

Корреляционный анализ в химии свободных радикалов

А.Р.Черкасов, М.Йонссон, В.И.Галкин, Р.А.Черкасов

Казанский государственный университет, Химический факультет

420008 Казань, ул. Кремлевская, 18, факс (843) 231–5416

Королевский технологический институт, Химический факультет

S-100 44 Стокгольм, Teknikringen, 56, Швеция, факс +46(8)790–8772

Систематизированы имеющиеся к настоящему времени литературные данные об использовании корреляционного анализа в химии свободных радикалов. Проанализированы предложенные ранее шкалы «радикальных» σ -констант заместителей и показано, что ни одна из них не может быть использована в качестве общей шкалы, поскольку практически ни в одном случае невозможно осуществить корректное разделение собственно радикального и полярных вкладов в брутто-эффект заместителей. Предложен новый подход к количественной оценке взаимосвязи между структурой и реакционной способностью молекул в свободнорадикальных процессах, названный авторами r^{-2} -анализом.

Библиография — 238 ссылок.

Оглавление

I. Введение	3
II. Корреляционный анализ в реакциях с участием свободных радикалов	4
III. Применение r^{-2} -анализа в химии свободных радикалов	15
IV. Заключение	24

I. Введение

Корреляционный анализ является широко используемой математической формализацией принципа химического подобия.

Его основы были заложены в работах Гаммета, открывшего соотношение между константами скорости (k) или равновесия (K) реакций производных бензола и константами ионизации бензойных кислот¹

$$\lg \frac{k_X}{k_H} = \rho \lg \frac{K_X}{K_H} = \rho \sigma,$$

где индексы X и H относятся к замещенным и незамещенным производным, ρ — реакционная константа данной серии. Реакционная серия диссоциации бензойных кислот в водных

растворах при 25°C была выбрана в качестве стандартной, которой соответствует $\rho = 1$, а для соотношения

$$\lg \frac{K_X}{K_H}$$

введена постоянная σ , отражающая влияние заместителя X в ряду подобных реакционных серий. Этот эмпирический подход, известный также как $\sigma\rho$ -анализ, стал одним из первых количественных способов описания зависимости между строением и реакционной способностью соединений и послужил основой для последующего создания общей формальной теории влияния заместителей.

Принципы линейности свободных энергий (ЛСЭ) и полилинейности (ПЛ) являются физической основой такого подхода, представляющего изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) реакции или энергии активации при введении заместителя в виде аддитивной суммы

$$\delta \Delta G = \delta \Delta G_I + \delta \Delta G_S + \delta \Delta G_R,$$

каждая из слагаемых которой отражает влияние какого-то одного эффекта заместителя: индуктивного (I), стерического (S) или резонансного (R). Множество индуктивных, стерических и резонансных констант, полученных из самых разнообразных экспериментальных источников, наряду с некоторыми специальными константами (например, «фосфорными» или «кремневыми») составляют десятки широко используемых шкал, описывающих влияние заместителей на реакционную способность на групповом уровне аддитивности.

Различные аспекты определения и разностороннего практического применения стерических и индуктивных констант групп и тесно связанного с ними понятия электроотрицательности подробно рассмотрены в наших предыдущих обзорах^{2–5}. Следует лишь отметить, что современный корреляционный анализ давно вышел за рамки чисто эмпири-

А.Р.Черкасов. Кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений химического факультета КГУ. E-mail: artem@nuchem.kth.se

М.Йонссон. Доцент отделения ядерной химии химического факультета Королевского технологического института, Стокгольм, Швеция. Телефон: +46(8)790–9123. E-mail: matsj@nuchem.kth.se

В.И.Галкин. Доктор химических наук, декан химического факультета, профессор кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений КГУ. Телефон: (843)231–5416. E-mail: vladimir.galkin@ksu.ru

Р.А.Черкасов. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же кафедрой. E-mail: rafael.cherkasov@ksu.ru

Область научных интересов авторов: строение и реакционная способность органических и элементоорганических соединений, корреляционный анализ, химия свободных радикалов.

Дата поступления 2 февраля 2000 г.

ческого подхода. Групповые константы заместителей стали экспериментальной основой для физической интерпретации и создания разнообразных количественных моделей, описывающих стерические и электронные эффекты.

Безусловно, некоторые ключевые вопросы формальной теории взаимодействий и корреляционного анализа еще требуют своего окончательного разрешения. Так, природа индуктивного влияния и механизм его передачи по сей день остаются одной из наиболее спорных и актуальных проблем физической химии² (современное состояние этого вопроса всесторонне обсуждено в недавних обзорных публикациях^{5–8}). Тем не менее можно уверенно констатировать, что теоретические основы современного корреляционного анализа в целом представляют собой ясную картину и подводят надежный базис под широкое применение констант заместителей для описания соотношений структура–свойство в химии органических и элементоорганических соединений. Пожалуй, единственной областью химии, в которой использование аппарата корреляционного анализа пока не дает хороших результатов, является химия свободных радикалов. Применение принципов ЛСЭ и ПЛ в этой области химии до сих пор ограничивается весьма узким кругом соединений (в основном ароматических производных).

В настоящем обзоре впервые проанализировано современное состояние проблемы применения корреляционного анализа к радикальным реакциям. Кроме того, мы сочли необходимым привести обобщающие результаты разработанного нами нового подхода к оценке взаимосвязи структура–реакционная способность в свободнорадикальных реакциях, который назван « r^{-2} -анализом».

II. Корреляционный анализ в реакциях с участием свободных радикалов

1. Методы описания эффектов заместителей в гомолитических процессах, основанные на кинетических параметрах. σ -Шкалы

Несмотря на то, что принципиальная применимость уравнения Гаммета для гомолитических процессов порой ставится под сомнение,⁹ существует немало примеров успешного использования различных полярных констант для описания свободнорадикальных реакций.^{10–28}

Наряду с собственно σ -константами Гаммета,^{18–29} отражающими брутто-влияние заместителей в ароматических системах, при анализе гомолитических процессов активно используют так называемые двойственные σ^+ - и σ^- -параметры заместителей, предполагающие прямое полярное (мезомерное) взаимодействие ^+M - или ^-M -заместителя с реакционным центром.

Шкала констант σ^+ , предложенная Брауном и Окамото,³⁰ которая базируется на скоростях реакции сольволиза *пара*- и *мета*-замещенных кумилхлоридов, считается более предпочтительной для описания свойств ароматических радикалов, чем шкала σ -констант Гаммета.³¹ На наш взгляд, при описании свойств катион-радикалов действительно более предпочтительно использовать константы σ^+ , но это не столь очевидно для нейтральных радикалов. Тем не менее классическим примером успешного использования σ^+ -констант в химии свободных радикалов стали реакции радикального бромирования замещенных толуолов бромом,²⁴ *N*-бромсукцинимидом²⁴ и бромтрихлорметаном,³² а также количественная интерпретация процесса отрыва атома водорода алкокси-радикалами,^{11, 12, 33} атомом хлора³⁴ и перокси-радикалами.³⁴ Экспериментальные результаты, полученные одним из авторов настоящего обзора, подтвердили исключительную эффективность использования σ^+ -констант в корреляциях с одноэлектронными потенциалами восстановления разнообразных ароматических молекул и радикалов.^{35–40}

Авторы работ^{18, 41} также считают шкалу Брауна–Окамото наиболее предпочтительной для описания свойств свободных радикалов, и именно шкала констант σ^+ послужила основой для введения ряда специальных радикальных констант заместителей σ^* (они будут подробнее рассмотрены в следующих разделах обзора).

Константы σ^- , полученные из значений pK ионизации замещенных анилинов, *N,N*-диметиланилинов и фенолов,^{42, 43} также были успешно использованы для описания ряда радикальных процессов.^{29, 44} Однако полярные константы в химии свободных радикалов находят весьма ограниченное применение. Границы приложения тех или иных шкал для описания свойств свободных радикалов остаются неясными, и в каждом успешном случае нахождение статистически значимых корреляций — вопрос скорее удачи, чем систематического подхода. Дополнительные трудности возникают при использовании аппарата корреляционного анализа для описания свойств неароматических свободных радикалов.

