЭПР радикалов (V) пользуются различными ловушками [54, 55, 82, 83]. В случае БНБ образуются анилино-радикалы, а с ФБН — нитроксильные радикалы. Радикалы (V) с большими скоростями присоединяются по карбонильной группе кетонов [82].



Для некоторых кетонов определены  $k_{28}$ . В [71, 72] определены константы скорости присоединения радикалов (V) к БНБ и ФБН (см. табл. 4, № 5, 6). В качестве стадий, конкурирующих с присоединением радикалов (V) к СЛ, приняты реакции (27) и (28).

В табл. 5 приведены константы скорости присоединения радикалов  $\text{HO}$ ,  $\text{HO}\dot{\text{O}}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{HOH}$ ,  $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  и  $\text{MeCH}_2\dot{\text{C}}\text{HOH}$  к замещенным ФБН.

Из данных табл. 1—5 видно, что для большого числа радикалов определены константы скорости присоединения к наиболее часто используемым СЛ. Хотя для некоторых радикалов эти константы получены применительно к той или иной СЛ, однако, пользуясь выражением (10), можно определить константу скорости присоединения радикала и к другим СЛ. Величины констант скорости присоединения радикалов к СЛ меняются в пределах нескольких порядков в зависимости от природы используемой СЛ. Такое свойство СЛ позволяет выбрать подходящую ловушку, чтобы пользоваться более простыми выражениями, например, выражением (19), для определения констант скорости реакций (2) — (5).

Из данных табл. 1—3 следует, что нитрозосоединения являются более эффективными ловушками для фиксации алифатических углерод-центрированных и фенильных радикалов, чем нитроны. Среди нитрозосоединений ароматические являются, если нет значительных стericеских препятствий, более реакционноспособными, чем алкилнитрокислы. Наибольшие величины констант скорости присоединения радикалов получены для нитрозодурола (см. табл. 1 и 3, № 1—3). Однако отсюда не следует, что нитрозодурол будет самой активной ловушкой и для других радикалов, поскольку эффективность СЛ зависит от многих фак-

Таблица 4

Константы скорости присоединения гетеро- и других радикалов к СЛ при 20° С

№ п/п	СЛ	Радикал	$k_1 \cdot 10^{-5}$ , л/моль·с	Ссылки
1	4-Ме-ПБН	HO	5 000	[69]
2	ФБН	PhCOO	1—100	[47, 63]
3	ФБН	MeO	1 200	[70]
4	ФБН	H	5 500	[30]
5	ФБН	Et <sub>3</sub> Si	430—990	[71]
	»	»	60—120	[72]
6	БНБ	Et <sub>3</sub> Si	16 000	[72]
7	ДМПО	HO	20 000—27 000	[69]
8	МНП	MeO	1 300 (—40°)	[73]
9	МНП	PhS	1 700	[74]
10	ПМНБ	PhS	3 200	[74]
11	НБ	PhS	2 200	[74]
12	ДМПО	Me <sub>3</sub> CO	5 000	[75]
	»	»	7 300	[76]
13	МНП	Me <sub>3</sub> CO	15	[75]
	»	»	11 (40°)	[77]
14	H <sub>2</sub> C=N(O)CMe <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> CO	3 000—5 000	[75]
15	ГМПО	Me <sub>3</sub> CO	3 800	[76]
16	ДеМПО	Me <sub>3</sub> CO	3 300	[76]
17	ПМПО	Me <sub>3</sub> CO	4 100	[76]
18	Me <sub>4</sub> -ПО	Me <sub>3</sub> CO	86	[76]
19	ФБН	e <sub>aq.</sub>	100 000	[78]
20	ФБН	CO <sub>2</sub> <sup>·</sup>	150	[78]
21	ФБН	CH <sub>2</sub> O	120	[78]
22	ФБН	O <sub>2</sub> <sup>·</sup>	50	[78]
23	α-2-пиридин-1-оксид-N- <i>трем</i> -бутилнитрон	HO	32 000	[79]
24	α-3-пиридин-1-оксид-N- <i>трем</i> -бутилнитрон	HO	48 000	[79]
25	α-4-пиридин-1-оксид-N- <i>трем</i> -бутилнитрон	HO	35 000	[79]
26	ФБН	EtO	2 000	[80]

Обозначения: 4-Ме-ПБН — 4-Н-метилпиридин-*н-трем*-бутилнитрон; ГМПО — 5-*н*-гексил-5-метил-1-пирролин-N-оксид; ДеМПО — 5-*н*-декил-5-метил-1-пирролин-N-оксид; ПМПО — 5-*н*-пропил-5-метил-1-пирролин-N-оксид; Me<sub>4</sub>-ПО — 3,3,5,5-тетраметил-1-пирролин-N-оксид; остальные — см. списку к табл. 1.

торов, например от стабильности образующихся СА [84, 85], термической и фотохимической устойчивости СЛ и других причин.

Высокие значения констант скорости присоединения углеродцентрированных радикалов к ароматическим пространственно-незатрудненным нитрозосоединениям объясняются стабилизацией СА за счет делокализации неспаренного электрона по ароматическому кольцу [86], так что алкилароматические нитроксильные радикалы должны быть более стабильными, чем диалкилнитроксильные. Однако сравнение величин констант скорости присоединения тиильных радикалов к НБ, ПМНБ и МНП (ср. № 9—11 из табл. 4 и № 1, 4, 5 из табл. 1) указывают на то, что эффективность СЛ объясняется не только делокализацией неспаренного электрона в СА.

В отличие от нитрозосоединений алифатические нитроны более реакционноспособны, чем ароматические нитроны (см. табл. 1, № 7—13; кроме того, ср. № 14 из табл. 4 с № 1—3, 5, 6 из табл. 5). По мнению авторов [42], это связано, наряду с другими причинами, со стерическим фактором, поскольку алифатические нитроны являются менее стерически затрудненными, чем ароматические. Сравнение констант скорости

Таблица 5

Константы скорости присоединения ( $k_1 \cdot 10^{-7}$ , л/моль·с) радикалов к замещенным  $\alpha$ -фенил-*N*-*трет*-бутилнитронам (ФБН) (при 25° С) [78]

№ п/п	СЛ	Радикал						
		Me <sub>3</sub> CO*	HO	HOО	CH <sub>2</sub> OH	MeCH <sub>2</sub> NOH	Me <sub>2</sub> COH	MeCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NOH
1	ФБН	0,55	850	0,5	4,3	1,6	1,0	1,3
2	4-Ме-ФБН	0,34	470	0,1	2,5	0,1	0,1	0,35
3	4-МеО-ФБН	0,55	640	0,1	2,9	0,95	0,15	0,1
4	4-CN-ФБН	—	650	0,6	75,0	2,0	—	1,7
5	4-NO <sub>2</sub> -ФБН	0,9	740	0,3	120,0	3,5	—	0,65
6	4-Cl-ФБН	0,65	—	—	—	—	—	—

\* По данным [75]; растворитель — бензол; во всех остальных случаях H<sub>2</sub>O.

