

УДК 547.024 : 541.515

РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

Богилло В. И., Грагеров И. П.

Рассмотрены кинетика и механизм реакций органических катионов различной природы с нейтральными радикалами, анион- и катион-радикалами. Проанализированы зависимости скорости этих реакций от природы заместителей в реагентах, заряда радикалов, природы растворителей, противоионов, присутствия краун-эфиров. Дан краткий обзор применения реакций катионов с радикалами для алкилирования и арилирования органических соединений, в диазотипии, катионной и радикальной полимеризации.

Библиография — 128 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

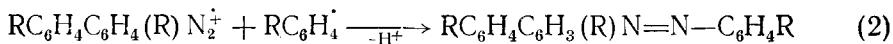
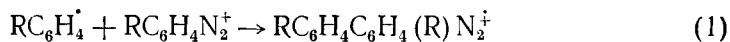
I. Введение	50
II. Реакции с диазониевыми катионами	50
III. Реакции с ониевыми катионами элементов V—VII групп	58
IV. Реакции с карбкатионами	62
V. Реакции с катионами гетероароматических соединений	63
VI. Заключение	66

I. ВВЕДЕНИЕ

Еще в начале сороковых годов взаимодействие свободных радикалов с диазониевыми катионами было постулировано [1, 2] для объяснения образования азобензолов при восстановлении диазониевых солей. Позднее было установлено, что процессы дедиазонирования в метаноле [3—10], фосфорноватистой кислоте [11, 12], циклических эфирах [13, 14] идут по радикально-цепному механизму, причем в стадиях продолжения и обрыва цепей происходит взаимодействие диазониевых катионов с радикалами. Последующие работы показали, что реакции радикалов с органическими катионами широко распространены в органической химии, имеют важное значение в органическом синтезе, в электрохимии органических соединений, в химии полимеров, диазотипии. Их кинетика и механизм имеют ряд особенностей, представляющих общий интерес для химии органических катионов и свободных радикалов. Анализу и обобщению имеющихся в литературе данных по кинетике, механизму реакций органических катионов с нейтральными радикалами, анион-радикалами и катион-радикалами и сведений по их практическому использованию посвящен настоящий обзор.

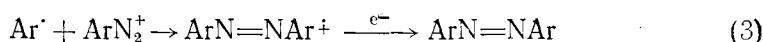
II. РЕАКЦИИ С ДИАЗОНИЕВЫМИ КАТИОНАМИ

Наиболее изучены реакции радикалов с диазониевыми катионами. В различных процессах термического, фотохимического и радиационно-химического восстановления этих катионов образуются арильные радикалы, которые могут взаимодействовать с исходными катионами, либо отрывать атомы водорода от молекул растворителя, причем образуются радикалы, также реагирующие с катионами. Предполагают, что атака радикалов может быть направлена на ароматическое ядро катиона или на диазогруппу. Существование реакций первого типа обосновывают образование арилзамещенных азобензолов, например при восстановлении диазониевых солей ферроцианидом калия в воде [2]. Авторы работы [2] предложили следующую схему превращения:



В работе [15] среди продуктов цепной реакции метанола с n -ClC₆H₄N₂⁺BF₄⁻, инициированной γ -облучением в воде, выделены изомеры дихлорбифенила, которые, как предполагают авторы, образуются в результате реакции типа (1) и последующего восстановления катион-радикала и отщепления азота. В работе [16] изотопный состав бифенила, образующегося при действии водного раствора щелочи на PhN₂⁺Cl⁻ в среде дейтерированного бензола объяснен на основании реакционной схемы, включающей в качестве одной из стадий присоединение фенильного радикала к ароматическому ядру диазониевого иона. Отметим, однако, что атака радикалов на ароматическое ядро диазониевого катиона однозначно не доказана, так как продукты рассмотренных выше реакций могут получаться и иным путем.

Атака радикалов на диазогруппу

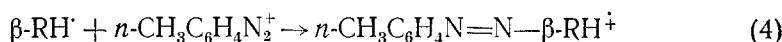


предполагалась Уотерсом [1] для объяснения образования симметричных азобензолов в реакции Зандмейера. Однако эти азосоединения могут получаться в результате рекомбинации арильных и диазенильных радикалов, а прямых доказательств образования катион-радикалов азосоединений в работах Уотерса не найдено.

Эти доказательства были получены значительно позднее при исследовании спектров ЭПР продуктов реакции бензолдиазониевого катиона с дитионатом натрия [17, 18]. Авторы наблюдали в ЭПР-спектре квинтет, отвечающий взаимодействию неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами азота ($a_{N(1)}=a_{N(2)}=9,2$ Гс). Значение g -фактора радикала составляло 2,0035. Первоначально наблюдаемый спектр был ошибочно отнесен к диазенильному радикалу C₆H₅N₂[·]. Однако на основании квантовохимического расчета последнего было показано [19], что в основном состоянии он является σ -радикалом и его атомы азота неэквивалентны: $a_{N(1)}=5,8$ Гс, $a_{N(2)}=14,6$ Гс. Этот результат хорошо согласуется с константами сверхтонкого взаимодействия (СТВ) для диазенильных радикалов, полученных при разложении бензолазоалканов. Авторы работы [19] пришли к выводу, что спектр ЭПР, полученный в работах [17, 18], отвечает катион-радикалу азобензола, так как нашли согласие между рассчитанными [19] и экспериментальными [17, 18] константами СТВ на атомах азота в этом катион-радикале.

На основании зависимости радиационно-химического выхода расходования соли n -CH₃C₆H₄N₂⁺BF₄⁻ от ее концентрации в цепном процессе разложения, инициированном γ -облучением в водном растворе метанола, было высказано предположение [15], что обрыв цепей осуществляется по реакции (3), и вычислена константа скорости этой реакции ($k=4,2 \cdot 10^6$ л/моль·с).

Авторы [19] предположили, что по схеме (3) могут реагировать не только арильные, но и многие другие радикалы. Первые доказательства этого были получены на примере радикалов, генерированных отрывом атомов водорода от β -углеродных атомов спиртов или альдегидов арильными радикалами в инициированном γ -облучением цепном процессе разложения n -CH₃C₆H₄N₂⁺BF₄⁻ в водных растворах этанола, изопропанола или альдегидов (RH₂). Из данных по изучению кинетики были определены константы скорости реакций:

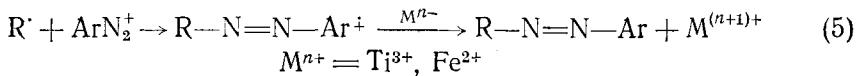


Для радикалов HOCH₂CH₂[·] и HOCH(CH₃)CH₂[·] они оказались равными $1,1 \cdot 10^4$ и $3,8 \cdot 10^4$ л/моль·с соответственно [20].

В работе [15] изучено влияние заместителей в ядре диазониевого катиона на скорость реакции (4) с β -радикалами изопропанола. Оказа-

лось, что значения $\lg k_4$ коррелируют с σ^+ -константами заместителей в катионе: $\rho_+ = -0,5$ для заместителей $n\text{-CH}_3\text{O}$, $n\text{-CH}_3$, $n\text{-Cl}$, а включение в этот ряд $n\text{-CN}$ и $n\text{-NO}_2$ приводит к снижению ρ_+ до $-1,0$. Ускорение реакции при увеличении электронодонорной способности заместителей объяснено в [15] стабилизацией электронодефицитного катион-радикала при введении заместителей в ядро.

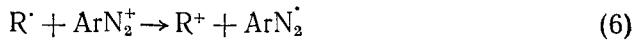
По аналогии с реакцией азосочетания, присоединение радикалов к диазогруппе и последующее восстановление катион-радикалов в нейтральные азосоединения было названо реакцией свободнорадикального азосочетания [21–23]. Эта реакция стала удобным методом синтеза алкиларилдиазенов, особенно соединений с третичными алкильными остатками:



Радикалы R^\cdot генерируют либо в реакции арильных радикалов с алкил-иодидами, либо в реакциях кетонов или диалкилсульфоксидов с перекисью водорода в присутствии солей Fe^{2+} . Выход азосоединений составляет 30–80% от теоретического в зависимости от природы R^\cdot .

В работе [22] оценены константы скорости присоединения радикалов к диазониевым катионам при 0°C в метаноле: $k_5 \approx 10^6$ л/моль·с для CH_3^\cdot и $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ и $k_5 \geq 10^8$ л/моль·с для $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\cdot$. Это присоединение обратимо, так как высокие выходы азосоединений получают только в присутствии относительно больших концентраций солей металлов, восстанавливающих промежуточный катион-радикал и тем самым сдвигающих равновесие в сторону конечного продукта. По мнению авторов работ [21, 22], присоединение алкильных радикалов к диазониевым катионам существенно ускоряется, если в переходном состоянии реакции (5) степень переноса заряда от радикала к катиону возрастает. Однако это предположение противоречит упомянутому выше ускорению присоединения β -радикалов изопропанола под влиянием электронодонорных заместителей в ядре катиона, так как очевидно, что степень переноса заряда от радикала к катиону должна снижаться при увеличении электронодонорной способности заместителей.

Еще один распространенный и хорошо изученный тип реакций радикалов с диазониевыми катионами состоит в переносе электрона от радикалов на катионы:



Иногда предполагают (см., например, [19]), что эти реакции идут в две стадии — с промежуточным образованием и последующим распадом катион-радикалов $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{R}^+$.

В работах [15, 24] из данных по изучению кинетики цепного разложения диазониевых солей, инициированного γ -облучением в водных растворах бензилового спирта, получены доказательства одностадийного протекания восстановления диазониевых катионов α -радикалами спирта. Перенос электрона от этих радикалов к диазониевым катионам является лимитирующей стадией роста цепи цепного процесса. Оказалось, что $\lg k$ этих реакций коррелируют с σ^+ -константами заместителей в диазониевых катионах, и значение ρ_+ составляет 0,55 (реакция ускоряется электроноакцепторными заместителями). Отметим, что положительное значение ρ было получено и для корреляции потенциалов полу волн полярографического одноэлектронного восстановления замещенных диазониевых солей в сульфолане с σ -константами заместителей в этих солях [25]. Эти данные согласуются с одностадийным механизмом переноса электрона от α -радикалов бензилового спирта к диазониевым катионам.