Основной проблемой при количественной оценке эффектов заместителей в гомолитических процессах, безусловно, является необходимость адекватного описания их способности к делокализации неспаренного электрона. В настоящее время этот вопрос является одним из наиболее актуальных и неоднозначных в химии свободных радикалов (см., например, монографию⁴⁵ и цитируемую в ней литературу).

Существует устоявшееся мнение о том, что и доноры, и акцепторы способны стабилизировать радикальный центр,⁴⁵ и это часто используют как аргумент в пользу введения специальных радикальных σ^* -констант заместителей, призванных количественно описывать способность заместителей к делокализации спиновой плотности. Методы определения σ^* -констант можно отнести к трем основным типам: к первому относятся те, которые основаны на использовании кинетических параметров гомолитических процессов; второй тип охватывает физико-химические методы, позволяющие напрямую получать информацию о распределении спиновой плотности в радикалах; к третьему типу относятся термодинамические подходы, оперирующие энергетическими характеристиками. Ниже мы рассмотрим существующие в настоящее время подходы в соответствии с предложенной классификацией.

Методы, основанные на кинетических параметрах гомолитических процессов, являются наиболее распространенными при определении σ^* -констант заместителей и представляют собой вариант классического корреляционного анализа, базирующийся на использовании расширенного уравнения Гаммета

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho_1 \sigma^X + \rho_2 \sigma^* \quad (1)$$

Суть этого подхода заключается в отделении эффекта собственно радикальной стабилизации (σ^*) от полярного эффекта (σ^X), в связи с чем модельную реакционную серию подбирают таким образом, чтобы последний был незначительным и уверенно определяемым в терминах полярных констант. Наиболее распространенными реакциями с участием свободных радикалов являются перенос электрона, свободнорадикальный перенос атома водорода и радикальные реакции присоединения.

Впервые кинетический подход к описанию эффектов заместителей в радикальных реакциях был применен Олфри и Прайсом⁴⁶ при исследовании реакционной способности винильных мономеров в реакциях сополимеризации. Авторы⁴⁶ не использовали классическую логарифмическую форму уравнения (1), однако способность заместителей к стабилизации радикалов впервые была количественно оценена посредством групповых констант Q , в то время как

Таблица 1. Константы, характеризующие радикал-стабилизирующие свойства заместителей (данные кинетических исследований).

Заместитель	$\lg Q$ см. ^a	$E_R(p)$ см. ^b	$E_R(m)$ см. ^b	E_R^a см. ^c	$E_D(\sigma)$ см. ^d	$E_D(\sigma^+)$ см. ^d	τ_p см. ^e	τ_o см. ^e	σ_{FM}^f см. ^f	σ_j^g см. ^g	$\frac{ \sigma^\pm - \sigma }{n}$ см. ^h	$\sigma_C^i(p)$ см. ⁱ	$\sigma_C^i(m)$ см. ⁱ	$\sigma_j^j(p)$ см. ^j	$\sigma_j^j(m)$ см. ^j
H	0.00	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00
Me	0.04	0.03	—	—0.020	0.16	0.11	0.09	0.50	—0.02	0.38(0.39)	0.170	0.11	—0.02(0.03)	0.15	0.00
MeO	0.13	0.11	—	—0.008	0.40	0.19	0.14	—	—0.12	0.31(0.42)	0.250	0.24	—0.02	0.23	0.10
NO ₂	0.21	0.41	0.35	0.410	0.27	0.27	0.90	0.88	0.27	0.73(0.76)	0.440	0.57	—0.11	0.36	0.001
CN	0.27	0.24	—	0.230	0.33	0.32	—	—	0.34	(0.41)	0.260	0.46	—0.12	0.42	0.11
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—0.25	0.07(0.12)	0.065	—0.08	—0.05	—0.02	0.03
Cl	0.01	0.10	0.08	0.062	0.12	0.07	0.16	0.48	0.08	0.06(0.18)	0.065	0.12	—0.04	0.22	—0.05
Br	0.04	0.12	—	0.072	—	—	—	—	0.17	(0.20)	0.055	0.13	—	0.23	0.12
I	0.07	0.12	—	0.037	—	—	—	—	0.16	—	0.075	0.41	0.10	—	—
OH	—	0.21	—	—	—	—	—	0.57	—	—	—	—	—	—	—
C(O)Me	—	—	—	0.240	—	—	—	—	0.53	—	—	—	—	0.54	—
P(O)(OEt) ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18	—0.11	—	—
P(S)(OEt) ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.29	—0.06	—	—
Ph	—	—	—	—	—	—	—	—	0.12	0.39(0.42)	0.230	0.46	—	0.47	—
SMe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(0.49)	—	0.43	—0.03	0.62	—
SPh	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CF ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OPh	—	0.13	—	—0.147	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—0.07	—0.01	—0.07
CO ₂ Et	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂ Me	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.39	—	—	—
C(O)Ph	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.35	—	0.33	0.10
Bu ^t	—	0.03	—	0.014	—	—	—	—	—	—	—	0.13	—	0.26	0.11
Et	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15	—
Pr ⁱ	—	0.03	—	0.034	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SOMe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18	0.01	0.50	—
SC(O)Me	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S(O)OMe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₂ Ph	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18	—0.07	0.38	—
S(O)Ph	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃ Me	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OC(O)Me	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OC(O)Ph	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—0.11	—0.10
N=NPh	—	—	—	—	—	—	0.90	—	—	—	—	—	—	—	—
NH ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	0.33	—	—	1.08	—	—	—
NMe ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.69	—	—	—
SiMe ₃	—	0.24	—	—0.110	—	—	—	—	—	—	0.535	0.90	—	1.00	—
CH=CH ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.17	—	0.31	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.67	—	—	—

Примечание. В скобках приведены значения, варьирующиеся в авторских работах. ^a Из работы ⁴⁶, ^b из работ ^{47,48}, ^c из работ ^{49–52}, ^d из работы ⁵³, ^e из работы ⁵⁴, ^f из работы ⁵⁵, ^g из работ ^{50–52}, ^h из работы ⁵⁶, ⁱ из работы ⁵⁷, ^j из работы ⁵⁸.

полярная составляющая определена параметром e (значения констант Q см. в табл. 1)

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]. \quad (2)$$

Существенным недостатком данного подхода является то, что расчет значений Q базируется на рассмотрении целого комплекса данных по сополимеризации и введение новых индивидуальных значений требует согласованной процедуры пересчета всего массива Q .

Авторы работы⁵⁹ подвергли критике теоретическое обоснование подхода Олфри–Прайса, в котором не учитывается возможность стабилизации радикального переходного состояния посредством резонанса.

Для введения групповых параметров E_R впоследствии использовали также относительную реакционную способность мономеров ($1/r$) в реакциях радикальной сополимеризации арилзамещенных метакрилатов со стиролом^{47, 48, 60}

$$\lg \frac{1}{r} = \rho\sigma + \gamma E_R, \quad (3)$$

где коэффициент γ был принят равным 1, а параметру E_R придан смысл резонансной составляющей эффекта заместителей в свободнорадикальных процессах. Впоследствии⁴⁹ такой подход был подвергнут серьезной критике, а корректность значений E_R и γ поставлена под сомнение. Авторы работы⁴⁹ полагали, что природа E_R достаточно сложна, поэтому предложили ввести пересчитанные величины E_R^n , свободные от вклада гетеролитического резонанса (см. табл. 1).