присоединения некоторых радикалов к замещенным и незамещенным нитрозосоединениям и нитронам показывает, что пространственное строение заместителей существенно влияет на реакционную способность СЛ (ср. № 2—4, 7, 8, 13 из табл. 1, № 14—18 из табл. 4 и № 1—3, 5, 6 из табл. 5).

Из данных табл. 4 и 5 следует, что нитрозосоединения и нитроны столь же эффективны и для идентификации кислородцентрированных радикалов. Так же как и в случае алкильных радикалов, алифатические нитроны более реакционноспособны, нежели ароматические (ср. № 14 из табл. 4 и № 1 из табл. 5). Кроме того полярность (табл. 5) и пространственные свойства (см. табл. 1, № 8—13 и табл. 4, № 15—18) заметно влияют на эффективность нитронов, как это имеет место в случае ароматических нитрозосоединений (табл. 1, № 2—4).

Причины различий в реакционной способности СЛ по отношению к разным радикалам пока не совсем ясны. Например, МНП является мало эффективной СЛ по сравнению с НБ и ПМНБ для фиксации радикалов Me<sub>3</sub>C (табл. 1, № 1, 4, 5). Однако из сравнения констант скоростей присоединения тиильных радикалов к МНП, НБ и ПМНБ (см. табл. 4, № 9—11) видно, что разница в эффективности этих СЛ по отношению к тиильным радикалам несущественна. Существенно влияет на эффективность СЛ, по-видимому, прочность связи между радикалом и СЛ. Так, константы скорости присоединения кремнийцентрированных радикалов к нитронам несколько выше (см. табл. 4, № 5), чем соответствующие константы скорости для углеродцентрированных радикалов (см. табл. 1, № 8 и табл. 3, № 4). С другой стороны, константы скорости присоединения кремнийцентрированных радикалов к БНБ с образованием связи кремний — кислород на ~2 порядка больше констант скорости присоединения этих же радикалов к ФБН (см. табл. 4, № 5, 6).

Константы скорости присоединения алкильных радикалов различных типов к наиболее эффективным СЛ имеют близкие значения (см. табл. 1, № 1—3, 5; табл. 2, № 3, 4). Исключение составляют радикалы, содержащие HO-группу у  $\alpha$ -углеродного атома (см. табл. 5). Это может быть связано, наряду с другими причинами, еще и с тем, что все эти радикалы имеют плоское или близкое к плоскому строение [87, 88] и, следовательно, пространственное строение идентифицируемых радикалов не играет существенной роли.

В случае хлорсодержащих радикалов величины  $k_1$  заметно зависят от природы радикала. Так, например, константа скорости присоединения радикалов Cl<sub>3</sub>C к нитрозосоединениям приблизительно на порядок больше соответствующих констант скорости для радикалов R<sup>1</sup>CCl<sub>2</sub> и R<sup>1</sup>CHCl (см. табл. 3). Это связано, вероятно, со структурой радикалов, поскольку известно [87], что радикалы Cl<sub>3</sub>C имеют более выраженное пирамидальное строение, чем радикалы R<sup>1</sup>CCl<sub>2</sub> или R<sup>1</sup>CHCl.

По данным [42, 43], относительная ошибка определения  $k_1$  для алифатических углеродцентрированных радикалов составляет 30%. Эта

Таблица 6

## Параметры уравнения Аррениуса для реакции присоединения радикалов к спиновым ловушкам

СЛ *	Радикал	<i>T</i> , °C	<i>E</i> , ккал/моль	<i>lg A</i> , [л/моль·с]	Ссылки
МНП	н-алкил	40—70	2,0	8,4	[42]
БНБ	н-алкил	40—73	1,0	6,5	[42]
ФБН	н-алкил	27—70	1,2	7,3	[42]
МНП	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_2\text{F}$	—40—27	2,5	—	[62]

\* Обозначения — см. сноску к табл. I.

ошибка обусловлена, главным образом, трудностью измерения относительной стабильности зафиксированных ЭПР радикалов, поскольку в начальные периоды реакции из-за малой концентрации радикалов отношение сигнала к шуму не позволяет более точно определить относительные концентрации СА и экстраполировать это отношение к начальному моменту реакции. Абсолютные величины  $k_i$ , приведенные в табл. 1—5, могут различаться в 2—5 раз [42, 43, 59, 77]. Это связано с точностью определения констант скорости ( $k_i$ , где  $i=2—5$ , см. реакции (2) — (5)) других реакций, конкурирующих с присоединением радикалов к СЛ, поскольку  $k_i$  входят в выражения для определения  $k_i$  (см. гл. II).

В табл. 6 приведены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для реакции присоединения н-алкильных радикалов. Из этих данных следует, что значения предэкспоненциальных множителей в пределах точности их определения лежат в интервале, характерном для присоединения радикалов к двойной связи [29, 31, 89, 90], а энергия активации этой реакции мала.

#### IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ, ФРАГМЕНТАЦИИ, ЭЛИМИНИРОВАНИЯ, ЗАМЕЩЕНИЯ И ПРИСОЕДИНЕНИЯ

В гл. III приведены значения констант скорости присоединения короткоживущих радикалов к спиновым ловушкам. Эти константы определены для случаев, когда в качестве реакций, конкурирующих с присоединением радикалов  $\dot{R}_i$  к СЛ, выбраны реакции циклизации, замещения или присоединения, для которых известны константы скорости. Ниже собраны некоторые данные по константам скорости изомеризации, фрагментации, элиминирования, присоединения и замещения радикалов  $\dot{R}_i$ , полученные с использованием метода СЛ. В качестве же реакции, конкурирующей с указанными реакциями, выбрано присоединение радикалов  $\dot{R}_i$  к СЛ, для которой константа скорости измерена.