Ускорение реакций при увеличении электроноакцепторной способности заместителей в диазониевых катионах обнаружено и для взаимодействия этих катионов с радикалами CH_2OH и $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$, изученного

методом импульсного радиолиза [26]. Скорость реакций возрастает при переходе от первичного к третичному радикалу, что согласуется с уменьшением потенциала окисления радикалов [27] и, следовательно, отвечает механизму переноса электрона от радикалов к катионам в медленной стадии.

В работе [28] изучены кинетика и механизм восстановления диазониевых солей стабильными триарилвердазильными радикалами. Продукты одноэлектронного окисления радикалов — вердазилиевые катионы получались с выходом 90—95 %. Продукты восстановления катионов ArN_2^+ — диазенильные радикалы ArN_2^\cdot идентифицированы с помощью метода химической поляризации ядер в бензоле, образующемся из PhN_2^\cdot . Выбор между механизмом прямого переноса электрона в медленной стадии процесса и механизмом, включающим образование и последующий гомологический распад катион-радикала азосоединения, был сделан на основании кинетических данных. Изученные реакции имеют первый порядок по каждому реагенту, их константы скорости (k), рассчитанные из кинетических кривых гибели радикалов и кривых накопления вердазилиевых катионов, совпадают в широком диапазоне изменений k (от 10 до 10^5 л/моль·с). Эти данные показывают, что если катион-радикал и образуется в промежуточных стадиях реакции, то его стационарная концентрация невелика. Значения $\lg k$ рассматриваемых реакций линейно возрастают при увеличении потенциалов восстановления диазониевых катионов и при снижении потенциалов окисления вердазильных радикалов, что согласуется с механизмом прямого переноса электрона от радикала к катиону в медленной стадии. Найдено также, что $\lg k$ реакций трифенилвердазильного радикала с *n*-трет-бутил-бензодиазониевым катионом в различных аprotонных растворителях уменьшается с ростом донорного числа растворителя. Это, вероятно, связано с уменьшением константы равновесия образования комплекса, предшествующего переносу электрона между реагентами, при увеличении прочности донорноакцепторных связей диазониевого катиона с молекулами растворителей.

Перенос электрона от радикалов к диазониевым катионам предполагают в стадиях роста цепи многочисленных цепных процессов разложения диазониевых солей в растворах, содержащих такие субстраты, как спирты [3—10, 15, 20, 24, 29], простые эфиры — диоксан, тетрагидрофуран [13, 14, 30, 31], фосфорноватистую кислоту [11, 12, 32—34], цистеин [34], 2,4,6-трифенил-4Н-пиран [35]; однако кинетика изучена лишь в работах [14, 15, 20, 24, 30—35], в которых предполагают, что процесс роста цепи состоит в отрыве атомов водорода от молекул субстратов арильными радикалами либо β -радикалами субстратов и переносе электрона от образовавшихся радикалов субстратов к диазониевым катионам. Если скорость первой из этих стадий выше, чем второй, то процесс лимитируется переносом электрона от радикалов к катионам и обрыв цепей осуществляется главным образом при рекомбинации радикалов субстратов. Увеличение электронодонорной способности радикалов из субстратов или электроноакцепторной способности диазониевых катионов может привести к тому, что лимитирующую становится первая стадия, и обрыв цепей происходит при взаимодействии арильных радикалов, либо β -радикалов из субстратов с диазониевым катионом.

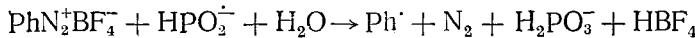
Поскольку константы скорости отрыва атомов водорода от СН-связей фенильными радикалами известны [36, 37], а лимитирующую стадию роста цепи можно найти по виду суммарного кинетического уравнения цепного процесса, приведенные соображения позволяют оценить верхний либо нижний предел констант скорости реакций (6). Так, при инициированном гидрохиноном разложении диазониевых солей в водном диоксане лимитирующая стадия роста цепей состоит в переносе электрона от радикала диоксана к диазониевому катиону и константа скорости этого процесса должна быть ниже, чем константа скорости отрыва атома Н⁺ от молекулы диоксана фенильным радикалом, т. е. ниже известной из литературы величины $4,8 \cdot 10^6$ л/моль·с.

Заметим, что в тех случаях, когда лимитирующая стадия роста цепи состоит в переносе электрона от радикалов субстрата к диазониевым катионам, обычно наблюдается корреляция суммарной скорости цепного процесса с σ -константами заместителей в ядре диазониевого катиона с положительным значением константы ρ (см., например, [31]). Этот признак в сомнительных случаях может служить для подтверждения природы лимитирующей стадии роста цепи и оценки пределов констант скорости реакций (6).

В работах [38, 39] установлено, что взаимодействие стабильных нитроксильных радикалов с диазониевыми солями приводит к переносу электрона от радикалов к катионам. При добавлении кристаллических тетрафторборатов или хлоридов аренидиазония к жидкому ди-*трет*-бутилнитроксиду выделяется азот и образуются иммопиевые соли [38]. Фенильные или *n*-нитрофенильные радикалы, образующиеся в этой реакции, рекомбинируют с исходными нитроксильными радикалами, давая О-фенил-*N,N*-ди-*трет*-бутилгидроксиламин или О-(4-нитрофенил)-*N,N*-ди-*трет*-бутилгидроксиламин с выходом до 75%, тогда как 2,4-динитрофенильный и 2,4,6-трибромфенильный радикалы отрывают атомы водорода от *трет*-бутильной группы нитроксильного радикала, образуя *m*-динитробензол или 1,3,5-трибромбензол с выходом 22 и 13% соответственно. Возникновение в реакции арильных радикалов подтверждено образованием замещенных бромбензолов в присутствии СВг₄.

При взаимодействии нитроксильных радикалов с диазотированным 2-аминобензофеноном внутримолекулярная циклизация, ведущая к флуоренону (реакция Пшорра) не наблюдается, а происходит отрыв радикалами бензофенона атомов водорода от нитроксилов [38]. Позднее было, однако, показано, что взаимодействие нитроксильных радикалов с *o*-замещенными диазониевыми солями в ацетоне приводит к ожидаемым продуктам внутримолекулярного замыкания цикла. Эти данные подтверждают радикальный механизм рассматриваемого варианта реакции Пшорра.

Перенос электрона от анион-радикалов к диазониевым катионам также широко распространен, но его систематическое исследование начато относительно недавно. Реакции этого типа предполагаются в стадиях роста цепи при разложении диазониевых солей в щелочных средах [7, 34] и в водных растворах фосфорноватистой кислоты [34]. В работах [11, 12, 32, 33] принято, что в стадиях роста цепи последней реакции диазониевые катионы взаимодействуют с радикалом H₂PO₄[·]; однако более вероятно, что в действительности с катионами реагирует сопряженное основание нейтрального радикала — анион-радикал HPO₂[·]. Об этом говорит обнаружение частиц HPO₂[·] по характерному спектру ЭПР дублету ($a=484$ Гц) дублетов ($a=90$ Гц) с *g*-фактором, равным 2,0028 при окислении фосфорноватистой кислоты перекисью водорода в присутствии ионов Ti³⁺ при pH от 2 до 8, т. е. в условиях, при которых кислота реагирует с диазониевыми солями; в этих условиях сигнал радикалов H₂PO₂[·] отсутствует [40]. При добавлении в рассматриваемую смесь соли PhN₂⁺BF₄⁻ и ловушки фенильных радикалов — малеиновой кислоты идентифицированы сигналы ЭПР, отвечающие HPO₂[·] и аддукту Ph[·] с малеиновой кислотой. Предполагается [40], что в этих условиях идет реакция:



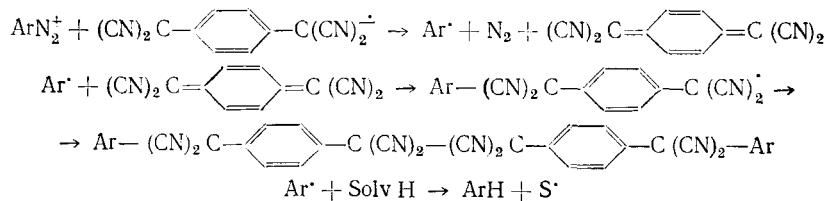
Из данных цепной кинетики разложения *n*-CH₃C₆H₄N₂⁺BF₄⁻ в водном растворе H₃PO₂, инициируемого γ -облучением, в работе [34] найден нижний предел константы скорости реакции диазониевого катиона с HPO₂[·]: $k=2,5 \cdot 10^6$ л/моль·с. В работе показано также, что константа скорости реакции диазониевого катиона с HPO₂[·] ниже, чем с радикалом ¹³CH₂OH, т. е. меньше $1,8 \cdot 10^6$ л/моль·с [25].

В работе [26] методом импульсного радиолиза определены константы скорости взаимодействия замещенных семихионных анион-радика-

лов с замещенными диазониевыми солями в воде. Оказалось, что введение электроноакцепторных заместителей в ароматическое ядро диазониевых катионов и электронодонорных заместителей в семихионный анион-радикал ускоряет реакцию, что согласуется с механизмом переноса электрона от анион-радикалов к диазониевым катионам в медленной стадии процесса. Сравнение констант скорости реакций диазониевых катионов с нейтральными радикалами и с анион-радикалами, имеющими одинаковые потенциалы окисления, показало, что скорость зависит не только от редокс-потенциала радикала, но и от его заряда, так как взаимодействие между ионами противоположного знака снижает энергию активации и ускоряет реакцию анион-радикалов по сравнению с нейтральными радикалами.