Близкая шкала резонансных констант E_D разработана для описания эффектов *para*-заместителей в реакции присоединения трихлорметильного радикала к замещенным стириолам⁵³

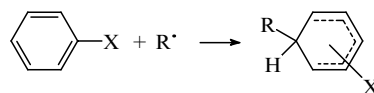
$$\lg \frac{k_p}{k_H} = \rho\sigma_p^+(\rho\sigma_p) + E_D, \quad (4)$$

где полярный эффект учтен с помощью как констант Брауна–Окамото, так и σ_p -констант Гаммета. Соответственно было получено два набора E_D -параметров для *para*-заместителей (MeO, Cl, CN, NO₂) в стириолах ($E_D(\sigma)$ и $E_D(\sigma^+)$ в табл. 1). Константы E_D этих заместителей, полученные с использованием параметров σ^+ , находятся в хорошем соответствии со значениями констант Q Олфри–Прайса.

Аналогичным образом получена⁵⁴ шкала τ , отражающая эффекты сопряжения в реакциях радикального арилирования замещенных бензолов

$$\lg \frac{k_p}{k} = \rho\sigma_p + \tau_p, \quad (5)$$

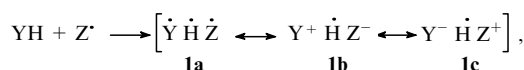
где k_p — константы скорости арилирования в *para*-положение, выраженные через константы Гаммета для *para*-заместителей (σ_p) и через групповые параметры τ_p , отражающие дополнительные делокализационные эффекты заместителей в *para*-положении. Постоянную ρ в уравнении (5) определяли на основе аналогичной реакционной серии *meta*-арилирования; при этом эффект заместителей был отнесен исключительно к полярному взаимодействию. С помощью аналогичной процедуры были введены τ_o -параметры и для *ortho*-замещения. Были изучены радикалы (вне зависимости от природы атакующего реагента) 4-ХС₆H₄СН₂, где Х = Н, NO₂, Cl, Me, MeO; при этом значения констант τ_p и τ_o уменьшались в ряду PhNO₂ \gg PhCl, PhOMe $>$ PhMe (см. табл. 1). Эта модельная серия имеет важное преимущество: измеряемые кинетические параметры меняются в широком диапазоне за счет прямого сопряжения *para*-заместителей с циклогексациденильным радикалом.



В то же время нельзя исключить, что в рамках данной реакционной серии весьма реакционноспособные фенильные радикалы могут быть с большой долей вероятности вовлечены в побочные гомолитические процессы.

Методология описанных выше подходов, очевидно, аналогична той, которая использована в классических уравнениях корреляционного анализа, определяющих индуктивную и резонансную составляющие полярного влияния заместителей в рамках разделений Тафта,^{42, 61–63} Экснера,^{64–66} Юкава–Цуно,^{67, 68} Свейна–Лаптона,⁶⁹ Дьюара–Грисдейла,⁷⁰ Чартона⁷¹ и Пальма.^{72, 73} Во всех описанных выше работах, за исключением работы,⁴⁶ авторы имели дело только с ароматическими системами. Поэтому полагают, что радикальные константы τ , E_R и E_D содержат составляющую, обусловленную полярным эффектом.

В работах Фишера с соавт.^{55, 74, 75} для определения «экстрарезонанса» (название авторов), т.е. собственно радикального вклада (полярный вклад сведен к минимуму), использовали в качестве модельной реакции радикальное бромирование 4-замещенных-3-цианотолуолов *N*-бромсукцинимидом. Рассматривая возможные резонансные формы переходного состояния отрыва водорода в реакции



авторы предположили, что электроотрицательный характер атакующего атома брома Z исключает существенный вклад структуры **1c**. Для того чтобы дестабилизировать полярную форму **1b** и уменьшить ее вклад, в *meta*-положение к метильной группе (субстрат YH) замещенного толуола ввели электроноакцепторную группу CN. Радикальный интермедиат **1a** при этом дополнительно стабилизируется посредством прямого резонанса. Полагая, что таким образом полярные эффекты в модельной системе сведены к минимуму, Фишер с соавт.^{55, 74, 75} предложил шкалу σ^* -радикальных констант в рамках двухпараметрового уравнения, включающего константу Брауна–Окамото σ^+

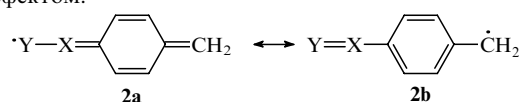
$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma^+ + \sigma^*, \quad (6)$$

где параметр ρ определяли на основе аналогичной реакционной серии 4-замещенных толуолов.

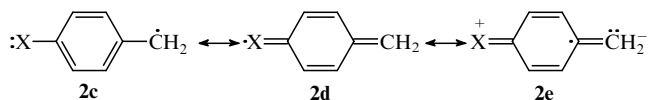
Авторы⁵⁵ не использовали серию *meta*-замещенных толуолов в качестве стандарта для определения ρ на том основании, что соответствующий параметр в уравнении (6) отражает, по их мнению, и резонансное, и индуктивное полярное влияние. Таким образом, различия в эффектах заместителей в реакциях свободнорадикального бромирования монозамещенных и 3-циано-4-замещенных толуолов *N*-бромсукцинимидом были приписаны стабилизации структуры **1a** и предложены в качестве характеристики радикальных эффектов заместителей в *para*-положении. В соответствии с результатами этого исследования способность заместителей стабилизировать свободные радикалы возрастает в ряду F $<$ OMe $<$ Me $<$ H $<$ Cl $<$ Ph $<$ I $<$ Br $<$ NO₂ $<$ N=NPh $<$ CN $<$ Ac, причем значения констант σ^* для F и MeO оказались отрицательными ($\sigma^*(F) = -0.25$, $\sigma^*(MeO) = -0.12$), что предполагает их дестабилизирующее влияние на радикальный реакционный центр (см. табл. 1).⁵⁵

Вместе с тем совершенно очевидно, что резонансная стабилизация замещенного бензильного радикала акцепторными заместителями (структуры **2a** и **2b**) аналогична резонансной делокализации отрицательного заряда. Это объясняет наиболее ярко выраженные радикал-стабилизирующие свойства таких заместителей, как Ac, CN, N=NPh

и NO₂, обладающих также отрицательным мезомерным эффектом.



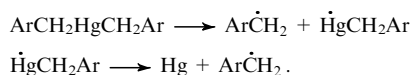
В случае стабилизации бензильного радикала за счет мезомерного донорного эффекта таких заместителей, как галогены (за исключением F), рассматривали⁵⁵ возможность реализации трех канонических структур **2c**, **2d** и **2e**.



Структуре **2e** соответствует значительное разделение зарядов, что делает ее энергетически менее предпочтительной. При этом электронейтральная структура **2d** предполагает делокализацию неспаренного электрона за счет того, что он добавлен к электронному окету атома X. Как справедливо замечают авторы работы⁶⁸, элементы второго периода — O и F — не способны к такого рода взаимодействиям, что и объясняет отрицательные значения соответствующих радикальных констант.

Наличие отрицательных значений σ^\cdot в шкале Фишера–Мейерхофера затрудняет ее количественное сопоставление с известными шкалами, в большинстве которых значения радикальных констант имеют только положительный знак, предполагающий стабилизацию радикальных реакционных центров как донорами, так и акцепторами. Следует также отметить, что в предложенной модельной системе замещенных толуолов сохраняется возможность резонансного влияния заместителей в *пара*-положении, несмотря на то, что полярные эффекты минимизированы.

Поиск стандартных реакционных серий с выраженным радикальным характером переходного состояния, исключаяющим заметное влияние полярных взаимодействий, привел Джексона с соавт.^{50, 51, 56, 76, 77} к рассмотрению реакций термической диссоциации производных дибензилтрети в растворе.



Установлено, что гомолиз происходит в две стадии. На первой стадии, которая является лимитирующей, генерируются бензил- и бензилмеркур-радикалы;^{52, 78, 79} при этом предположено, что в переходном состоянии одна из связей C–Hg почти полностью разорвана, что соответствует образованию практически свободного бензильного радикала.