В гл. II показано, что для определения величин констант скорости реакций (2) — (5) методом СЛ необходимо зафиксировать ЭПР одновременно СА радикалов  $\dot{R}_i$  и  $\dot{R}_i$  ( $i=2—5$ ) (кроме случаев, когда можно пользоваться выражением (9)). Очевидно, что наиболее удобными для этих целей можно считать те ловушки, спин-аддукты которых с радикалами  $\dot{R}_i$  и  $\dot{R}_i$  имеют простой спектр ЭПР. Этому условию удовлетворяют многие нитроны. При взаимодействии радикалов с ними получают довольно простые спектры, и образующиеся нитроксильные радикалы весьма стабильны. Однако спектры СА многих радикалов с нитронами имеют близкие значения констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) [24, 91], поэтому линии от отдельных радикалов часто перекрываются. Тем не менее большой выбор возможных нитронов [52, 91, 92] позволяет в ряде случаев устранить эти трудности. Что касается нитрозосоединений, то их выбор в качестве СЛ зависит от многих факторов и поэтому требует специального изучения при исследовании той или иной реакции. Известна (см., например [5]) селективность нитрозо-

соединений к отдельным радикалам. Поэтому с помощью нитрозосоединений не всегда удается зафиксировать одновременно СА радикалов  $R_1$  и  $\dot{R}_i$ . В этих случаях можно пользоваться выражением (9) для определения констант скорости реакций (2)–(5).

При использовании выражений (8), (9), (19) и (23) для определения значений  $k_2$  требуется знать только величины  $k_1$ . Однако применение этих выражений требует соблюдения определенных условий. Если эти условия не выполняются, то для определения  $k_2$  можно пользоваться более сложными выражениями, например формулой (17), для чего нужно знать константы скорости присоединения радикалов  $R_1$  и  $\dot{R}_2$  к СЛ. Как следует из данных табл. 1–5, к настоящему времени имеется много сведений о константах скорости присоединения короткоживущих радикалов к СЛ. Главная трудность, с которой связано использование выражения (17) для вычисления  $k_2$ , заключается в сравнительно малом количестве данных по константам скорости  $k_{12}$ . Однако, исходя из выражений (24)–(26), можно не только определить величину  $k_{12}$ , но и установить справедливость условия (14).

## 1. Определение константы скорости изомеризации

Современное развитие химии радикальных процессов показало, что химические процессы, протекающие с перегруппировкой радикалов в жидкой фазе (см. реакцию (3)), имеют вполне общий характер и, могут быть рассмотрены как один из основных типов радикальных реакций наряду с реакциями фрагментации, элиминирования, замещения и присоединения [35, 90].

Перегруппировки радикалов с 1,2-миграцией атома хлора [93, 94], серусодержащих групп [95], а также различные типы изомеризации с миграцией водорода к более отдаленному радикальному центру [93, 96] занимают важное место в ряду известных перегруппировок короткоживущих радикалов. Такие перегруппировки изучены методами прерывистой химии [93–96], ЭПР [21, 66, 67, 97–101] и другими физико-химическими методами [93, 96, 102, 103].

При определении константы скорости изомеризации  $k_3$  использованы наиболее эффективные по отношению к исследуемым радикалам  $\dot{R}_1$  и  $\dot{R}_3$  спиновые ловушки — МИП и НД (см. табл. 1, № 1, 2 и табл. 3, № 7–10). Константы скорости  $k_3$  определены с помощью выражения:

$$k_3 = k_1 [RNO]_0 \frac{[R_3RN\dot{O}]}{[R_1RN\dot{O}]}$$

(см. уравнение (19), которое, как показано в гл. II, справедливо при условии  $k_3[RNO]_0 \gg k([R_3RN\dot{O}] + [R_1RN\dot{O}])$ , где  $k$  — константа скорости взаимодействия радикалов  $\dot{R}_3$  с  $R_1RN\dot{O}$  и  $R_3RN\dot{O}$  (см. реакцию (12)).

а) Определение константы скорости изомеризации полигалоген-содержащих радикалов с 1,2-миграцией хлора

Попытки определения константы скорости перегруппировки радикалов  $CCl_3\dot{CH}_2$  в  $\dot{CCl}_2CH_2Cl$  с 1,2-миграцией хлора методом ЭПР не увенчались успехом, поскольку не удалось наблюдать сигналов от неперегруппированных радикалов даже при температуре  $-140^\circ$  [97, 98]. На основании полученных в [98] результатов было высказано предположение, что эти реакции характеризуются малыми величинами энергии активации и, по-видимому, константа скорости изомеризации первичных радикалов  $CCl_3\dot{CH}_2$  в радикалы  $\dot{CCl}_2CH_2Cl$  составляет  $k_{iz} \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$  при  $50^\circ$  [87, 98].

Используя селективность нитрозосоединений, авторы работы [5] зафиксировали СА радикалов  $CCl_3\dot{CH}_2$  с  $Me_2C(COMe)NO$ . Перегруппированные радикалы  $\dot{CCl}_2CH_2Cl$  были зафиксированы с помощью НД в качестве спиновых ловушек. В дальнейших работах [62, 66, 67] удалось одновременно зафиксировать СА неперегруппированных и перегруппиро-

Таблица 7

Параметры уравнения Аррениуса для реакции изомеризации радикалов  
 $\dot{R}_1$  в  $\dot{R}_3$  [39, 60, 62, 66, 67]

№ п/п	$\dot{R}_1$	$\dot{R}_3$	$k_3 \cdot 10^{-4}$ , с <sup>-1</sup>	$A$ , с <sup>-1</sup>	$E$ , ккал/моль
1	$\text{CCl}_3\dot{\text{C}}\text{HCl}$	$\dot{\text{C}}\text{Cl}_2\text{CCl}_2\text{H}$	1,8*	—	—
2	$\text{CICH}_2\dot{\text{C}}\text{ClCCl}_3$	$\text{CICH}_2\text{CCl}_2\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$	1,0*	—	—
3	$\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{MeCCl}_3$	$\text{RCH}_2\text{CMeC}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$	3,3	$10^{13}$	12,5
4	$\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_2\text{F}$	$\text{RCH}_2\text{CHClC}\dot{\text{C}}\text{IF}$	10	$10^{13}$	10,5
5	$\text{CCl}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\dot{\text{C}}\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$10^3$	$10^{13}$	8,0
6	$\text{PhC}(\text{SPh})_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\text{PhC}(\text{SPh})\text{CH}_2\text{SPh}$	5,6	$8 \cdot 10^{10}$	8,8
7	$\text{RCO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\text{RCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{Me}$	13	$3 \cdot 10^9$	6,3
8	$\text{RCO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\text{RCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Me}$	1,8	$2 \cdot 10^{10}$	8,5
9	$\text{RCO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\text{RCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{Me}$	0,78	$7 \cdot 10^9$	8,6

\* При 20° С; в остальных случаях при 40° С.