В стадиях роста цепи синтетически важного радикально-цепного процесса арилирования хинонов диазониевыми солями в водных растворах, по-видимому, происходит взаимодействие диазониевых катионов с семихионными анион-радикалами [41, 42]. Предполагают, что в медленной стадии этих реакций образуются комплексы анион-радикалов с диазониевыми катионами с максимумом поглощения при 380 нм, которые затем быстро распадаются с выделением азота. Из данных суммарной кинетики арилирования найдено, что константа скорости образования комплекса равна 500 л/моль·с. Отметим, что полученная величина вызывает сомнение, так как она почти на 5 порядков ниже констант скорости реакций семихионных анион-радикалов с диазониевыми солями, определенных методом импульсного фотолиза [43].

В работах [44, 45] реакции солей анион-радикалов тетрацианхинодиметана ($\text{TCXH}\text{D}^{\pm}$) с солями $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ в ацетоне или в ацетонитриле (Solv H) использованы для синтеза светочувствительных производных n -фенилендималононитрила:



Детальное изучение влияния природы реагентов и среды на скорость превращений этого типа предпринято в работе [46]. Их кинетика описывается уравнением второго порядка, первого по каждому из реагентов. Скорость реакций уменьшается при снижении потенциала восстановления диазониевых солей. Она возрастает при переходе от $\text{TCXH}\text{D}^{\pm}$ к анион-радикалу n -хлоранила, обладающему более высоким потенциалом окисления, чем $\text{TCXH}\text{D}^{\pm}$. Зависимость $\lg k$ реакций $\text{PhN}_2^+\text{BF}_4^-$ с $\text{TCXH}\text{D}^{\pm}$, с анион-радикалом n -хлоранила и с рядом нейтральных вердазильных радикалов в диметилсульфоксиде от потенциалов окисления радикалов описывается одной прямой. Это свидетельствует о малом различии вкладов электростатического взаимодействия в свободную энергию активации переноса электрона от анион-радикалов и нейтральных радикалов к диазониевому катиону. Установлено также, что в реакциях переноса электрона от анион-радикалов и нейтральных радикалов к диазониевым катионам селективность реакций уменьшается при увеличении реакционной способности радикалов. Как и в случае реакции диазониевого катиона с трифенилвердазильным радикалом, скорость взаимодействия диазониевого катиона с $\text{TCXH}\text{D}^{\pm}$ уменьшается при возрастании донорного числа аprotонных растворителей.

На скорость реакций диазониевых солей с анион-радикальными солями может влиять и природа катиона в анион-радикальной соли [47]. Так, в ацетонитриле скорость взаимодействия $n\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ с анион-радикальными солями $\text{TCXH}\text{D}^{\pm}$ не зависит от природы катиона M^+ в этих солях, тогда как скорость реакций в метаноле снижается с

ростом ионного радиуса M^+ . Эти данные объясняны тем, что в ацетонитриле анион-радикальные соли находятся в виде сольватно-разделенных ионных пар, либо свободных ионов, а в метаноле равновесие между сольватно-разделенными и менее реакционнспособными тесными ионными парами заметно смещается в сторону последних при увеличении радиуса M^+ .

Фоторазложение диазониевых солей служит основой процессов диазопечати (диазотипии). Предполагается, что в присутствии хинонов эти реакции включают взаимодействие катионов диазония с радикалами либо с анион-радикалами семихинонов. Кинетика этих процессов в водно-ацетонитрильных растворах изучена в работе [48]. Семихинонныe радикалы генерировались взаимодействием триплетно-возбужденного 1,4-бензохинона с 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом. Показано, что скорость реакций возрастает при увеличении электроноакцепторной способности заместителей в ароматическом ядре катиона и что значительное влияние на скорость оказывает pH раствора, от которого зависит соотношение концентраций нейтральных семихинонных радикалов QH^\cdot и анион-радикалов Q^\cdot , образующихся при кислотной диссоциации QH^\cdot . Так, константа скорости реакции $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ снижается от $2,8 \cdot 10^8$ л/моль·с до $2,9 \cdot 10^5$ л/моль·с при изменении pH от 2,8 до —0,7.

Фотохимические реакции семихинонных радикалов различной природы с диазониевыми солями в гептане, ацетонитриле и смеси ацетонитрила с водой изучены в работе [43]. Радикалы QH^\cdot и Q^\cdot участвуют в двух основных процессах: диспропорционирования на Q и QH_2 (или Q и Q^{2-}) и переноса электрона к диазониевым ионам. Методом импульсного фотолиза определены константы скорости переноса электрона от радикалов QH^\cdot (k_e) и анион-радикалов Q^\cdot (k_e^-) к соли $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$. Значения k_e и k_e^- возрастают при уменьшении потенциала восстановления исходных хинонов Q , что согласуется с механизмом переноса электрона от радикалов к катиону. Значения k_e^- выше, чем k_e на 2÷3 порядка, что говорит о более высокой реакционной способности анион-радикалов, по сравнению с нейтральными радикалами. Определены также константы скорости диспропорционирования QH^\cdot и Q^\cdot в изученных средах. Из полученных данных следует, что перенос электрона к диазониевым катионам со слабыми электроноакцепторными заместителями может конкурировать по скорости с диспропорционированием только частиц Q^\cdot , присутствующих в заметных концентрациях лишь при высоких pH раствора. Однако, как отмечают авторы [43], в практике диазотипии pH среды не превышает 3 и в системе присутствуют главным образом частицы QH^\cdot . С их диспропорционированием может конкурировать перенос электрона к диазониевым солям, содержащим очень сильные электроноакцепторные заместители в ядре.

Фотовосстановление диазониевых солей может протекать по механизму прямого переноса электрона на катион от сенсибилизатора, находящегося в возбужденном состоянии, либо от фотохимически генерированного радикала в основном состоянии. В случаях реакций диазониевых солей с радикалами семихинонов, отвечающих тионину или метиленовому голубому, удалось различить эти механизмы. Оказалось, что прямой перенос электрона от сенсибилизатора в триплетном возбужденном состоянии к катиону протекает с низкой эффективностью [49].

Кинетические закономерности сенсибилизированного производными антрахинона или бензохинона радикально-цепного фоторазложения диазониевых солей в водных растворах спиртов, формиата натрия, оксалата натрия, этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) и в матрицах поливинилового спирта изучены в работах [50—53]. Предложенные авторами этих работ схемы реакций аналогичны известным ранее для разложения солей в спиртах и эфирах [14, 15]. При замене водного этанола на 0,1 М водные растворы формиата натрия, оксалата натрия и ЭДТА длина цепей изменяется и составляет соответственно 500, 4 и 15 вместо 50 в этаноле. При проведении реакции в полимерной матрице в присутствии

формиата натрия длина цепи уменьшается до 4. Для снижения жесткости полимерной матрицы и облегчения развития цепной реакции сенсибилизированного красителями фоторазложения диазониевых солей в матрицу вводят пластификаторы [54]. Установлено, что кислород служит ловушкой радикалов и уменьшает длину цепей.

В работе [55] показано, что диазониевые катионы тушат флуоресценцию триплетно-возбужденного антрацена и некоторых других углеводородов по механизму переноса электрона с образованием катион-радикалов углеводородов с выходом, близким к 100%. Ряд других сенсибилизаторов в триплетном состоянии передает диазониевым катионам энергию, и затем возбужденные катионы распадаются по гетеролитическому механизму с образованием арильных катионов. Гомолитический путь реакций характерен только для триплетов с относительно низкой энергией возбуждения и высокой электронодонорной способностью.

Инициатором цепного разложения диазониевых катионов в метаноле могут выступать, как показано в работе [56], и бирадикалы, образующиеся при фотодиссоциации γ -метилвалерофенона. Длина цепи этого процесса составляет 25. В работе [57] методом ЭПР установлено, что при фотовосстановлении катионов рибофлавина либо протонированного рибофлавина в пленках полиэтиленгликоля образуются нейтральные радикалы, взаимодействующие с диазониевыми катионами и инициирующие цепной процесс. В водном растворе полиэтиленгликоля длина цепи близка к 400, а в пленках снижается до 40. Применение указанных инициаторов позволяет сдвинуть область спектральной чувствительности диазоматериалов к 500 нм.

Фотосенсибилизированное разложение диазониевых солей в мицеллярных растворах изучено в работах [58—60]. В случае поверхностно-активного вещества, образующего отрицательно заряженные мицеллы (додецилсульфонат натрия) наблюдается динамическое (с $k_d = 8,6 \cdot 10^{10}$ л/моль·с) и статическое (с $K_{acc} = 210$ моль/л) тушение флуоресценции антрацена добавками $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$. В случае соединения, дающего положительно заряженные мицеллы (хлорид додецилтриметиламмония) эффективность динамического тушения снижалась ($k_d = 1,9 \cdot 10^9$ л/моль·с), а статическое тушение вовсе не наблюдалось. Сделан вывод [60], что эффективность тушения определяется, главным образом, кулоновским взаимодействием зарядов мицеллы и тушителя.

В работах [61, 62] показано, что скорость реакций кетильных радикалов, генерированных при фотооблучении α -фенилбензоина, с $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ возрастает при увеличении доли возбужденных радикалов, что связано со снижением свободной энергии реакций переноса электрона при возбуждении.

Решению вопроса о том, происходит ли фотосенсибилизированное разложение диазониевых солей в присутствии ароматических кетонов по механизму переноса электрона либо переноса энергии, посвящена работа [63]. Методом химической поляризации ядер показано, что разложение диазониевых солей происходит по механизму переноса электрона от возбужденных кетонов в состоянии T_1 к диазониевым катионам с константами скорости $(1,0 \div 9,8) \cdot 10^9$ л/моль·с. В реакциях флуоренона и пирена с катионами электрон переносится от этих соединений в состоянии S_1 , которое обладает большей устойчивостью.