Обычный $\sigma\rho$ -анализ с использованием констант скорости первого порядка обсуждаемой реакции и σ -констант Гаммета (впоследствии использовались параметры σ^0) выявил линейную зависимость для *мета*-производных, тогда как *пара*-заместители и донорного, и акцепторного характера ускоряют гомолиз, что обусловлено дополнительной стабилизацией бензильных радикалов. В полученном в результате корреляционной процедуры уравнении

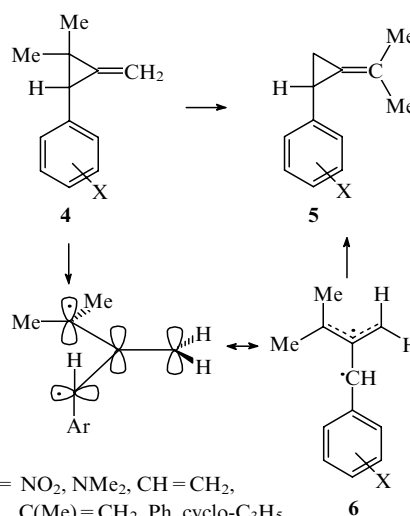
$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma + \rho^\cdot\sigma^\cdot \quad (7)$$

параметр ρ^\cdot принят равным 1 для реакций, идущих с образованием свободных бензильных радикалов в лимитирующей стадии. В рамках осуществленного регрессионного анализа константы, впоследствии обозначенные как σ_j^\cdot (см.⁴⁵) и отражающие стабилизирующий эффект заместителей в *пара*-положении бензильных радикалов, были определены по отклонениям от *мета*-корреляции (см. табл. 1). Значения σ_j^\cdot , как оказалось, находятся в хорошем соответствии со шкалами Q, τ , E_D , E_R (коэффициенты корреляций r

варьировались от 0.83 до 0.92); что же касается констант Фишера–Мейерхофера (σ_{FM}^\cdot), то было обнаружено лишь некоторое качественное соответствие ($r = 0.63$).

В качестве меры радикальной стабилизации предложено⁵⁶ использовать шкалу $|\sigma^\pm - \sigma|/n$, где σ^\pm представляет σ^+ - или σ^- -константу; для заместителей, содержащих неподеленную электронную пару $n = 2$, а для групп с кратной связью или какой-либо другой π -системой $n = 1$. Эта шкала хорошо коррелирует со значениями σ_j^\cdot . Недостатками данного подхода авторы считают трудность получения широкого круга производных дибензилтрети и их ограниченную растворимость в октанолe, используемом в качестве реакционной среды.

Попытка подбора идеального свободнорадикального переходного состояния заложена также в основу подхода Крери,^{57, 80–84} предложившего использовать термическую перегруппировку 3-арил-2,2-диметилметиленициклопропанов **4** в качестве стандартной реакционной серии для шкалы радикальных констант σ_C^\cdot .



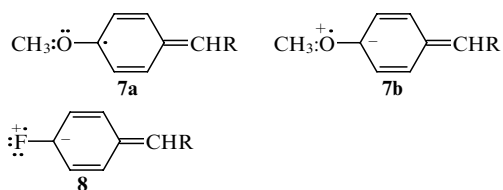
Переходное состояние перегруппировки имеет бирадикальный характер, что было подтверждено целым рядом исследований.^{85–94} Исходя из предположения, что бирадикальная природа переходного состояния исключает заметное разделение зарядов в нем, Крери предложил использовать логарифм константы относительной скорости реакции, k_{rel} , в качестве меры способности заместителей стабилизировать бензильный радикальный центр

$$\sigma_C^\cdot = \lg k_{\text{rel}} \quad (8)$$

Кинетические параметры термической перегруппировки 2-арил-3,3-диметилметиленициклопропанов **4** в 2-арил-изопропилиденциклопропаны **5** могут быть легко получены методами газовой хроматографии и ЯМР, что дает возможность в рамках данного подхода определить радикальные константы для заместителей в *мета*- и *пара*-положениях ароматического кольца. При этом удастся также оценить стабилизирующее влияние на радикальный центр элементоорганических заместителей.⁴⁵

Установлено,^{57, 84} что электроотрицательные заместители в *мета*-положении замедляют перегруппировку, что может свидетельствовать об электронодефицитном характере бирадикального переходного состояния. Большинство заместителей в *пара*-положении, как донорных, так и акцепторных, характеризуются положительными значениями соответствующих σ_C^\cdot -констант. Исключением является F, для которого $\sigma_C^\cdot = -0.08$ (см. табл. 1), что было объяснено дестабилизирующим влиянием за счет повышенного индуктивного эффекта. Эффект *пара*-метоксигруппы был охарак-

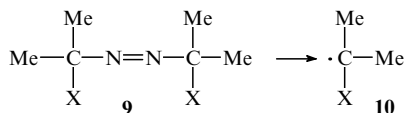
теризован авторами как стабилизирующий ($\sigma_C^* = 0.24$), обусловленный вкладом резонансных структур **7a,b**.



Аналогичная структура для *para*-фторзамещенной системы представляется менее предпочтительной из-за значительной электроотрицательности атома фтора. С молекулярно-орбитальной точки зрения стабилизирующий эффект *para*-метоксигруппы может быть обусловлен взаимодействием радикального центра с заполненной несвязывающей орбиталью кислорода, в то время как пониженная энергия заполненной *2p*-орбитали фтора не позволяет проявиться эффектам подобного рода.

Как было отмечено в монографии⁴⁵, синтез большого набора метиленициклопропанов **4** весьма труден, поэтому реакционная серия, предложенная Крери, в этом отношении не имеет преимуществ перед реакцией термической диссоциации дибензилпроизводных ртути. Кроме того, степень радикального характера центра в переходном состоянии **6** неочевидна. Тем не менее данный подход получил успешное развитие: в недавней публикации⁹⁴ было показано, что введение азотсодержащих заместителей в *para*-положение субстрата **4** позволяет достичь существенной радикальной стабилизации. Более того, некоторые заместители, например $\text{CH}=\text{NNMe}_2$, $\text{N}=\text{NPh}$, $\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{Bu}^t$ и $\text{CH}=\text{N}(\text{O})\text{Bu}^t$ ($\sigma_C^* = 0.92, 1.08, 1.08$ и 1.13 соответственно), продемонстрировали экстраординарную радикал-стабилизирующую способность и были названы авторами суперстабилизаторами (см. табл. 1).

Свободнорадикальное переходное состояние в алифатических системах^{45,95–100} было смоделировано реакцией пиролиза замещенных азопропанов **9**.

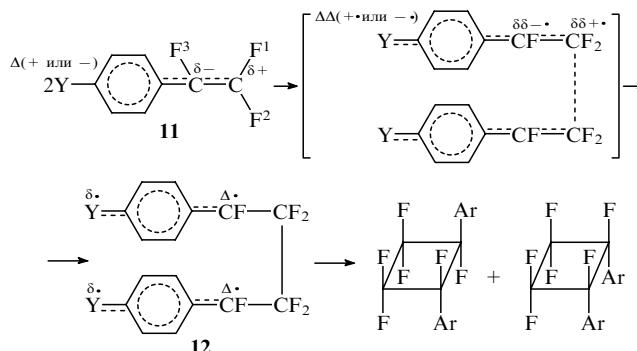


Эта реакционная серия, по предположению авторов, характеризуется незначительными стерическими и индуктивными взаимодействиями, поэтому существенную разницу в скорости реакций (диапазон констант скорости — 10^9) объясняют исключительно резонансной стабилизацией. Впоследствии было найдено хорошее соответствие между кинетическими характеристиками пиролиза азопропанов **9** и радикальными константами Крери σ_C^* , несмотря на существенное различие в структуре радикальных субстратов **6** и **10** и трудно сопоставимые масштабы влияния заместителей на радикальные центры.⁸³

Серия модельных арилзамещенных азоалканов была существенно расширена¹⁰¹ за счет включения в нее производных полициклических азоалканов,¹⁰² симметричных азопропанов,^{103,104} азозтанов,^{105,106} азометанов,⁹⁸ азонеоптанов¹⁰⁷ и 3,5-диарил-1-пиразолинов,^{98,108} для которых были получены кинетические параметры реакции пиролиза. При этом удовлетворительные соотношения между экспериментальными значениями относительных констант скорости термолитического разложения и соответствующими параметрами Крери σ_C^* удалось получить только в рамках двухпараметровых корреляций, включающих полярные константы σ .⁸⁴

В качестве меры радикал-стабилизирующих свойств заместителей была успешно использована¹⁰⁹ константа равновесия реакции диссоциации замещенных гексаарилэтанов до триарилметильных радикалов.