ванных радикалов на примере других реакций. Эти результаты позволили найти подход для определения константы скорости перегруппировки полигалогенсодержащих радикалов с 1,2-миграцией хлора методом СЛ.

При определении константы скорости изомеризации полигалогенсодержащих радикалов с 1,2-миграцией хлора авторы [62, 66, 67] в качестве СЛ использовали МНП, поскольку с помощью этого соединения можно установить эквивалентность или неэквивалентность двух β-атомов хлора в СА этих радикалов с ловушкой [66, 104, 105] и тем самым провести однозначное отнесение спектров неперегруппированных и перегруппированных радикалов, когда они одновременно присутствуют в реакционной смеси (см. табл. 7).

Определенные в [62, 66, 67] величины констант скорости изомеризации некоторых полигалогенсодержащих радикалов с 1,2-миграцией атома хлора и параметры уравнения Аррениуса, характеризующие эти реакции, суммированы в табл. 7 (см. № 1—5). Знание констант скорости изомеризации открывает возможность предсказания целой группы однотипных реакций теломеризации, полимеризации, присоединения и замещения, в которых возможны перегруппировки промежуточных радикалов с 1,2-миграцией хлора. В частности, изучение полимеризации  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCCl}_2\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{Cl, F}$  [106] показало, что образующийся полимер состоит в основном из перегруппированных звеньев  $-(\text{CH}_2\text{CHClCClX})_n-$ . Поскольку скорость изомеризации вторичных радикалов по меньшей мере на порядок больше скорости их присоединения к мономеру, то образующиеся радикалы  $\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_2\text{X}$  успевают изомеризоваться.

б) Определение константы скорости изомеризации радикалов  $\text{PhC}(\text{SPh})_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  в  $\text{Ph}\dot{\text{C}}(\text{SPh})\text{CH}_2\text{SPh}$  с 1,2-миграцией SPh-группы

В [39] в интервале температур 10—70° определена константа скорости перегруппировки радикалов  $\text{PhC}(\text{SPh})_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  в  $\text{Ph}\dot{\text{C}}(\text{SPh})\text{CH}_2\text{SPh}$  (см. табл. 7, № 6). Эти радикалы получаются при термической или фотохимической изомеризации дифенилмеркаптола ацетофенона в 1,2-бис(фенилтио)этилбензол [107]. Полученные в [39] значения энергии активации и предэкспоненциального множителя оказались ближе к параметрам, характерным для радикальной изомеризации [62, 108, 109], чем к параметрам элиминирования [31, 110] или присоединения [31]. Эти результаты позволили авторам [39] считать, что изомеризация радикалов  $\text{PhC}(\text{SPh})_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  в  $\text{Ph}\dot{\text{C}}(\text{SPh})\text{CH}_2\text{SPh}$  с 1,2-миграцией тиильной группы протекает по внутримолекулярному механизму.

в) Определение константы скорости изомеризации радикалов с миграцией водорода

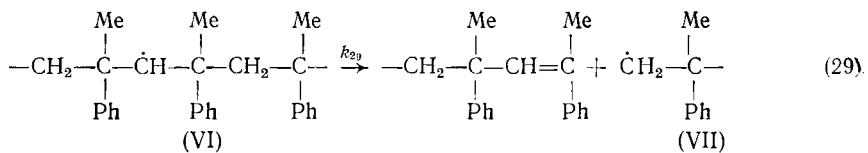
В [60, 101] методом ЭПР идентифицированы СА исходных  $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$  и перегруппированных  $\text{Me}(\text{CH}_2)_n\dot{\text{C}}\text{HCO}_2\text{R}$  радикалов с НД. Неперегруппированные радикалы генерировали отрывом брома от  $\text{BrCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$  триэтилсilyльными радикалами [101]. Радикалы  $\text{Me}(\text{CH}_2)_n\dot{\text{C}}\text{HCO}_2\text{R}$  образуются в результате перегруппировки радикалов  $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$  с 1,4- ( $n=2$ ); 1,5- ( $n=3$ ) и 1,6- ( $n=4$ ) миграцией атома водорода.

В табл. 7 (см. № 7—9) приведены температурные зависимости констант скорости изомеризации радикалов  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$  в  $\text{Me}(\text{CH}_2)_n\dot{\text{C}}\text{HCO}_2\text{R}$ . Эти результаты получены в узком температурном интервале ( $\Delta T = 30 - 40^\circ$ ) и при небольшом числе экспериментальных точек [101]. Тем не менее из этих данных следует, что в реакциях, где возможна перегруппировка промежуточных радикалов с миграцией водорода, 1,5-миграция будет предпочтительной как кинетически, так и термодинамически.

Использование метода СЛ позволило получить кинетические и термодинамические параметры для изомеризации короткоживущих радикалов с миграцией хлора, тиильной группы и водорода. Ошибка измерения констант скорости изомеризации, в особенности в случае перегруппировки радикалов с 1,2-миграцией хлора, составляет, по-видимому, половину порядка величины и связана с истинностью определения констант скорости присоединения неперегруппированных радикалов к СЛ. Тем не менее полученные результаты позволяют учесть в сложных химических реакциях роль стадии перегруппировки.