Изложенные данные облегчают поиски композиций для диазопечати, включающих соли диазония и инициаторы, разлагающиеся под действием света на радикалы которые, взаимодействуя с катионами, инициируют цепной процесс их разложения [64].

В реакциях восстановления диазониевых катионов радикалами образуются арильные радикалы и катионы из исходных радикалов. Эти активные частицы могут инициировать радикальную и катионную полимеризацию. Особенно перспективно использование таких систем для фотополимеризации. В работе [65] для инициирования радикальной фотополимеризации предложена система, состоящая из фотоинициатора (бензоинового эфира либо оксалатофerrата калия) и соинициатора

(бис-диазониевые соли). Показано, что бис-диазониевые соли вызывают фотополимеризацию акриламида с той же скоростью, что и диазониевые соли, но дают полимеры с вдвое более высоким молекулярным весом. Увеличение молекулярного веса полиакриламида объяснено тем, что в случае бис-диазониевых солей продукты обрыва полимерных цепей содержат диазониевые группы, способные инициировать дальнейшую полимеризацию.

Цепное разложение диазониевых солей может происходить при переносе к ним электрона от анион-радикалов CO_2^\cdot , образующихся при фотооблучении комплексных оксалатов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{Ox})_3]$ и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{Ox})_3]$ в полосе переноса заряда [66]. Квантовые выходы выделения азота возрастают при увеличении электроноакцепторной способности заместителей в диазониевых катионах. Такие системы являются эффективными инициаторами для фотополимеризации акриламида в спектральном диапазоне 400—500 нм [67]. Квантовый выход фотополимеризации в случае трис-оксалатокобальтата калия и *n*-метоксибензолдиазониевой соли достигает 805 [68].

Для инициирования фотополимеризации изобутилглицидилового эфира использованы системы из производных бензоина и диазониевых солей. Установлено, что скорость полимеризации возрастает при увеличении электроноакцепторной способности заместителей в катионе, а также в следующем ряду противоионов катиона *n*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$: $\text{BF}_4^- < \text{SbF}_6^- < \text{PF}_6^-$ [69]. На основе систем, состоящих из диазониевых солей, олигомеров и фотоинициаторов (эфиров бензойной кислоты [70] или ароматических карбонильных соединений [71]), предложены фотополимеризующие слои для получения рельефных изображений при изготовлении печатных плат или регистрирующих материалов.

В работе [72] установлено, что восстановление замещенных диазониевых солей катион-радикалами тетра-*трет*-бутил-бис-пирилия, тетраметил-*n*-фенилендиамина (ТМФА $^+$), тетрафенилбензидина и N-метилфенотиазина подчиняется уравнению второго порядка и идет по механизму переноса электрона. Логарифмы констант скорости этих реакций линейно снижаются с ростом стандартной свободной энергии переноса электрона. Скорость взаимодействия $\text{PhN}_2^+\text{BF}_4^-$ с ТМФА $^+$ и селективность восстановления замещенных диазониевых солей ТМФА $^+$ возрастают при увеличении электронодонорной способности растворителей. Добавки в раствор краун-эфиров ускоряют реакцию. Скорость возрастает и при увеличении ионной силы раствора, причем ионы Cl^- оказывают специфическое ускоряющее действие. Эти закономерности влияния среды противоположны закономерностям реакций органических катионов с нейтральными радикалами [28] и с анион-радикалами [46]. Они объяснены [72] тем, что перенос электрона осуществляется в «мостиковых» комплексах, включающих молекулы растворителя, краун-эфира или анион Cl^- , расположенные между органическим катионом и катион-радикалом. Образование «мостика» приводит к снижению электростатического отталкивания между катионом и катион-радикалом, к их сближению и ускорению реакций. Величина эффекта определяется электронодонорной способностью и поляризумостью «мостиковых» молекул. В противоположность этому, восстановление органических катионов нейтральными радикалами либо анион-радикалами требует десольватации реагентов и образования ион-дипольного комплекса или тесной ионной пары, в которых и осуществляется перенос электрона [47].

III. РЕАКЦИИ С ОНИЕВЫМИ КАТИОНАМИ ЭЛЕМЕНТОВ V—VII ГРУПП

Разнообразные термические и фотохимические процессы восстановления иодониевых и сульфониевых солей, как и процессы восстановления диазониевых солей, идут по радикально-цепному пути. В стадиях роста цепи этих реакций предполагают перенос электрона от радикалов, ведущих цепь, к ониевым катионам. В работах [73—75] по данным

исследования кинетики и наблюдений эффектов химической поляризации ядер продуктов показано, что по такому механизму идут реакции дифенилиодонийхлорида с дигидроламином, моноэтаноламином и триэтиламином. В реакции с дигидроламином лимитирующей стадией роста цепи служит перенос электрона от дигидроламинильного радикала к катиону. В отличие от этого, лимитирующей стадией роста цепи при взаимодействии иодониевых катионов с моноэтаноламином и с триэтиламином является отрыв фенильными радикалами атома водорода от амина. Причину различий в природе лимитирующих стадий авторы работы [75] связывают с тем, что радикалы $(C_6H_5)_2N\dot{C}H_3$ или $\dot{N}H_2CH_2OH$ менее устойчивы, чем $(C_6H_5)_2N^+$; поэтому скорость образования первых двух радикалов понижена, что делает этот процесс лимитирующим.

Взаимодействие α -радикалов спиртов с ониевыми катионами постулировано в стадиях роста цепи реакций диарилодониевых катионов с анионами 2-нитропропана в метаноле [76], а также разложения иодониевых [77, 78] и сульфониевых [79] солей под действием алкоголятов натрия в спиртах. В работе [79] предполагается, что при реакции с сульфониевыми катионами образуются катион-радикалы типа $R_3S^+ - C(OH)(CH_3)_2$, но природу образующихся продуктов можно объяснить и переносом электрона от α -радикала спирта к сульфониевому катиону.

Кинетика восстановления иодониевых солей и ониевых солей элементов VI группы стабильными вердазильными радикалами, анион-радикалами тетрацианхинодиметана и *n*-хлоранила изучена в работе [80]. Из полученных кинетических данных следует, что дифенилиодониевый катион является намного более слабым акцептором электронов, чем диазониевые ионы. Однако при замене фенильного остатка в иодониевом катионе перфторалкильным скорость реакций с радикалами резко возрастает. Для иодониевых и сульфониевых солей она зависит от индуктивных эффектов заместителей у центрального атома и снижается в следующем ряду заместителей: $n\text{-}C_6F_{13} > n\text{-}C_8F_7 \gg Ph > CH_3$.

Скорость реакций ониевых катионов элементов VI группы с вердазильным радикалом в ацетонитриле возрастает при увеличении главного квантового числа центрального атома — в ряду $S < Se < Te$. В том же направлении возрастают и потенциалы полуволн необратимого одноэлектронного полярографического восстановления катионов в ацетонитриле. Найденная закономерность объясняется тем, что в переходном состоянии рассматриваемых реакций происходит значительное ослабление связи центрального атома с атомом углерода заместителей. Прочность этой связи снижается с ростом главного квантового числа центрального атома. Это приводит к снижению в указанном ряду стандартной свободной энергии, энергии реорганизации реакций, и к возрастанию скорости [81]. Аналогичная закономерность наблюдается в рядах однотипных ониевых катионов элементов V и VII групп с алкильными и арильными заместителями у центрального атома. Легкость их необратимого полярографического восстановления растет в следующих рядах катионов: аммониевые < фосфониевые < арсониевые [82], хлорониевые < бромониевые < иодониевые [83]. Объяснение этой закономерности [81] аналогично приведенному выше.

Процессы, в которых происходит одноэлектронное восстановление ониевых солей, применяют для генерирования алкильных или арильных радикалов. Исследование продуктов восстановления сульфониевых солей различного строения анион-радикалами графита или нафталина в тетрагидрофуране привело авторов работы [84] к следующей схеме механизма реакции:



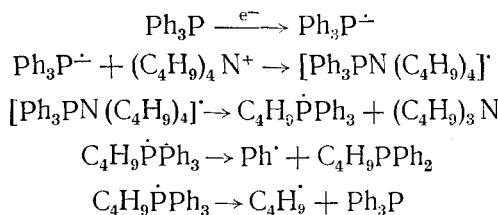
Селективность разрыва связей в радикале $RR'R''S^\cdot$ зависит от природы остатков R, и при восстановлении монофенилсульфониевых солей уменьшается в следующем ряду R: бензил > *втор*-алкил > *n*-алкил > метил > фенил. Предполагается, что в первой стадии превращения происходит перенос электрона от анион-радикала к фенильному остатку

сульфониевого катиона и образуется π -лигандный радикал-анион сульфониевого катиона. Эта частица затем распадается на сульфид и углеводородный радикал, причем считается, что переходное состояние распада включает перекрывание однократно заполненной молекулярной орбитали ароматического ядра с σ^* -орбиталью гомолитически разрывающейся связи. Селективность распада определяется главным образом относительной энергией образующихся радикалов, хотя на нее влияют и стерические факторы. Алкилсульфониевые катионы не восстанавливаются используемыми анион-радикалами, так как энергия их низшей вакантной молекулярной орбитали значительно выше, чем у фенилзамещенных солей.

Другой механизм восстановления сульфониевых солей, включающий синхронный перенос электрона и разрыв связи S—R, предложен в работе [85]. Он основан на наблюдавшейся высокой чувствительности потенциалов пиков на вольтамперных кривых электрохимического восстановления фенил- и нафтилдиалкилсульфониевых солей к электроноакцепторной способности уходящей группы, определяющей относительную энергию σ^* -молекулярной орбитали связи, разрываемой при восстановлении.