Ассоциативный процесс — реакция термического [2+2]-циклоприсоединения замещенных α,β -трифторстиролов **11**⁵⁸ была применена в качестве модельной для определения спин-делокализирующих групповых констант σ_{JJ}^* (см. табл. 1).



Преимущество выбранной модельной реакции заключается в том, что она не включает побочных радикальных процессов. Кроме того, распределение зарядов в переходном состоянии **12** симметрично, что исключает дополнительные полярные эффекты. В результате изучения кинетики этой реакции получено двухпараметровое корреляционное уравнение

$$\lg \frac{k_Y}{k_H} = \rho_{mb} \sigma_{mb} + \rho^* \sigma_{JJ}^* \quad (9)$$

которое было использовано для введения спин-делокализирующих констант заместителей σ_{JJ}^* . Параметр σ_{mb} в уравнении (9) идентичен предложенной ранее групповой константе, определяемой на основе химических сдвигов F в спектрах ЯМР ¹⁹F соединений **11**.^{58,110–113} Индекс mb (multiple bond) отражает предполагаемую дополнительную репульсивную составляющую взаимодействия между двойной связью и неподеленной электронной парой или π -электронами заместителя Y в соединениях **11** (в чем авторы¹¹³ видят принципиальное отличие шкалы констант σ_{mb} от шкалы Брауна–Окамото σ^+). Уравнение (9) дало возможность определить значения σ_{JJ}^* констант 32-х заместителей (см. табл. 1) при пяти различных температурах, что позволило проверить адекватность предложенных корреляционных параметров и ввести их усредненную шкалу.

При использовании шкалы σ_{JJ}^* вместе с параметрами σ^+ удалось в рамках двухпараметрового уравнения воспроизвести с достаточно высокой точностью кинетические данные, лежащие в основе других шкал радикальных констант σ^* . Полагая, что параметры σ_{JJ}^* отражают реальную способность заместителей к делокализации спиновой плотности, авторы¹¹⁴ использовали соотношение коэффициентов

$$\left| \frac{\rho}{\rho^*} \right|$$

в качестве меры

относительного вклада радикальных эффектов в соответствующих модельных сериях. Так, было показано, что в реакционной серии монозамещенных толуолов, использованной Фишером и Мейерхофером⁵⁵ для определения

$$\left| \frac{\rho}{\rho^*} \right|$$

составила 4.8, тогда как

соответствующая модельная серия замещенных толуолов, содержащих в *meta*-положении цианогруппу, описывается соотношением полярного и резонансного эффектов как 1 : 1.51, и точность, с которой определен каждый из вкладов, не позволяет говорить о корректном их разделении.

Следует отметить, что многие исследователи^{4,52,77,114,115} предлагали собственные шкалы констант σ^* , которые они считали наиболее подходящими в качестве меры радикального характера переходных состояний. Так, Джексон

с соавт.⁵⁶ использовал шкалу σ_j^\cdot и показал, что в переходных состояниях модельных гомолитических реакций, на базе которых определяли радикальные константы Фишера–Мейерхофера σ_{FM}^\cdot , а также параметры E_R и E_D , доля структур, соответствующих собственно бензильным радикалам, составляет не более 50%.

Авторы большинства из обсуждаемых подходов пытались сформулировать требования, предъявляемые к идеальной модельной системе, которую использовали для кинетического определения радикальных констант.

1. Должно реализовываться непосредственное взаимодействие заместителей с радикальным центром.

2. Механизм модельной реакции должен быть предельно ясным.

3. По возможности должны отсутствовать побочные реакции.

4. Предпочтение следует отдавать модельным системам, в которых заместители сильно влияют на скорость реакции и для которых существуют доступные и точные методы определения соответствующих кинетических параметров.

5. Полярные эффекты в реакции должны быть либо исключены, либо минимизированы, либо надежно отделены от эффекта радикальной стабилизации.

6. Модельные соединения должны быть легкодоступны и содержать разнообразные заместители как донорной, так и акцепторной природы.

7. Роль других внешних и внутренних факторов — растворителя, стерического эффекта — должна быть минимизирована.

8. Одним из наиболее принципиальных требований к модельной свободнорадикальной реакции, используемой для описания радикальных эффектов заместителей, является как можно более выраженный радикальный характер переходного состояния.

Последнее из перечисленных выше условий (и это очень важно подчеркнуть) предполагает, согласно постулату Хэммонда,¹¹⁶ позднее переходное состояние процесса, соответствующее более эндотермическому характеру реакции образования свободных радикалов, что в свою очередь предопределяет ее большую селективность.¹¹⁷ Поэтому радикальные эффекты заместителей (и, в частности, капто-дотативный эффект[†] радикальной стабилизации) часто рассматриваются в контексте селективности свободнорадикальных процессов (см., например,^{45, 118}).

Следует отметить, что ни в одном из перечисленных выше подходов переходное состояние не может считаться полностью радикальным: в любом случае можно предполагать наличие разделения зарядов и полярных взаимодействий. Поэтому очевидна актуальность вопроса, насколько свободна та или иная шкала радикальных констант от полярной составляющей, которую, вероятно, практически никогда нельзя исключить.

2. Спектроскопическое определение способности заместителей к делокализации спиновой плотности в свободных радикалах

Физико-химические методы исследования, такие как спектроскопия ЭПР, позволяют изучать свойства непосредственно свободных радикалов.

Согласно уравнению Мак Коннела

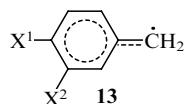
$$a_H = Q\rho_C^\pi,$$

[†] Каптодотативный эффект — комбинированное влияние электронодонорного и электроноакцепторного заместителей на радикальный реакционный центр, приводящее к его стабилизации, большей, нежели сумма двух стабилизирующих эффектов в соответствующих монозамещенных радикалах.⁴⁵

константы сверхтонкого расщепления (КСР) a_H в спектрах ЭПР прямо пропорциональны ρ_C^π .¹¹⁸

Для ряда соединений были найдены^{119, 120} корреляции относительных КСР с полярными константами σ и σ^- , позволившие сделать вывод¹¹⁹ о том, что делокализация электронной пары является более существенным стабилизирующим фактором, чем делокализация спиновой плотности. Предложена¹²¹ некинетическая шкала стабильности алкильных радикалов, основанная на КСР β -протонов.

Наиболее известен подход Арнольда и соавт.,^{122–126} которые предложили использовать КСР α -протонов в качестве меры энергии стабилизации, определяемой делокализацией спиновой плотности в замещенных бензильных радикалах **13** относительно $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$.