## 2. Определение констант скорости фрагментации

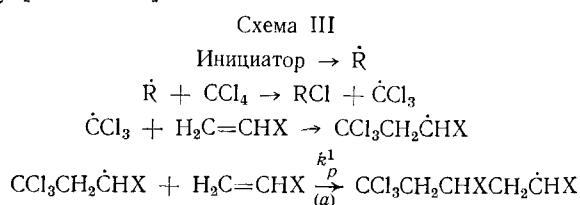
В [57, 77] измерены константы скорости фрагментации радикалов  $\text{RCO}$  ( $\text{R}$ =изопропил, *трет*-бутил, 1-адамантил, тетрааллил, кумил) с использованием МНП в качестве СЛ. В [111] изучена фрагментация полимерных радикалов по схеме:

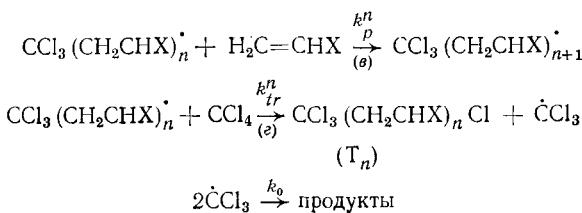
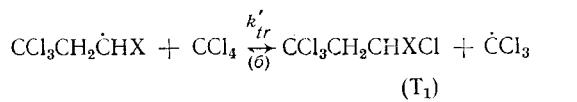


Определив стационарные концентрации СА радикалов (VI) и (VII) с МНП и приняв для константы скорости присоединения радикалов (VI) к МНП значения  $3,3 \cdot 10^6 \div 9 \cdot 10^6$  л/моль·с, авторы [111] для  $k_{2s}$  при  $25^\circ$  получили значения  $5 \cdot 10^3 \div 4,1 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>.

### 3. Определение константы скорости отрыва хлора от $\text{CCl}_4$ теломерными радикалами $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHX})_n$ ( $n=1-3$ ; $\text{X}=\text{H, Me, Cl}$ ) и присоединения их к олефинам

Теломеризация олефинов  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$  ( $\text{X}=\text{H, Me, Cl}$ ) с  $\text{CCl}_4$  протекает при достаточно высокой концентрации телогена по цепному радикальному механизму [112—114]:





Из этой схемы видно, что относительный выход теломергомолога  $\text{T}_n$  определяется только конкуренцией стадий замещения и присоединения радикалов  $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHX})_n^{\cdot}$  (стадии (a) — (e)). Это позволило методами конкурентной кинетики изучить реакционную способность радикалов. Широко распространенным способом подобной оценки является определение частных констант передачи цепи,  $C_n = k'_{tr}/k_p^n$ . При теломеризации стирола [115], этилена, пропилена и винилхлорида [116] с  $\text{CCl}_4$  наблюдается значительное отличие  $C_1$  от  $C_n$  ( $n \geq 2$ ). Для выяснения причин изменений в величинах  $C_n$  необходимо вычислить  $k'_{tr}^n$  или  $k_p^n$  и тем самым установить вклад стадий (a) и (e) в теломеризацию  $\text{CCl}_4$  с олефинами.

В [61, 68, 117] методом СЛ определены константы скорости отрыва хлора от  $\text{CCl}_4$  радикалами  $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHX})_n^{\cdot}$ , где  $\text{X}=\text{H}, \text{Me}, \text{Cl}$ . Теломерные радикалы генерировали фотохимическим разложением  $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHX})_n\text{I}$  в присутствии  $\text{Hg}(\text{m-C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-9})_2$  [118]. При определении константы скорости отрыва ( $k_5 = k'_{tr}^n$ ) хлора от  $\text{CCl}_4$  радикалами  $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHX})_n^{\cdot}$  авторы работ [61, 68, 117] использовали в качестве СЛ нитрозодурол, самую эффективную по отношению к этим радикалам ловушку, и использовали выражение<sup>1</sup>:

$$k'_{tr}^n = k_5 = k_1 \frac{[\text{НД}]_0 [\text{CCl}_3\text{N}(\text{O})\text{Ar}]}{[\text{CCl}_4]_0 [\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHX})_n\text{N}(\text{O})\text{Ar}]}$$

В [68], в частности, показано, что при использовании более общего выражения (см. (18)) для определения  $k'_{tr}^n$ , получаются такие же величины  $k'_{tr}^n$ , как и при использовании приведенной выше формулы. Это связано с тем, что, как показывают многочисленные результаты [36, 41, 42, 61, 68, 117], скорости присоединения радикалов  $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHX})_n^{\cdot}$  к НД намного больше скорости взаимодействия этих же радикалов с СА. Определенные в [61, 68, 117] значения  $k'_{tr}^n$  приведены в табл. 8.

Таблица 8

Константы скорости передачи ( $k'_{tr}$ , л/моль·с) и роста ( $k_p$ , л/моль·с) цепи теломерных радикалов при 40° С

№ п/п	Радикал	$k'_{tr} \cdot 10^{-4}$	$k_p \cdot 10^{-3}$	Ссылки
1	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	0,39	45	[117]
2	$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2^{\cdot}$	9,0	30	[117]
3	$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3^{\cdot}$	14,0	19	[117]
4	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HMe}$	1,4	8,8	[61]
5	$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHMe})_2^{\cdot}$	20,8	4,2	[61]
6	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCl}$	0,045	168	[68]
7	$\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHCl})_2^{\cdot}$	0,176	98	[68]

<sup>1</sup> Это выражение аналогично формуле (19) при  $k_5 = k_2$ ;  $[\text{M}]_0 = [\text{CCl}_4]_0$ ;  $[\text{A}] = \text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHX})_n\text{N}(\text{O})\text{Ar}$ ;  $[\text{B}] = \text{CCl}_3\text{N}(\text{O})\text{Ar}$ , где  $\text{Ar} = 2,3,5,6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}$ .