Природа радикалов, образующихся при электрохимическом восстановлении сульфониевых катионов в присутствии радикальных ловушек (нитрозодурола, фенил-*трет*-бутилнитрона), изучена методами циклической вольтамперометрии и кулонометрии при постоянном потенциале, с регистрацией промежуточных продуктов методом ЭПР [86]. В некоторых случаях возникали затруднения, связанные с более легким восстановлением ловушек, чем катионов. Их преодолели, используя непрямое гомогенное восстановление катионов редокс-катализаторами (антраценом, 1,8-динитрофталином), электровосстановление которых происходит при более положительных потенциалах, чем восстановление ловушек. В этих условиях анион-радикалы, образующиеся из катализаторов, не восстанавливают ловушки, но восстанавливают сульфониевые катионы, окисляясь в исходные углеводороды.

Препартивное исследование продуктов электрохимического восстановления солей сульфония и триметилбутиламмония с использованием таких переносчиков электрона, как флуорен и *n*-циананилин, показало, что с высоким выходом по току образуются алкилированные производные переносчиков [87]. Укажем в связи с этим, что реакции сульфониевых солей с электрохимически генерированными анион-радикалами [88, 89] или дианион-радикалами [90] могут быть удобным методом алкилирования либо арилирования органических соединений, образующихся при окислении этих анион-радикалов. Реакции тетраалкиламмониевых солей с электрохимически генерированными анион-радикалами трифенилfosфина либо трифенилфосфиноксида приводят к обмену органических остатков, связанных с фосфором [89]:



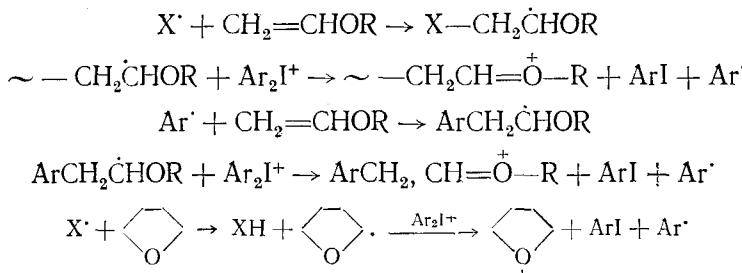
Возможность протекания реакций электрохимически генерированных нейтральных радикалов и анион-радикалов с сульфониевыми катионами, обычно используемыми в качестве фоновых электролитов при электрохимическом синтезе в малополярных аprotонных растворителях, необходимо учитывать в случаях восстановления органических соединений при высоких катодных потенциалах. Так, при электрохимическом восстановлении бензонитрила в растворе тетраэтиламмониевой соли происходит реакция типа гофмановского расщепления катиона тетраалкиламмония анион-радикалом бензонитрила [91]. Найдено, что скорость

исчезновения анион-радикала линейно возрастает при увеличении концентрации аммониевой соли.

Анион-радикалы в реакциях с ониевыми катионами могут служить либо донорами одного электрона, либо нуклеофилами. Для выяснения соотношения этих типов превращений анион-радикала бензофенона использовали соли N,N,N-триметилариламмония, которые при одноэлектронном восстановлении дают продукты разрыва связей N—Ar, а при атаке нуклеофилами — разрыва связей N—CH₃ [92, 93]. Оказалось, что при взаимодействии (C₆H₅)₂CO[—]K⁺ с C₆H₅N^{+(CH₃)₃ClO₄[—] в тетрагидрофуране указанное соотношение равно 2:3 [93]. Оно возрастает при увеличении электроноакцепторной способности заместителей в ароматическом ядре аммониевого катиона. При варьировании природы противиона в анион-радикальной соли вклад нуклеофильного замещения снижается в ряду K⁺ > Na⁺ > Li⁺. На основании этих данных [93] сделан вывод, что процесс нуклеофильного замещения более чувствителен к природе противиона M⁺ в соли анион-радикала, чем процесс переноса электрона, а процесс переноса электрона более чувствителен к структуре электрофильного агента, чем нуклеофильное замещение [92].}

Еще один тип реакций с аммониевыми катионами характерен для радикалов с ярко выраженнымми электрофильными свойствами (Cl₂[—], HPO₄^{2—}, SO₄^{2—}, OH[—]), которые отрывают атомы водорода от алкильных заместителей катиона. Скорость превращений возрастает при увеличении количества C—H-связей в алкильных остатках, а относительная реакционная способность радикалов возрастает в ряду Cl₂[—] < HPO₄^{2—} < SO₄^{2—} < OH[—], совпадающим с рядом относительной реакционной способности радикалов в процессах отрыва атома водорода от других алифатических соединений. Изложенные данные указывают на то, что реакция радикалов с аммониевыми катионами включает отрыв радикалов H[·] в лимитирующей стадии. Влияние положительно заряженного атома азота проявляется в снижении константы скорости отрыва H[·] от α -углеродного атома на 2 порядка и от β -углерода — в 5 раз по сравнению с константой скорости отрыва H[·] от алифатических углеводородов [94].

В серии работ [95—98] изучено влияние добавок диазониевых, иодониевых и сульфониевых солей на выход и молекулярный вес полимеров, образующихся при термической или фотохимической катионной полимеризации алкилвиниловых эфиров либо тетрагидрофурана. Найдено, что в присутствии источников радикалов (азоизобутиронитрила, перекиси бензоила), но в отсутствие ониевых солей термическая полимеризация этих мономеров не идет, так же как и в растворах ониевых солей в мономерах. Однако полимеризация происходит при одновременном добавлении в раствор как радикального инициатора, так и ониевой соли. Предложены следующие схемы образования катионов — инициаторов полимеризации:



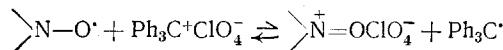
Здесь X[·] — радикал из инициатора, ~—CH₂CHOR — макрорадикал. Видно, что роль ониевых катионов заключается в одноэлектронном окислении радикалов, образующихся с участием инициаторов, или макрорадикалов, в карбкатионы. Если эти карбкатионы нестабильны и разлагаются с элиминированием протонов, то протоны также могут инициировать полимеризацию.

Рассматриваемый метод особенно эффективен в катионной фотополимеризации. Для инициирования в отсутствие ониевых солей необходимо облучение жестким ультрафиолетовым светом, а квантовые выходы низки, тогда как в присутствии ониевых солей радикальными фотоинициаторами могут служить бензоин, его эфиры либо аллокси-ацетофеноны, поглощающие свет с длиной волны выше 380 нм и разлагающиеся с высокими квантовыми выходами. Разработка инициирующих систем для процентов фотополимеризации, включающих перенос электрона к ониевым катионам различной природы от сенсибилизаторов в возбужденном состоянии или от нуклеофильных радикалов, которые образуются при фотолизе производных бензоина, кеталей, а также при фотоотщеплении водорода от ароматических кетонов, посвящены подробные обзоры [99, 100].

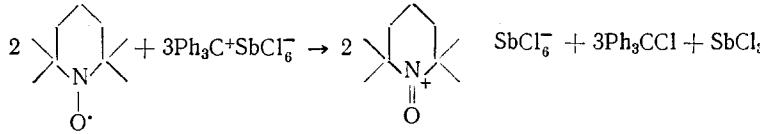
IV. РЕАКЦИИ С КАРБКАТИОНАМИ

Реакции нейтральных радикалов и ион-радикалов с карбкатионами постулированы в стадиях некоторых радикальных процессов, идущих с участием карбкатионов, но количественно почти не изучены. Предполагаются два механизма этих превращений — одноэлектронное восстановление карбкатиона радикалом в соответствующий углеводородный радикал или же рекомбинация реагентов.

В реакциях восстановления трифенилкарбениевых катионов нитроксильными радикалами образуются стабильные трифенилметильные радикалы; в отсутствие кислорода воздуха и воды в органических растворителях устанавливается равновесие, смещенное в сторону исходных реагентов:

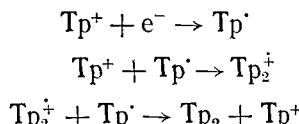


В присутствии кислорода, связывающего трифенилметильные радикалы, это равновесие нацело смещается вправо и образуются перекись трифенилметила, трифенилкарбинол и иммониевая соль. Если анионом в соли служит SbCl_6^- , то восстанавливается не карбкатион, а этот анион [101]



При взаимодействии $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$ с ди-*тетр*-бутилнитроксидом в присутствии кислорода перекисный радикал $\text{Ph}_3\text{CO}_2^\cdot$, как показано в работе [102], отрывает атом водорода от алкильной группы нитроксида с образованием гидроперекиси $\text{Ph}_3\text{CO}_2\text{H}$, олефина $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ нитрозосоединения $(\text{CH}_3)_3\text{CN}=\text{O}$.

Образование дитропила в реакциях восстановления тропилиевого катиона может быть результатом рекомбинации тропильных радикалов или же результатом атаки тропильного радикала на тропилиевый катион и последующего восстановления катион-радикала дитропила в нейтральное соединение. Последний механизм предложен для процесса электрохимического восстановления борфторида тропилия (Tp^+) в ацетонитриле, приводящего к дитропилу [103]:

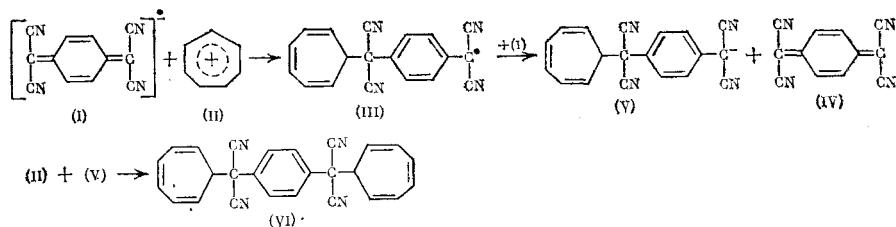


Основанием для этого механизма послужило совпадение найденного экспериментально наклона полярографической волны восстановления с рассчитанным для приведенного механизма.