Метод обладает несомненными преимуществами — отсутствием побочных радикальных реакций и относительной легкостью генерирования исследуемых свободных радикалов.⁴⁵ При этом радикальные константы σ_α^\cdot , определяемые согласно уравнению

$$\sigma_\alpha^\cdot = 1 - \frac{a(\text{H}_X)}{a(\text{H}_0)}, \quad (10)$$

где $a(\text{H}_X)$ и $a(\text{H}_0)$ — КСР α -протонов в замещенных и незамещенных радикалах соответственно, могут считаться свободными от полярных эффектов, присущих радикалоподобным переходным состояниям, и никак не соотносятся с эффектами заместителей соответствующих диамагнитных исходных веществ. При этом авторы¹²² полагали, что прочие факторы, потенциально влияющие на КСР (гибридизация орбитали, несущей неспаренный электрон, взаимодействие с β -заместителями, стерические эффекты, отражающиеся на геометрии бензильных радикалов¹¹⁸), нечувствительны к замещению в ароматическом кольце.

Полученные значения σ_α^\cdot (табл. 2) подтвердили, что *мета*-заместители в ароматическом кольце уменьшают делокализацию неспаренного электрона. Найденная корреляция констант *мета*-замещенных бензильных радикалов с соответствующими *мета*-константами Гаммета (σ_m) позволила связать дестабилизирующее влияние *мета*-заместителей с их индуктивным электроноакцепторным эффектом.⁴⁵ В то же время не вполне ясна причина, по которой электроотрицательные *мета*-заместители препятствуют делокализации спиновой плотности на углероде метиленовой группы в бензильной системе.¹²⁴ Предполагают,^{124, 128} что уменьшение электронной плотности по индуктивному механизму препятствует эффективному перекрыванию взаимодействующих центров — орбитали неспаренного электрона и π -системы бензольного кольца — или, другими словами, понижает энергию π -системы, что приводит к ослаблению взаимодействия углерода CH_2 -группы с ароматическим кольцом.

Эффекты групп $\text{OC}(\text{O})\text{Me}$, CF_3 и F в *пара*-положении были определены как дестабилизирующие радикальный центр, в то время как прочие заместители в *пара*-положении, согласно полученным методом ЭПР данным, способствуют делокализации спиновой плотности.

Сделано предположение, что понижение спиновой плотности в α -положении бензильного радикала приведет к увеличению π -резонансного связывания ароматической системы с метиленовой группой и, соответственно, к повышению барьера вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{аром}}-\text{CH}_2$.^{45, 124} π -Составляющая энергии стабилизации (E_s) π -радикала была выражена через вращательные барьеры CH_2 -группы

Таблица 2. Константы, характеризующие радикал-стабилизирующие свойства заместителей (по данным ЭПР и энергиям связей).

Заместитель	$\sigma_x^*(p)$ см. ^a	$\sigma_x^*(m)$ см. ^a	ΔD_p см. ^b	ΔD_m см. ^b	E_d см. ^c	σ_{av}^* см. ^d	RRS _x см. ^c
H	0.000	0.000	0.00	0.00	104.4	0.00	0.0
Me	0.015	−0.001(0.002)	0.02	−0.09	100.3	0.23	2.3
MeO	0.034(0.018)	−0.001	−0.05	−0.15	93.3	0.35	4.5
NO ₂	—	—	0.90	−0.06	—	0.76	9.4
CN	0.043(0.040)	−0.039(−0.026)	0.54	−0.14	92.9	0.63	8.6
F	−0.011	−0.018(−0.009)	−0.17	—	101.0	−0.03	−1.4
Cl	0.017(0.011)	−0.001(−0.007)	0.09	−0.08	99.2	0.18	2.4
Br	—	—	0.05	—	102.5	0.23	0.9
I	—	—	0.04	−0.09	103.4	—	0.2
OH	—	—	−0.05	−0.22	95.0	—	3.1
C(O)Me	0.066 (0.060)	—	—	—	—	0.58	10.2
P(O)(OEt) ₂	—	—	—	—	—	—	—
P(S)(OEt) ₂	—	—	—	—	—	—	—
Ph	—	—	—	—	87.9	0.59	11.2
SMe	0.063	—	—	—	—	0.55	10.7
SPh	0.058	—	—	—	—	—	10.7
CF ₃	0.001(−0.009)	−0.014(−0.017)	0.11	−0.04	106.7	0.09	−0.3
OPh	0.018	−0.013(−0.002)	—	—	—	—	4.9
CO ₂ Et	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂ Me	0.048(0.043)	−0.004	0.53	—	—	0.54	7.9
C(O)Ph	0.064(0.055)	—	—	—	—	0.65	9.3
Bu ^t	0.036(0.008)	—	—	—	93.9	0.13	3.0
Et	0.012	—	—	—	99.7	—	1.5
Pr ⁱ	0.009	—	—	—	—	—	—
SOMe	0.006(0.018)	—	—	—	—	—	4.1
SC(O)Me	0.029	—	—	—	—	—	6.7
S(O)OMe	0.016(0.005)	—	—	—	—	—	3.6
SO ₂ Ph	0.018	—	—	—	—	—	4.5
S(O)Ph	0.026	—	—	—	—	—	5.9
SO ₃ Me	0.003(0.013)	—	—	—	—	—	2.9
OC(O)Me	0.001(−0.005)	−0.014	—	—	—	—	0.9
OC(O)Ph	0.000	—	—	—	—	—	0.0
N=NPh	—	—	—	—	—	—	—
NH ₂	—	—	0.30	−0.19	94.0	—	8.4
NMe ₂	—	—	—	—	84.0	—	8.9
SiMe ₃	—	—	—	—	—	—	3.5
CH=CH ₂	—	—	—	—	86.7	—	12.8

Примечание. E_d — энергия гомолитической диссоциации связи C—X в замещенных метанах. ^a Из работ ^{114, 125}; ^b из работы ¹²⁷; ^c из работы ⁴⁵; ^d из работы ¹¹⁵.

радикалов $\dot{C}H_2$ при наличии или отсутствии делокализации спиновой плотности

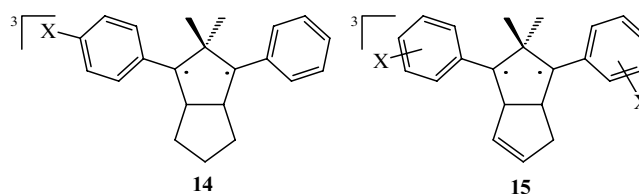
$$E_s = V_2(\dot{C}H_2) - V_2^*,$$

где соответствующие вращательные (V_2 и V_2^*) барьеры могут быть определены из данных спектроскопии ЭПР.

Авторы работ ^{129, 130} полагали, что диапазон значений КСР в работах Арнольда и соавт. ^{122–126} невелик, а ряд индивидуальных величин имеет значительные погрешности. Поэтому они разработали собственный подход, позволяющий с большей точностью определять КСР $a(CH_2)$ в спектрах ЭПР бензильных радикалов. ¹¹⁶ Полученные данные ^{129, 130} в целом согласуются со шкалой σ_x^* .

Еще одним примером применения количественных характеристик ЭПР является работа Адама с соавт., ^{127, 131–135} который использовал параметры электронного спин-спинового расщепления D . Параметр D является чувствительной функцией усредненного расстояния между неспаренными электронами в бирадикале ($D \propto 1/r^3$) и пропорционален произведению локальных спиновых плотностей в триплетных бирадикалах **14** и **15**, выбранных в качестве эталонных при

определении способности заместителя X к делокализации спиновой плотности. ^{129–131}



Основываясь на предположении, что специальные электронные эффекты (каптодательная стабилизация, спин-поляризация и т.д.) не являются значительными в 1,3-бирадикалах, ¹³⁶ Адам с соавт. ^{131–134} предложил шкалу значений $\Delta D = D_H - D_X$ (где H соответствует незамещенному радикалу), отражающую делокализацию неспаренного электрона арильной группой. Отрицательные значения ΔD , соответствующие донорным заместителям, были получены для всех *мета*-заместителей (включая заряженные — NH_3^+ , O^-) и *пара*-заместителей, таких как F, OMe, OC(O)Me и OH. *пара*-Заместители NO₂, CN, C(O)OMe, NH₂ и CF₃ проявляют

наибольшую способность к делокализации спиновой плотности (см. табл. 1).