Таблица 9

Константы скорости ( $k_5$ ) отрыва водорода  $\dot{\text{Ph}}$  [122] и  $\text{MeO}^\cdot$  [123] радикалами при  $20^\circ\text{C}$ 

Реакция	$k_5 \cdot 10^{-3}$ , л/моль·с	Реакция	$k_5 \cdot 10^{-5}$ , л/моль·с
$\dot{\text{Ph}} + \text{MeOH}$	1,4	$\text{MeO}^\cdot + \text{глицерин}$	13
$\dot{\text{Ph}} + \text{MeCH}_2\text{OH}$	$2,3 \pm 0,1$	$\text{MeO}^\cdot + \text{MeOCH}_2\text{OMe}$	19
$\dot{\text{Ph}} + \text{Me}_2\text{CHOH}$	$4,1 \pm 0,1$	$\text{MeO}^\cdot + \text{HCOOMe}$	48
$\text{MeO}^\cdot + \text{MeCH}_2\text{OH}$	5,0	$\text{MeO}^\cdot + \text{MeOCH}_2\text{OH}$	34
$\text{MeO}^\cdot + \text{ этиленгликоль}$	6,2	$\text{MeO}^\cdot + \text{н-пентан}$	1

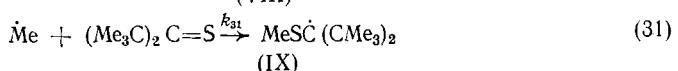
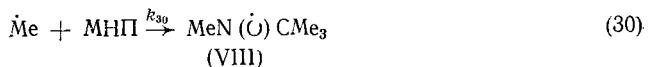
На основании полученных величин  $k_{tr}^n$  и частных констант передачи цепи  $C_n$  в процессах теломеризации этилена, пропилена и винилхлорида [116, 119—121] авторы работ [61, 68, 117] определили константы скорости роста цепи  $k_p^n$  (см. схему III, стадии (a), (b)), которые приведены в табл. 8. Из данных табл. 8 следует, что: 1) активность радикалов  $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHX})_n^\cdot$  ( $X=\text{H}, \text{Me}, \text{Cl}$ ) в реакциях с  $\text{CCl}_4$  существенно зависит от положения  $\text{CCl}_3$ -группы по отношению к радикальному центру и от природы заместителей у  $\alpha$ -углеродного атома; 2) изменения значений  $C_n$  в теломеризации этилена и пропилена  $\text{CCl}_4$  связаны, в основном, с различием в константах скорости отрыва хлора от  $\text{CCl}_4$  радикалами  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHX}$  и  $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHX})_n^\cdot$ , где  $n \geq 2$ ;  $X=\text{Me}, \text{H}$ ; 3) в теломеризации винилхлорида  $\text{CCl}_4$  изменения  $C_n$  связаны с изменениями как  $k_{tr}^n$ , так и  $k_p^n$ .

#### 4. Определение константы скорости отрыва водорода радикалами $\dot{\text{Ph}}$ и $\text{MeO}^\cdot$

Константы скорости отрыва водорода от метанола, этанола и изопропанола фенильными радикалами определены в [122] при использовании ФБН в качестве СЛ (табл. 9). В табл. 9 представлены также константы скорости отрыва водорода от различных соединений радикалами  $\text{MeO}^\cdot$ . Эти данные получены при допущении, что константа скорости присоединения радикалов  $\text{MeO}^\cdot$  к ФБН равна  $1,2 \cdot 10^8$  л/моль·с.

#### 5. Определение константы скорости присоединения радикалов к соединениям, содержащим группы $\text{S}=\text{C}\backslash$

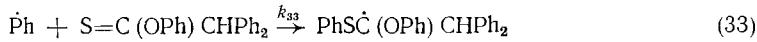
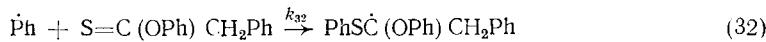
Известно [12, 15, 124, 125], что соединения, содержащие связи  $\text{S}=\text{C}\backslash$  могут быть использованы в качестве СЛ. При этом стабильность образующихся радикалов существенно зависит от ряда факторов (более подробно см. [12]). Авторы [12], используя МНП и  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{C}=\text{S}$  в качестве СЛ, определили константы скорости присоединения метильных радикалов к  $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{C}=\text{S}$ . При  $-40^\circ$  методом ЭПР идентифицированы СА радикалов  $\dot{\text{Me}}$  с МНП и  $(\text{Me}_3\text{C})\text{C}=\text{S}$ :



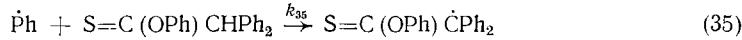
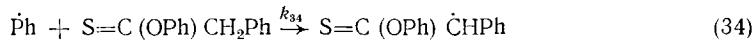
Для константы скорости присоединения радикалов  $\dot{\text{Me}}$  к МНП при  $-40^\circ$  с учетом данных [59, 77] была принята величина  $k_{30}=1,5 \cdot 10^5$  л/моль·с. На основании сравнения скоростей образования СА метильных радика-

лов с МНП и  $(Me_3C)_2C=S$  при известном значении  $k_{30}$  определена константа скорости  $k_{31}=1 \cdot 10^6$  л/моль·с. Полученные результаты позволили показать, что присоединение алкильных радикалов к соединениям, содержащим связи  $S=C\backslash$ , осуществляется с большими скоростями.

При взаимодействии радикалов  $\dot{Ph}$  с  $S=C(OPh)CH_2Ph$  и  $S=C(OPh)CHPh_2$ , помимо радикалов  $PhS\dot{C}(OPh)CH_2Ph$  и  $PhS\dot{C}(OPh)CHPh_2$



образуются радикалы  $S=C(OPh)\dot{CH}Ph$  и  $S=C(OPh)\dot{C}Ph_2$ :



При  $k_{34}=k_{35}=5 \cdot 10^6$  л/моль·с в [15] для константы скорости присоединения фенильных радикалов к  $S=C(OPh)CH_2Ph$  и  $S=C(OPh)CHPh_2$  при  $45^\circ$  получены значения  $k_{32}=2,3 \cdot 10^6$  и  $k_{33}=2,7 \cdot 10^6$  л/моль·с соответственно. Следует отметить, что определенные методом СЛ величины  $k_{32}$  и  $k_{33}$  практически совпадают со значениями соответствующих констант, вычисленных на основании идентификации радикалов  $PhS\dot{C}(OPh)CH_2Ph$  и  $PhS\dot{C}(OPh)CHPh_2$  непосредственно ЭПР [15].

В [63] методом СЛ изучено фенилирование бензола. Приняв для константы скорости присоединения фенильных радикалов к ФБН при  $25^\circ$  в MeOH величину  $1,2 \cdot 10^7$  л/моль·с авторы [63] для присоединения фенильных радикалов к бензолу получили константу  $k_{pp} \sim 10^5$  л/моль·с, которая находится в хорошем соответствии с результатами по фенилированию бензола фенильными радикалами, полученными в [126, 127] другими методами.