Реакция борфторида тропилия с анион-радикалом кислорода приводит к бензолу, бензальдегиду, циклогептатриену CO и O_2 [104]. Пред-

полагают, что в первой стадии реакции происходит рекомбинация $O_2^{\cdot\cdot}$ с катионом. Основанием для этого служит соотношение продуктов реакции тропилиевой соли с типичным нуклеофилом — анионом O_2^{2-} , которое не отличается от соотношения продуктов взаимодействия соли с $O_2^{\cdot\cdot}$.

Взаимодействие литиевой соли анион-радикала тетрацианхинодиметана (I) иодидом тропилия (II) в ацетонитриле приводит к тетрацианхинодиметану (IV) и α,α -дитропил- α,α',α' -тетрациан-*n*-кислолу (VI). На основании высокого выхода этих продуктов и отсутствия среди них дитропила был предложен следующий механизм реакции [105]:



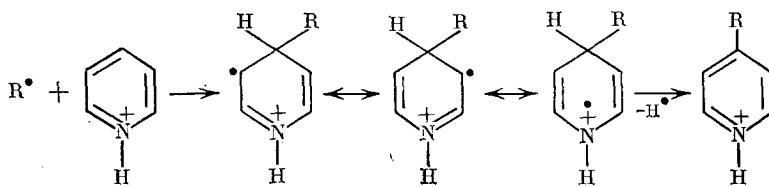
Здесь анион-радикал играет роль нуклеофила. Однако продукт (IV) может образоваться и в результате одноэлектронного восстановления катиона (II) анион-радикалом (I). Реакция соединения (IV) с одновременно образующимся радикалом тропила (VII) дает продукт (VI), если скорость взаимодействия частиц (IV) с (VII) выше скорости димеризации радикалов (VII).

Механизм последнего типа, включающий перенос электрона от радикалов к тропилиевому катиону, был предложен на основании кинетических данных и анализа продуктов реакций для взаимодействия бор-фторида тропилия с замещенными вердазильными радикалами и анион-радикалами тетрацианхинодиметана или *n*-хлоранила [106]. Он подтверждается тем, что скорость этих реакций возрастает при уменьшении потенциалов окисления радикалов и тем, что для реакций вердазильного радикала с замещенными диазониевыми, тропилиевыми и 2,4,6-трифенилпирилиевыми солями в ацетонитриле наблюдается линейная зависимость между логарифмами констант скорости и потенциалами полу涓ли полярографического восстановления катионов, характерная для реакций переноса электрона.

В отличие от реакций диазониевых катионов с трифенилвердазильным радикалом и с анион-радикалом тетрацианхинодиметана, скорость которых уменьшается при увеличении донорного числа аprotонных растворителей [28, 46], скорость восстановления тропилиевого катиона трифенилвердазильным радикалом слабо зависит от этого параметра среды. Это различие объяснено [106] тем, что увеличение степени делокализации заряда при переходе от диазониевого к тропилиевому катиону приводит к уменьшению энергии специфической сольватации тропилиевого катиона электроподонорными растворителями. Вследствие низкой энергии специфической сольватации скорость реакций тропилиевого катиона с радикалами существенно зависит от неспецифической сольватации катиона и радикала, так что $\lg k$ возрастает при увеличении $1/\epsilon$ (где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды). Скорость реакции катиона тропилия с анион-радикалом тетрацианхинодиметана уменьшается с увеличением поляризуемости растворителей P , так как рост P способствует сольватации легко поляризуемого анион-радикала.

V. РЕАКЦИИ С КАТИОНАМИ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Взаимодействие нуклеофильных радикалов с протонированными гетероароматическими основаниями приводит к продуктам гомолитического замещения, например:



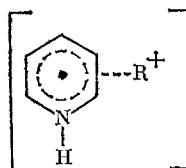
В последние годы реакции такого типа приобрели важное синтетическое значение [107—111]. Эти процессы имеют высокую скорость, позиционную селективность и селективность по субстрату, в отличие от реакций радикального замещения в молекулах нейтральных ароматических соединений, которые характеризуются относительно низкой скоростью и позиционной селективностью, а также слабой чувствительностью скорости к природе заместителей в ароматическом ядре. Полагают [112, 113], что основной причиной указанных отличий являются значительные полярные эффекты в реакциях радикалов с катионами. Переходное состояние этих реакций представляет собой комплекс с переносом заряда, причем степень переноса заряда определяется электронодонорной способностью радикала (энергетическим уровнем его однократно заполненной молекулярной орбитали) и электроноакцепторными свойствами катионов (уровнем их низшей вакантной молекулярной орбитали).

Изложенную точку зрения подтверждает ряд наблюдений. Так, скорость реакций гептильного радикала с замещенными пиридиниевыми катионами возрастает при увеличении электроноакцепторной способности заместителей в ядре, что связано со снижением энергии активации при постоянстве предэкспоненциального множителя. Энергия активации снижается, а скорость и селективность возрастают потому, что электроноакцепторные заместители стабилизируют переходное состояние, отвечающее переносу электрона [112].

Найдено [113], что относительные скорости гомолитического замещения в α -положении кольца γ -замещенных пиридинов в кислой среде снижаются при возрастании потенциала ионизации радикалов (при переходе от бензильного к фенильному радикалу), а также при увеличении σ -константы заместителей в ядре бензильных радикалов.

Отметим, что в рассмотренных случаях происходит нарушение правила корреляции между реакционной способностью и селективностью, согласно которому возрастание скорости реакций приводит к уменьшению их селективности. Высказано предположение [112], что это правило вообще не соблюдается в радикальных реакциях, имеющих сильно полярное переходное состояние. Из данных работ [26, 46] следует, однако, соблюдение этого правила в реакциях полного переноса электрона от радикалов к диазониевым катионам.

Влияние природы растворителя на кинетику рассматриваемых реакций изучено на примерах взаимодействия диоксанильного, бензоильного карбамоильного, α -амидометильного и ундецильного радикалов с протонированными 4-циан- и 4-метилхинолинами [114]. Увеличение содержания воды в диоксане, а также концентрации уксусной кислоты в диоксане либо в диметилформамиде приводит к возрастанию селективности реакции. Это объяснено взаимодействием молекул воды или кислоты с неподеленной электронной парой радикалов, повышающим потенциал ионизации радикалов и уменьшающим вклад формы



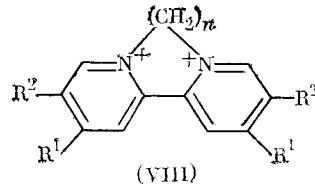
в переходное состояние. Тем самым реакция замедляется и повышается ее селективность. Отметим, что такое объяснение не учитывает изменения сольватации катионов и, кроме того, противоречит найденному в

[112] увеличению селективности с ростом скорости рассматриваемых превращений.

Предельный случай полярного переходного состояния наблюдается в процессах полного переноса электрона от радикала к катиону гетероароматического соединения. В таких случаях вместо продуктов присоединения радикалов к катионам образуются продукты переноса электрона. Полного переноса электрона можно ожидать в реакциях катионов с такими сильно нуклеофильными радикалами, как $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH}$ и $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$. При исследовании кинетики взаимодействия радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ с замещенными пиридиневыми катионами в воде наблюдается корреляция $\lg k$ с σ -константами заместителей в катионах, причем с очень высоким положительным значением $\rho = +8,5$ [115]. Это наблюдение служит серьезным аргументом в пользу переходного состояния, близкого к комплексу с переносом заряда.

Образование радикалов из катионов гетероароматических соединений при их восстановлении фотохимически генерированными радикалами $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH}$ или $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ однозначно доказано методом ЭПР [116]. К тем же гетероароматическим радикалам приводит и взаимодействие катионов с классическими ионными нуклеофилами (OH^- , третичными аминами). Высказано предположение [116], что во всех приведенных случаях происходит перенос электрона от нуклеофила к электроноакцепторному катиону.

Кинетика и равновесие восстановления дикатионов общей формулы (VIII)

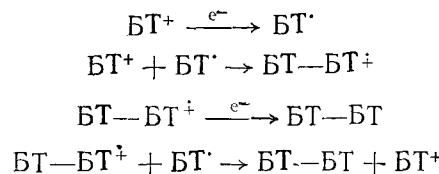


где $n=2\div 4$; $R^1=H, \text{CH}_3$; $R^2=H, \text{CH}_3$ при взаимодействии с $\text{e}_{aq}, \text{CO}_2^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ в воде изучены методом импульсного радиолиза [117]. Найдено, что скорость реакций с акватированными электронами не зависит от потенциалов восстановления дикатионов, тогда как скорость переноса электрона от радикалов снижается при уменьшении этих потенциалов. На основании полученных данных по уравнениям теории реакций внешнесферного переноса электрона, разработанной Маркусом, были оценены константы скорости электронного обмена между радикалом $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ и протонированным ацетоном и между катион-радикалом замещенного пиразинийбромида и его невосстановленной формой. Они оказались равными $(2\div 6)\cdot 10^6$ л/моль·с и $5\cdot 10^7$ л/моль·с соответственно.

Облучение растворов бензофенона или ксантона и N,N' -диметилдипиридинийдихлорида (MB^{2+}) в водном растворе изопропанола светом с длиной волны более 366 нм приводит к генерированию катион-радикалов MB^+ в результате переноса электрона к MB^{2+} от образующихся фотохимически кетильных радикалов или от α -радикалов спирта. Катион-радикалы восстанавливают воду с выделением водорода, окисляясь при этом в исходные дикатионы [118, 119]. Существенное повышение квантового выхода разложения воды достигнуто при облучении растворов γ -кетоспиртов и MB^{2+} в водном растворе ацетонитрила ближним ультрафиолетом [120]. Так, в системе с $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COPh}$ генерировались радикалы $\text{PhC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Ph}$, восстанавливающие MB^{2+} до MB^+ с высокой константой скорости $(1\div 3)\cdot 10^8$ л/моль·с и с квантовым выходом, равным 0,7.