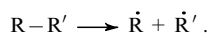
Наличие аддитивности значений ΔD для моно- и симметрично дизамещенных триплетных бирадикалов **14** и **15** послужило основой для предположения, что каждый из них можно представить в виде композиции двух фиксированных фрагментов кумильного радикала, что, в свою очередь, позволило авторам^{127, 132} говорить о возможности применения шкалы ΔD и для адекватного описания бензильных монадикалов. Высказанное предположение подтверждается корреляцией параметров D для триплетных бирадикалов с α -спиновыми плотностями и резонанс-стабилизационными энергиями соответствующих кумильных радикалов.^{127, 132–134}

Сопоставление шкалы ΔD с известными радикальными константами, основанными на свойствах бензильных радикалов, выявило сравнительно неплохое ее соответствие с данными Фишера (квадрат коэффициента корреляции $r^2 = 0.92$), тогда как с массивами σ_j^+ , σ_C^+ , σ_{jj} расхождения весьма значительны ($r^2 = 0.33–0.60$). Впоследствии этот подход был распространен и на гетероароматические π -системы, такие как пиридины, фураны и некоторые другие.¹³⁵

3. Термодинамические подходы к оценке радикальной стабилизации. Энергии связей как мера радикальной стабилизации

Изучение эффектов заместителей в свободных радикалах тесно связано с проблемой количественного описания энергий диссоциации химических связей.

Как известно,¹³⁶ энергия связи $R-R'$ определяется энтальпией ΔH_1^0 ее гомолитической диссоциации, приводящей к свободным радикалам R^\cdot и R'^\cdot



В свою очередь ΔH_1^0 определяется стандартными энтальпиями образования RR' , R^\cdot и R'^\cdot

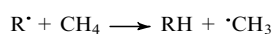
$$\Delta H_1^0 = \Delta H^0(R^\cdot) + \Delta H^0(R'^\cdot) - \Delta H^0(RR')$$

Таким образом, относительные энергии гомолитической диссоциации связей могут служить характеристикой радикальной стабилизации, что стало основанием для определения в работах Бенсона с соавт.^{137, 138} энергии стабилизации π -резонансно-делокализованных радикалов $R(\pi-\dot{C}H_2)$ как разницы в энергии диссоциации E_d соответствующих производных

$$E_s[R(\pi-\dot{C}H_2)] = E_d[R(CH_2-H)] - E_d[R(\pi-CH_2-H)].$$

Впоследствии энергии связей $C-H$ широко использовали для оценки энергий стабилизации соответствующих углерод-центрированных радикалов. Например, резонанс-стабилизирующая энергия бензильного радикала может быть представлена как разность энергий бензильной связи толуола и связи $C-H$ в этане.^{45, 139, 140} Наиболее распространено применение в качестве стандарта значения энтальпии диссоциации связи $C-H$ в молекуле метана $E_d(CH_3-H) = 439 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.^{140–145}).

В одной из первых работ такого рода энтальпия изодесмической (т.е. такой, в которой число и характер связей не изменяются при переходе от исходных веществ к продуктам) реакции¹⁴⁶

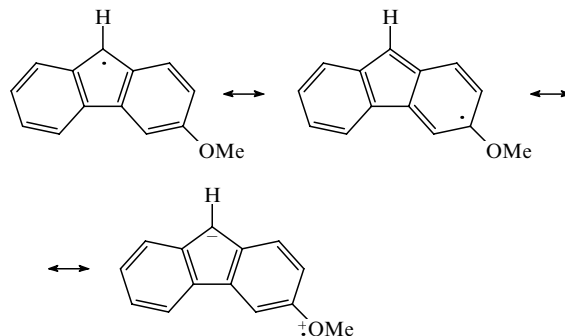


была отождествлена со стабилизационной энергией E_R радикала R^\cdot .¹⁴⁶

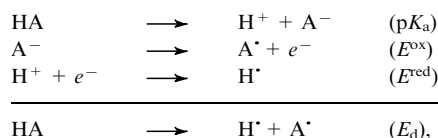
$$E_R(R^\cdot) = \Delta H_2^0 = E_d(CH_3-H) - E_d(R-H).$$

Впоследствии энергии стабилизации радикалов, выраженные через E_d — $E_s(R^\cdot) = E_d(CH_3-H) - E_d(R-H)$, стали широко использовать для различных корреляций.^{138–145}

В работах Бордвелла с соавт.^{147, 148} была предложена шкала кислотно-окислительных потенциалов I_{AO} , также фактически основанная на относительных энергиях диссоциации связей в замещенных флуоренах.



Потенциалы определяли термодинамическим циклом:



в котором потенциал восстановления протона E^{red} является постоянной величиной и сумма $pK_{\text{HA}} + E^{\text{ox}} = I_{AO}$ может быть рассмотрена в качестве меры относительной радикальной стабильности радикала A[•].

Окислительные потенциалы E^{ox} замещенных флуоренидионов были определены экспериментально в растворах ДМСО, а значения pK сопряженных кислот устанавливали на основе их корреляции с E^{ox} , что позволило получить шкалу I_{AO} для ряда заместителей в положениях 2, 4, 7, выраженную в ккал·моль^{−1} и отражающую их способность к делокализации неспаренного электрона в флуоренах.

Применение данного подхода к 9-замещенным флуоренам, а также к 3- и 4-замещенным фенилацетонитрилам позволило проанализировать широкий спектр радикал-стабилизирующих и дестабилизирующих эффектов.^{149, 150} Сопоставление значений I_{AO} для 4-замещенных арилацетонитрилов с константами σ_{jj}^+ в рамках двухпараметрового уравнения, включающего параметр σ^+ , выявило примерно равные вклады полярной и радикальной составляющих в I_{AO} .⁵⁸

Значения потенциалов окисления E^{ox} 3- и 9-замещенных флуоренов,^{150, 151} α -замещенных производных ацетона и ацетофенона¹⁵² в ДМСО предложено использовать в качестве основы для определения энергий стабилизации E_{RS} соответствующих радикалов

$$\Delta E_d = 1.37 \Delta pK_{\text{HA}} + 23.1 \Delta E^{\text{ox}}(A^-) = E_{RS}.$$

Полученные значения свидетельствуют о стабилизирующем эффекте заместителей в положении 3 замещенных флуоренильных радикалов за исключением F и PhSO₂. Замещение в положении 9 как донорами, так и акцепторами, как правило, приводит к стабилизации системы. Большинство заместителей в положении 4 (за исключением F и CF₃) также обладают выраженными радикал-стабилизирующими свойствами.¹⁴⁸ В целом авторы¹⁵⁰ пришли к заключению, что большинство заместителей играет двойственную роль в стабилизации свободного радикала: дестабилизируют его электроноакцепторным влиянием и стабилизируют за счет способности к делокализации.

В ряде работ радикал-стабилизирующая энергия заместителя X была отождествлена с ковалентной составляющей энергии диссоциации связи $XR-Z$, где R — постоянный молекулярный фрагмент (например ароматическое ядро), а $R-Z$ — «индикаторная» связь.^{140, 153–156} Понятие индикаторная связь введено еще в работах Полинга,¹⁵¹ и энергия стабилизации E_{RS} была определена через относительные

энергии диссоциации связей симметрично замещенных молекул

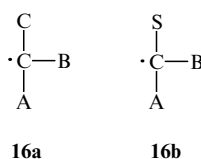
$$E_{RS} = 1/2 E_d(XR - RX) - 1/2 E_d(HR - RH).$$

В близких по идеологии работах^{157, 158} стабилизирующую энергию E_s определяют на основе энтальпий атомизации ΔH_a наряду с использованием значений стандартной энергии связей E_{AB}

$$E_s = \Delta H_a - \sum N_{AB} E_{AB},$$

где N_{AB} — число связей АВ. Данный подход был успешно применен как к свободным радикалам, так и к диамагнитным молекулам.