\* \* \*

Таким образом, рассмотренные в настоящем обзоре экспериментальные результаты указывают на перспективность использования метода СЛ для получения кинетических данных об отдельных стадиях сложных химических реакций различных типов. Хотя к настоящему времени таких данных сравнительно мало, однако можно надеяться, что дальнейшее накопление экспериментальных результатов по константам скоростей присоединения радикалов к СЛ, а также анализ зависимости величин констант скорости присоединения от пространственных и полярных свойств радикалов и природы СЛ позволят значительно расширить круг реакций, для которых могут быть получены кинетические данные.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lagercrantz C. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 3466.
2. Janzen E. G. Acc. Chem. Res., 1971, v. 4, p. 31.
3. Janzen E. G. In: Free Radicals in Biology, v. 4/Ed. by Pryor W. A., 1980, p. 115.
4. Perkins M. J. Essays in Free Radical Chemistry. Chem. Soc. Special Publ. N 24. London: The Chemical Society, 1972, ch. 5.
5. Фрейдлина Р. Х., Кандров И. И., Гасанов Р. Г. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 508.
6. Зубарев В. Е., Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т. Там же, 1979, т. 48, с. 1361.
7. Белевский В. Н. Химия высоких энергий, 1981, т. 15, с. 3.
8. Perkins M. J. Advances Physical Organic Chemistry, v. 17. London — New York — Toronto — Sydney — San-Francisko: Acad. Press, 1980, p. 1.
9. Otsu T., Tanaka H., Sato T., Quach L. Makromol. Chem., 1980, B, 181, S. 1897.
10. International Symposium on Spin Trapping and Nitroxyl Radical Chemistry. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 1379.
11. Camaggi C. M., Caser M., Placucci G., Gueria M. J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1979, p. 1675.
12. Scaiano J. C., Ingold K. U. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4727.
13. Scaiano J. C., Ingold K. U. Ibid., 1977, v. 99, p. 2079.
14. Alberti A., Hudson A. J. Organomet. Chem., 1979, v. 164, p. 219.

15. Гасанов Р. Г., Петрова Р. Г., Чуркина Т. Д., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1984, т. 274, с. 343.
16. Gilbert B. U., Norman R. O. C. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 1379.
17. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970, с. 216.
18. Буначенко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 408.
19. Шолле В. Д., Розанцев Э. Г. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979, с. 343.
20. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 1309.
21. Гасанов Р. Г., Кандрор И. И., Хорлина М. Я., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1758.
22. Белевский В. Н., Ярков С. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 1417.
23. Белевский В. Н., Ярков С. П. Журн. орган. хим., 1982, т. 18, с. 1504.
24. Джанзен Э. Г. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 2247.
25. Gilbert B. C., Trenwith M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1834.
26. Lagercrantz C., Setaka M. Acta Chem. Scand., 1974, v. B28, p. 619.
27. Гасанов Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1184.
28. Konaka R., Terabe S., Mizuta T., Sakata S. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 1532.
29. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 709.
30. Белопушкин С. И., Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 903.
31. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974, с. 400.
32. Wetts G. B., Ingold K. U. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 491.
33. Korth H. G., Sustmann R., Merenyi R., Viehe H. G. J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1983, p. 67.
34. Marriott P. R., Castelhano A. L., Griller D. Canad. J. Chem., 1980, v. 60, p. 274.
35. Нохшибел Д., Уолтон Д. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977, с. 606.
36. Гасанов Р. Г., Иванова Л. В., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1156.
37. Doba T., Ichikawa T., Yoshida H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 3158.
38. Денисов Е. Т. Кинетика гомолитических химических реакций. М.: Высшая школа, 1974, с. 47.
39. Гасанов Р. Г., Петрова Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2596.
40. Chatgilialoglu C., Ingold K. U. Canad. J. Chem., 1983, v. 61, p. 1077.
41. Schmid P., Ingold K. U. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6434.
42. Schmid P., Ingold K. U. Ibid., 1978, v. 100, p. 2493.
43. Maeda Y., Ingold K. U. Ibid., 1979, v. 101, p. 4975.
44. Nigan S., Asmis K. D., Willson R. L. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, v. 72, p. 2324.
45. Oehler U. M., Janzen E. G. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 1542.
46. Лейблер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966, с. 331.
47. Janzen E. G., Evans C., Nishi Y. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 8236.
48. Худяков И. В., Кузьмин В. А. Успехи химии, 1975, т. 64, с. 1749.
49. Худяков И. В., Кузьмин В. А. Там же, 1978, т. 67, с. 39.
50. Khudyakov I. V., Levin P. P., Kuzmin V. A. Int. J. Chem. Kinet., 1979, v. 11, p. 357.
51. Kryger R. G., Lorand J. P., Stevens N. R., Herron N. R. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7589.
52. Janzen E. G., Lopp I. G. J. Magn. Resonance, 1972, v. 7, p. 107.
53. Forshult S., Lagercrantz C., Tirrell K. Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 522.
54. Terabe S., Konaka R. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4306.
55. Terabe S., Konaka R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1252.
56. Lal D., Greller D., Husband S., Ingold K. U. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6355.
57. Ohto N., Niki E., Kamida Y. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 1770.
58. Doba T., Noda S., Yoshida H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 21.
59. Perkins M. J., Roberts B. P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 77.
60. Гасанов Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 891.
61. Гасанов Р. Г., Иванова Л. В., Григорьев Н. А., Туманская А. Л., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1983, т. 273, с. 1410.
62. Гасанов Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2264.
63. Janzen E., Evans C. A. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 205.
64. Зубарев В. Е., Бугаенко Л. Т. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, с. 136.
65. Гасанов Р. Г., Кандрор И. И., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 342.
66. Гасанов Р. Г., Васильева Т. Т., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 817.
67. Гасанов Р. Г., Иванова Л. В., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1979, с. 2810.
68. Гасанов Р. Г., Иванова Л. В., Григорьев Н. А. Там же, 1984, с. 1965.
69. Castelhano A., Perkins M., Griller D. Canad. J. Chem., 1983, v. 61, p. 298.
70. Зубарев В. Е., Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т. Вестн. МГУ, 1975, № 3, с. 295.
71. Chatgilialoglu C., Ingold K. U., Scaiano J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 3292.
72. Гасанов Р. Г., Иванова Л. В., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 938.
73. Sargent F. P. J. Phys. Chem., 1978, v. 81, p. 89.
74. Ito O., Matsuda M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 1937.