Образование димеров радикалов при электрохимическом восстановлении 2-метил-3-этилбензтиазолия (BT^+), как и образование дитропила

при восстановлении катионов тропилия, трактуется как результат атаки электрохимически генерированного радикала на исходный катион [121]:



На вольтамперограмме катиона имеются два пика. Первый из них при высокой скорости развертки потенциала отвечает обратимому процессу, а второй пик, при всех изученных скоростях развертки потенциала, соответствует необратимому процессу. На основании зависимостей высот и потенциалов обеих волн восстановления катиона от его концентрации и был предложен приведенный выше механизм.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем разделе мы коснемся некоторых общих вопросов кинетики и механизма рассматриваемых реакций. Материал обзора показывает, что основными типами реакций органических катионов с радикалами являются присоединение радикалов к катионам и перенос электрона между этими реагентами. Намного реже встречаются реакции отрыва атома водорода от C—H-связей углеводородных заместителей в катионах. Они характерны для электрофильных радикалов, например для OH^\cdot и SO_4^{2-} .

В качестве характерной особенности электронного строения органических катионов отметим наличие у них заряда и низкую энергию низших вакантных молекулярных орбиталей. С последним связаны высокие значения сродства к электрону [122] и потенциалов полуволн полярографического восстановления [123]. Так как большинство рассмотренных в обзоре радикалов имеет нуклеофильный характер, то можно полагать, что основными факторами, определяющими направление и энергетику реакций как присоединения, так и переноса электрона между радикалами и катионами служат кулоновское взаимодействие между этими частицами и взаимодействие однократно заполненной молекулярной орбитали радикала, имеющей высокую энергию, с низшей вакантной орбиталью органического катиона. Поэтому атака радикалов должна быть направлена на атомы катиона, имеющие минимальную электронную плотность. Эти выводы подтверждаются данными, полученными для рекомбинации катионов типа $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ и $\text{HO}-\text{C}=\text{O}$ и др. с атомами водорода в газовой фазе [124]: энергия активации присоединения радикала H^\cdot к гетероатому значительна, а энергия активации присоединения к углероду — мала или равна нулю.

Полярный характер переходного состояния рассматриваемых реакций присоединения либо переноса электрона обычно отражается в высоких положительных значениях констант ρ в корреляционных уравнениях, связывающих логарифмы констант скорости и σ -константы заместителей в ароматических ядрах катионов [15, 24, 31, 35, 69, 112, 115], и констант α в уравнениях, связывающих свободные энергии активации реакций со свободными энергиями переноса электрона между реагентами [125]. Полярный характер переходного состояния проявляется также в ускорении реакций при увеличении электроноакцепторной способности заместителей в катионе [15, 24, 26, 28, 43, 46, 69, 72, 80, 112, 115] и электронодонорной способности радикалов [22, 26, 28, 46, 48, 72, 80, 106, 113, 117]. Отметим, однако, что для присоединения β -радикалов изопропанола к диазониевым катионам, по данным изучения кинетики цепной реакции радиолиза диазониевых солей в водном изопропаноле, получено отрицательное значение ρ [15]. Это наблюдение требует проверки прямым кинетическим методом.

Отличительной особенностью изученных до настоящего времени реакций присоединения радикалов к катионам служит увеличение селективности при возрастании реакционной способности радикалов либо катионов [112], тогда как в реакциях переноса электрона от радикалов к катионам действует обычное правило: селективность уменьшается с ростом реакционной способности. Пока известно, что исключением из этого правила являются реакции восстановления радикалами ониевых катионов элементов VI группы [81].

Скорость рассматриваемых реакций зависит не только от электронодонорной способности радикалов и электроноакцепторной способности катионов, но и от знака и величины зарядов радикалов. Для реакций нейтральных радикалов с катионами вкладом ион-дипольного взаимодействия в свободную энергию активации можно пренебречь, а для взаимодействия ион-радикалов с катионами этот вклад существенен; например, в уксусной кислоте при расстоянии между реагентами в комплексе столкновения, равном 5 Å, этот вклад составляет более 40 кДж·л/моль [126]. В реакциях между ион-радикалами и катионами больших размеров в средах с высокой диэлектрической проницаемостью, этот вклад снижен и в медленных реакциях несуществен [46]. Его значение возрастает, например при увеличении электронодонорной способности радикалов, ведущей к резкому ускорению реакций [26].

В противоположность реакциям переноса электрона от радикалов к нейтральным органическим соединениям, в которых эффекты среды обусловлены сольватацией полярного переходного состояния [127], в реакциях переноса электрона от радикалов к катионам эти эффекты связаны в основном, с сольватацией исходных реагентов. На примере реакций переноса электрона от нейтральных радикалов, анион- и катион-радикалов к диазониевому и тропилиевому катионам [72, 103], показано, что характер влияния природы растворителей, добавок краун-эфиров и природы противоионов зависит от особенностей строения органических катионов и от заряда радикалов.

Для описания кинетики восстановления органических катионов радикалами можно применять теорию реакций внешнесферного переноса электрона, разработанную Маркусом [128]. В работе [125] на основании данных по редокс-потенциалам реагентов с помощью уравнений этой теории найдены константы скорости k более чем 90 реакций восстановления диазониевых, тропилиевого, вердазидиевого и пирилиевого катионов нейтральными радикалами, анион- и катион-радикалами, а также диамагнитными органическими молекулами. Показано, что при учете энергии реорганизации только внешней координационной сферы рассчитанные величины k на 1÷7 порядков превышают экспериментальные значения. Квантовохимические расчеты показали, что восстановление диазониевого и тропилиевого катионов в соответствующие радикалы сопровождается существенным изменением структуры. Это приводит к высоким энергиям реорганизации внутренней координационной сферы катионов в процессе восстановления. Расчет величины k с учетом этого фактора позволил получить удовлетворительное совпадение экспериментальных и вычисленных значений в пределах 1÷2 порядков.

Различать процессы прямого переноса электрона к органическим катионам от процессов, в которых переносу электрона предшествует образование промежуточного продукта рекомбинации реагентов, как показано в работе [125], можно с помощью расчетов по уравнениям теории Маркуса. Лишь для реакций первого типа удается получать удовлетворительное совпадение экспериментальных значений k с величинами, вычисленными на основании редокс-потенциалов реагентов и энергий реорганизации реакций. Для реакций второго типа экспериментальные значения констант скорости рекомбинации на много порядков превосходят величины, вычисленные по теории Маркуса. Это различие тем больше, чем прочнее связь в промежуточном соединении, разрывающаяся при диссоциации на продукты переноса электрона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Waters W. A.//J. Chem. Soc. 1942. P. 266.
2. Ford M. C., Waters W. A., Young H. T.//J. Chem. Soc. 1950. P. 833.
3. De Tar D. F., Turetzky M. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1745.
4. De Tar D. F., Turetzky M. N.//Ibid., 1956. V. 78. P. 3925.
5. De Tar D. F., Turetzky M. N.//Ibid., 1956. V. 78. P. 3929.
6. Broxton T. J., Bunnett J. F., Paik C. H.//Chem. Communns. 1970. P. 1363.
7. Bunnett J. F., Takayama M.//J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 1924.
8. Broxton T. J., Bunnett J. F., Paik C. H.//Ibid. 1977. V. 42. P. 643.
9. Bunnett J. F., Jiyima C.//Ibid. 1977. V. 42. P. 639.
10. Bunnett J. F., Takayama M.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5173.
11. Kornblum N., Cooper G. D., Taylor J. F.//Ibid. 1950. V. 72. P. 3013.
12. Kornblum N., Kelley A. E.//Science. 1953. V. 117. P. 379.
13. Werner R., Rüchardt C.//Tetrahedron Lett. 1969. P. 2407.
14. Rüchardt C., Merz E., Freudenberg B. et al.//Chem. Soc. Spec. Publ. 1970. P. 51.
15. Packer J. E., Heigway C. J., Miller H. M. et al.//Austral. J. Chem. 1980. V. 33. P. 965.
16. Грагеров И. П., Туркина М. Я.//Журн. общ. химии. 1963. Т. 33. С. 1907.
17. Dixon W. T., Norman R. O. C.//J. Chem. Soc. 1964. P. 4857.
18. Beckwith A. L. J., Norman R. O. C.//J. Chem. Soc. B. 1969. P. 403.
19. Bargon J., Seifert K. C.//Tetrahedron Lett. 1974. P. 2265.
20. Packer J. E., Richardson R. K.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1975. P. 751.
21. Citterio A., Miniski F., Albinari A., Bruckner S.//Tetrahedron Lett. 1980. P. 2909.
22. Citterio A., Miniski F.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 1759.
23. Citterio A.//Chim. e ind. 1981. V. 63. P. 417.
24. Heigway C. J., Packer J. E., Richardson R. K.//Tetrahedron Lett. 1974. P. 4441.
25. Elojsson R. M., Gadallah F. F.//J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 854.
26. Packer J. E., Mönig J., Dobson B. C.//Austral. J. Chem. 1981. V. 34. P. 1433.
27. Rao R. C., Hayon E.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1287.
28. Богилло В. И., Атаманюк В. Ю., Левит А. Ф., Грагеров И. П.//Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. С. 225.
29. Singh P. R., Kumar R., Khanna H. K.//Tetrahedron Lett. 1982. P. 5191.
30. Рыкова Л. А., Киприанова Л. А., Левит А. Ф., Грагеров И. П.//Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 15. С. 256.
31. Рыкова Л. А., Киприанова Л. А., Грагеров И. П.//Там же. 1981. Т. 17. С. 542.
32. Левит А. Ф., Киприанова Л. А., Грагеров И. П.//Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. С. 634.
33. Левит А. Ф., Киприанова Л. А., Грагеров И. П.//Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 2351.
34. Packer J. E., Richardson R. K., Soole P. J., Webster D. R.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1974. P. 1472.
35. Левит А. Ф., Киприанова Л. А., Богилло В. И. и др.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 1344.
36. Scaiano J. C., Stewart L. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3609.
37. Briger R. F., Russell G. A.//Ibid. 1963. V. 85. P. 3754.
38. Scott A. C., Tedder J. M., Walton J. C., Mhatre S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1980. P. 260.
39. Beckwith A. L. J., Meijis G. F.//Chem. Communns. 1981. P. 595.
40. Beckwith A. L. J.//Austral. J. Chem. 1972. V. 25. P. 1887.
41. Матнишян А. А., Прут Э. В., Фомин Г. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 2020.
42. Лигогольский Б. И., Прут Э. В., Матнишян А. А., Берлин А. А.//Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 65.
43. Becker H. G. O., Jirkovsky J., Fojtik A., Kleinschmidt J.//J. prakt. Chem. 1982. B. 324. S. 505.
44. Bespalov B. P., Titov V. V.//Tetrahedron Lett. 1979. P. 357.
45. Беспалов Б. П.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 839.
46. Богилло В. И., Атаманюк В. И., Левит А. Ф., Грагеров И. П.//Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. С. 373.
47. Богилло В. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук Киев: ИФХ АН УССР. 1985.
48. Jirkovsky J., Fojtik A., Becker H. G. O.//Coll. Czech. Chem. Communns. 1981. V. 46. P. 1560.
49. Becker H. G. O., Tillack B., Jirkovsky J.//Int. Symp. Model Investigation of Photographic Process and New Photoregistration Systems. Varna. 1980. Prepr. 2. SI. S. 126.
50. Фомин Г. В., Мордвинцев П. И., Мхитаров Р. А., Гордина Т. А.//Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 238.
51. Фомин Г. В., Мордвинцев П. И., Мхитаров Р. А., Гордина Т. А.//Там же. 1980. Т. 54. С. 240.
52. Фомин Г. В., Мордвинцев П. И., Мхитаров Р. А., Гордина Т. А.//Там же. 1980. Т. 54. С. 242.
53. Фомин Г. В., Мордвинцев П. А.//Там же. 1983. Т. 57. С. 1295.
54. Жарков И. П. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Киев: ИФ АН УССР. 1984.
55. Scaiano J. C., Kim-Thuan N.//Canad. J. Chem. 1982. V. 60. P. 2286.
56. Scaiano J. C., Kim-Thuan N.//J. Photochem. 1983. V. 21. P. 167.