75. Janzen E., Evans C. A. *Ibid.*, 1973, v. 95, p. 8205.
76. Haire D. L., Janzen E. *Canad. J. Chem.*, 1982, v. 60, p. 1514.
77. Perkins M. J., Roberts B. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, p. 297.
78. Greenstock C. L., Wiebe R. H. *Canad. J. Chem.*, 1982, v. 60, p. 1560.
79. Neta P., Steenkin S., Janzen E., Shetty R. V. *J. Phys. Chem.*, 1980, v. 84, p. 532.
80. Zubarev V. E., Belevsky V. N., Bugaenko L. T. *Proc. IV Symposium on Radiation Chemistry, Keszthely (Hungary)*, 1976, p. 1017.
81. Chatgilialoglu C., Ingold K. U., Scaiano J. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 5123.
82. Chatgilialoglu C., Ingold K. U., Scaiano J. C. *Ibid.*, 1982, v. 104, p. 5119.
83. Chandra H., Davidson I. M., Symons M. C. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1982, p. 1353.
84. Hudson A., Lappert M. F., Nicholson B. K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, p. 551.
85. Benner L. S., Balch A. L. *J. Organometal. Chem.*, 1977, v. 134, p. 121.
86. Griller D., Ingold K. U. *Acc. Chem. Res.*, 1976, v. 9, p. 13.
87. Kochi J. K. *Advances in Free Radical Chemistry*, v. 5./Ed. by Williams G. H. New York — London — San-Francisco: Acad. Press, 1975, p. 189.
88. Krusic P. J., Meakin J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 228.
89. Бенсон С. *Основы химической кинетики*. М.: Изд-во иностр. лит., 1964, с. 603.
90. Семенов Н. Н. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 686.
91. Janzen E., Blackburn B. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 4481.
92. Janzen E., Liu J. J. *Magn. Resonance*, 1973, v. 9, p. 510.
93. Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б. *Успехи химии*, 1979, т. 58, с. 1548.
94. Freidlina R. Kh. *Advances in Free Radical Chemistry*, v. 1. London: Acad. Press, 1965, p. 211.
95. Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б., Петрова Р. Г. *Докл. АН СССР*, 1963, т. 149, с. 860.
96. Freidlina R. Kh., Terent'ev A. B. *Advances in Free Radical Chemistry*, v. 6./Ed. by Williams G. H. W. London: Acad. Press, 1980, p. 1.
97. Cooper J., Hudson A., Jackson R. A. *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 831.
98. Chen K. S., Tang D. Y. H., Montgomery L. K., Kochi J. K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 2201.
99. Skell P. S., Pavlis R. R., Lewis D. C., Shea K. J. *Ibid.*, 1973, v. 95, p. 6735.
100. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977, с. 2242.
101. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х., Терентьев А. Б. *Там же*, 1977, с. 2628.
102. Гасанов Р. Г., Кочетков К. А., Фрейдлина Р. Х. *Там же*, 1973, с. 1951.
103. Гасанов Р. Г., Кочетков К. А., Фрейдлина Р. Х. *Там же*, 1974, с. 804.
104. Разуваев Г. А., Абакумов Г. А., Черкасов В. К. *Докл. АН СССР*, 1973, т. 212, с. 374.
105. Camaggi C. M., Holman R. J., Perkins M. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1972, p. 501.
106. Супрун А. П., Шашков А. С., Соболева Т. А., Семин Г. К., Васильева Т. Т., Лопатина Г. П., Бабушкина Т. А., Фрейдлина Р. Х. *Докл. АН СССР*, 1967, т. 173, с. 1356.
107. Гасанов Р. Г., Петрова Р. Г., Фрейдлина Р. Х. *Там же*, 1976, т. 227, с. 874.
108. Maillard B., Ingold K. U. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 1224.
109. Hamilton E. J., Fisher H. *Helv. Chim. Acta*, 1973, v. 56, p. 795.
110. Katz M. G., Horowitz A., Rajbenbach I. A. *Trans. Faraday Soc.*, 1971, v. 67, p. 2354.
111. Ikeda T., Yamaoka H., Matsuyama T., Okamura S. *J. Phys. Chem.*, 1978, v. 82, p. 2329.
112. Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Чуковская Е. Ц., Хорлина М. Я., Кренцель Б. А., Ильина Д. Е., Круглова Н. В., Маянц Л. С., Гасанов Р. Г. *Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения*. М.: Наука, 1973, с. 750.
113. Фрейдлина Р. Х., Васильева Е. И., Чуковская Е. Ц., Энглин Б. А. В сб.: *Успехи химии полимеров*. М.: Химия, 1966, с. 138.
114. Starks C. M. *Free Radical Telomerization*. New York — London: Acad. Press, 1974, p. 4.
115. Mayo F. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, v. 70, p. 3689.
116. Энглин Б. А., Григорьев Н. А., Фрейдлина Р. Х. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1972, с. 1568.
117. Гасанов Р. Г., Иванова Л. В., Фрейдлина Р. Х. *Там же*, 1982, с. 1011.
118. Туманский Б. Л., Десятров А. Н., Бубнов Н. Н., Соловьевников В. П., Брегадзе В. И., Годовиков Н. Н., Кабачник М. И. *Там же*, 1980, с. 2627.
119. Фрейдлина Р. Х., Григорьев Н. А., Онищенко Т. А., Энглин Б. А. *Докл. АН СССР*, 1972, т. 205, с. 602.
120. Энглин Б. А., Григорьев Н. А., Фрейдлина Р. Х. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1972, с. 333.
121. Фрейдлина Р. Х. и др. *Докл. АН СССР*, 1964, т. 159, с. 1346.
122. Janzen E., Nutter D. E., Evans C. A. *J. Phys. Chem.*, 1975, v. 79, p. 1983.
123. Зубарев В. Е. *Химия высоких энергий*, 1980, № 1, с. 86.
124. Bolton J. K. et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 1832.
125. Forrest D., Ingold K. U. *Ibid.*, 1978, v. 100, p. 3868.
126. Levy A., Meyerstein D., Ottolenghi M. *J. Phys. Chem.*, 1973, v. 77, p. 3044.
127. Scaiano J. C., Stewart L. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, v. 105, p. 3609.
- Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР, Москва