57. Соловейчик О. М., Иванов В. Л., Мхитаров Р. А. и др. //Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. С. 243.

58. Scaiano J. C., Kim-Thuan N., Leigh W. J. //J. Photochem. 1984. V. 24. P. 79.

59. Timpe H. J., Israel G., Becker H. G. O., Gould J. R., Turro N. Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. P. 275.

60. Israel G., Timpe H. J. //Z. Chem. 1984. B. 24. S. 214.

61. Baumann H., Schumacker K. P., Timpe H. J. //Chem. Phys. Lett. 1982. V. 89. P. 315.

62. Baumann H., Merckel C., Timpe H. J. et al. //Ibid. 1984. V. 103. P. 497.

63. Baumann H., Becker H. G. O., Krousfeld K. P. et al. //J. Photochem. 1985. V. 28. P. 393.

64. Baumann H., Timpe H. J., Poleschner H. Пат. 206436 ГДР; РЖХим. 1984, 18Н233.

65. Baumann H., Strehmel B., Timpe H. J. //Acta Polym. 1982. V. 33. P. 531.

66. Baumann H., Strehmel B., Timpe H. J. //J. prakt. Chem. 1983. B. 325. S. 753.

67. Baumann H., Strehmel B., Timpe H. J. //Polym. Photochem. 1984. V. 4. P. 223.

68. Baumann H., Strehmel B., Timpe H. J., Lammel U. //J. prakt. Chem. 1984. B. 326. S. 415.

69. Baumann H., Timpe H. J. //Ibid. 1984. B. 326. S. 529.

70. Baumann H., Timpe H. J., Roth C. et al. Пат. 158281 ГДР; РЖХим. 1984, 5Н258.

71. Baumann H., Oel O. O., Timpe H. J. et al. Пат. 208246. ГДР РЖХим. 1985, 6Н364.

72. Богилло В. И., Грагеров И. П. //Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. С. 45.

73. Скрунц Л. К., Киприанова Л. А., Левит А. Ф. //Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 581.

74. Скрунц Л. К., Геллер Б. А., Киприанова Л. А. и др. //Там же. 1978. Т. 14. С. 1569.

75. Скрунц Л. К., Левит А. Ф., Киприанова Л. А., Грагеров И. П. //Там же. 1980. Т. 16. С. 604.

76. Singh P. R., Khanna R. K. //Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 5355.

77. McEwen W. E., Lubinkowsky J., Knapczyk J. W. //Ibid. 1972. P. 3301.

78. Lubinkowsky J. //J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 2076.

79. Knapczyk J. W., Lai C. C., McEwen W. E. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1188.

80. Богилло В. И., Левит А. Ф., Кондратенко Н. В. и др. //Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. С. 508.

81. Богилло В. И., Грагеров И. П. //Там же. 1987. Т. 23. С. 468.

82. Электрохимия органических соединений //Под ред. Байзера М. М.: Мир, 1976.

83. Птицына О. А., Левашова Т. В., Бутин К. П., Рейтова О. А. //Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 372.

84. Beak P., Sullivan T. A. //J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4450.

85. Saeva F. D., Morgan B. P. //Ibid. 1984. V. 106. P. 4121.

86. Martigny P., Simonet J., Mousset G., Vigneron J. //Nouv. J. Chem. 1983. V. 7. P. 299.

87. Martigny P., Simonet J. //J. Electroanal. Chem. 1979. V. 101. P. 275.

88. Lund H., Michel M. A., Simonet J. //Acta Chem. Scand. 1975. V. 29B. P. 217.

89. Saveant J., Binh S. K. //J. Electroanal. Chem. 1978. V. 88. P. 27.

90. Martre A. M., Simonet J. //Ibid. 1979. V. 97. P. 287.

91. Romanin A. M., Gennaro A., Vianello E. //Ibid. 1978. V. 88. P. 175.

92. Селиванов Б. А., Билькис И. И., Штейнгарц В. Д. //Материалы V Всесоюз. совещ. «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли». Черноголовка, 1981. С. 107.

93. Селиванов Б. А., Билькис И. И., Данилов И. С., Штейнгарц В. Д. //Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 2143.

94. Bobrowski K. //J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 3524.

95. Ledwith A. //Polymer. 1978. V. 19. P. 1217.

96. Abdul-Rasoul F. A. M., Ledwith A., Yagei J. //Ibid. 1978. V. 19. P. 1219.

97. Ledwith A. //Pure Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 159.

98. Ledwith A. //Makromol. Chem. 1979. Suppl. V. 3. P. 348.

99. Baumann H., Timpe H. J. //Z. Chem. 1983. B. 23. S. 394.

100. Timpe H. J., Baumann H. //Wiss. Z. Techn. Hochsch. Leuna-Merseburg. 1984. B. 26. S. 439.

101. Голубев В. А., Жданов Р. И., Гида В. М., Розанцев Э. Г. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 2815.

102. Singh H., Tedder J. M. //Chem. Commun. 1981. P. 70.

103. Romanin A. M., Venzo A., Ceccon A. //J. Electroanal. Chem. 1980. V. 112. P. 147.

104. Kobayashi S., Tezuka T., Ando W. //Chem. Commun. 1979. P. 508.

105. Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 3374.

106. Богилло В. И., Атаманюк В. Ю., Грагеров И. П. //Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. С. 375.

107. Miniski F. //Synthesis. 1973. P. 1.

108. Miniski F., Porta O. //Adv. Heterocycl. Chem. 1974. V. 16. P. 123.

109. Miniski F. //Top. Curr. Chem. 1976. V. 62. P. 1.

110. Miniski F., Citterio A., Giordano C. //Acc. Chem. Res. 1983. V. 16. P. 27.

111. Miniski F., Citterio A. //Adv. Free-Radical Chem. 1980. V. 6. P. 65.

112. Citterio A., Miniski F., Porta O., Sesana G. //J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7960.

113. Clerici A., Miniski F., Porta O. //Tetrahedron. 1973. V. 29. P. 2775.

114. *Palla G.*//*Ibid.* 1981. V. 37. P. 2917.
115. *Shimura M., Espenson J. H.*//*Inorg. Chem.* 1983. V. 22. P. 334.
116. *Grossi L., Miniski F., Pedulli G. F.*//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1977. P. 948.
117. *Anderson R. F., Patel K. B.*//*J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1984. V. 80. P. 2693.
118. *Barnett J. R., Hopkins A. S., Ledwith A.*//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1973. P. 80.
119. *Hyde F., Ledwith A.*//*Ibid.* 1974. P. 1768.
120. *Small R. D., Scaiano J. C.*//*J. Photochem.* 1977. V. 6. P. 453.
121. *Roffia S., Feroci G.*//*J. Electroanal. Chem.* 1978. V. 88. P. 169.
122. Кампор В. Э.//*Успехи химии.* 1982. Т. 51. С. 185.
123. *Siskin M.*//*Methods Free-Radical Chem.* 1972. V. 3. P. 83.
124. *Burgers P. C., Holmes J. L., Terlow J. K.*//*Chem. Commun.* 1984. P. 642.
125. *Богилло В. И., Лобанов В. В., Грагеров И. П.*//*Теорет. и эксперим. химия.* 1987. Т. 23. С. 167.
126. *Eberson L.*//*Adv. Phys. Org. Chem.* 1982. V. 18. P. 79.
127. *Походенко В. Д., Белодед А. А., Кошечко В. Г.*//*Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов.* Киев: Наук. думка, 1977. С. 20.
128. *Marcus R. A.*//*Annu. Rev. Phys. Chem.* 1964. V. 15. P. 155.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР,
Киев