Термохимическое и кинетическое исследование реакций разрыва связи С—С использовали для определения введенного параметра E_{RS} , отражающего разницу в стабильности углеводородного радикала **16a** и соответствующего ему замещенного радикала **16b**.^{117, 156, 159–161}



А, В, С — атом водорода или алкильный заместитель, S — функциональная группа.

Существенным недостатком подходов, определяющих радикальную стабилизацию в терминах относительных энергий связей, и причиной их серьезной критики является то обстоятельство, что энергия гомолитической диссоциации связи представляет собой относительную величину — разницу энергий молекулы и соответствующих радикалов, поэтому приписывать эффект заместителей только свойствам свободного радикала нельзя.^{117, 143, 162, 163} Зависимость энергий диссоциации связей от стерических эффектов¹¹⁶ и полярных влияний¹⁶⁴ широко известна, как и наличие многочисленных корреляций $E_d(CH)$ с «ионными» константами заместителей σ^+ (см. работы^{23, 147, 165}). Это, на наш взгляд, практически исключает корректное разделение полярного и радикального эффектов в рамках подобных подходов. Более того, было показано, что в ряде случаев эффект заместителей в основном состоянии может даже превалировать, и соответствующие значения ΔE_d отражают скорее дестабилизацию молекулы, чем стабилизацию свободного радикала.¹⁶³ В работе¹⁴³ наглядно продемонстрировано, в том числе и с использованием обширного литературного материала, что относительные энергии связей не могут быть напрямую связаны со стабильностью радикалов.

4. Расчеты энергий стабилизации радикальных центров

Помимо экспериментальных, существуют также теоретические методы определения групповых параметров заместителей, отражающих их способность к стабилизации радикальных центров.

Современные квантово-химические приближения дают возможность непосредственно рассчитывать количественные характеристики радикала — полную энергию, стандартную энтальпию образования, энергию орбитали неспаренного электрона, спиновую и зарядовую плотности, позволяющие судить о стабилизирующем влиянии заместителей. Многие количественные параметры, используемые для определения радикал-стабилизирующих эффектов в рамках описанных выше экспериментальных подходов, такие как кинетические параметры свободнорадикальных реакций, их брутто-термодинамические характеристики, спиновые плотности и барьеры вращения в свободных радикалах, могут быть достаточно надежно рассчитаны квантово-химически.

Безусловно, сколь-нибудь общее описание расчетных подходов требует отдельного рассмотрения. В контексте данного обзора мы остановимся лишь на тех, которые послужили основой для введения наборов (шкал) энергетических параметров заместителей, отражающих их радикал-стабилизирующие свойства и предполагающих систематическое применение принципа ЛСЭ.

В работах Пасто с соавт.^{166, 167} изменение общей энергии частиц, участвующих в реакции свободнорадикального переноса атома водорода, было отождествлено с энергией стабилизации E_{RS} соответствующего замещенного метильного радикала. Значения E_{RS} рассчитаны для большого числа заместителей. С точки зрения аддитивности проанализированы каптодативный эффект радикальной стабилизации и влияние заместителей, присоединенных к реакционному центру, который содержит неспаренный электрон.¹⁶⁶ Сопоставление рассчитанных значений E_{RS} с известными шкалами выявило неплохое количественное соответствие с параметрами I_{AO} для 3- и 9-замещенных флуоренов и 4-замещенных фенилацетонитрилов¹⁴⁸ с относительными константами скорости термической перегруппировки 3-арил-2,2-диметилметиленициклопропанов^{57, 82, 83} и α -спиновой плотностью в 4-замещенных бензильных радикалах.¹¹⁴ В рамках данного подхода было установлено, что радикал-стабилизирующий эффект существенно увеличивается при переходе от F- к O- и N-содержащим заместителям. В ряду Cl, S, P наблюдается усиление способности к дelokализации спиновой плотности за счет уменьшения энергетической щели между вакантными МО метильного радикала и МО, занятой неспаренным электроном. Изучение эффекта замещения заряженными ($^+NR_3$, $^+SR_2$, $^+PR_3$) и электроотрицательными незаряженными (CF_3 , SOR , SO_2R) группами выявило их радикал-дестабилизирующую природу. Кроме того, было установлено, что энергии стабилизации радикального центра, рассчитываемые в рамках предложенного подхода, исключительно чувствительны к конформации свободного радикала и соответствующей диамагнитной молекулы.

Изодезмические реакции (см. разд. II.3) оказались удобными для расчета $E_{RS}(R^*)$.^{44, 144, 168–173} Энтальпии отрыва атома водорода в этих реакциях представляют собой меру энергии стабилизации радикального центра, использование которой позволяет уменьшить погрешности, связанные с выбором базиса и с эффектами электронной корреляции.¹⁷⁴

Энергии стабилизации радикального центра E_{RS} , соотнесенные с барьерами вращения вокруг связи С—С в бензильных радикалах, рассчитаны квантово-химически, также как разницы энергий конформеров, соответствующих углам поворота вокруг σ -связи на 90 и 0 град.^{175–177}

$$E_{RS} = \Delta H_f(90) - \Delta H_f(0).$$

Полученные таким образом значения E_{RS} хорошо коррелируют с экспериментальными параметрами D бирадикалов **14** и **15**, определенными с помощью метода ЭПР.¹³²

5. Критический анализ существующих подходов

Предпринятую ранее систематизацию существующих радикальных шкал заместителей можно, на наш взгляд, отнести к двум основным типам: к выбору шкалы σ^* , наиболее точно описывающей стандартные гомолитические реакционные серии, и к разработке количественного подхода, интегрирующего накопленные массивы «радикальных» констант и объединяющего их в некую универсальную шкалу.

Мы уже упоминали о том, что авторы многих из представленных в предыдущих разделах работ предлагали собственные стандартные серии, а соответствующие массивы групповых параметров рассматривали как наиболее подходящие для создания шкалы, которая может быть использована в качестве стандарта для аналогичных подходов. В то же время поиск такой оптимальной шкалы не выявил явных

преимуществ ни одного из известных наборов радикальных параметров, на основании чего иногда делали вывод⁹ о принципиальной невозможности создания универсальных радикальных констант σ^\cdot . Попытки нахождения многопараметровых корреляций с использованием различных комбинаций полярных и радикальных шкал также не привели к удовлетворительному общему результату. Более того, сама методология использования расширенного уравнения Гаммета для описания радикал-стабилизирующих эффектов подвергалась критике.⁴⁹

Принимая во внимание трудности применения групповых радикальных констант при описании гомолитических процессов, Ханш и Лео¹⁷⁸ предложили по возможности использовать для этих целей полярные параметры σ . Экснер¹⁷⁹ также высказал предположение о достаточности констант σ_p^+ и $\sigma_{m,p}$ для интерпретации свободнорадикальной реакционной способности. В работе¹⁸⁰ радикал-стабилизирующие эффекты заместителей описаны в терминах квадратичной функции σ^2 , что, в принципе, противоречит формализму ЛСЭ.

Ряд ведущих исследователей в совместном обзоре⁴⁵ приняли попытку создания универсальной шкалы относительной радикальной стабилизации RRS (Relative Radical Stabilisation), базирующейся на усреднении уже упомянутых шкал констант Крери σ_C^\cdot ,^{52, 57, 79–82} Джексона σ_J^\cdot ,^{51, 52, 56, 76–78} Арнольда σ_A^\cdot ,^{114, 122–125} кинетических параметров радикальной фрагментации бисазопроизводных,^{96–100} а также ряда аналогичных экспериментальных характеристик свободнорадикальных реакций.^{45, 180–184} Было предположено, что статистическое усреднение позволит исключить погрешности, присущие каждому из базовых экспериментальных подходов. Кроме того, усредненные групповые параметры RRS призваны отражать степень аддитивности группового влияния при множественном замещении у углеродного радикального центра и описывать эффект каподативной радикальной стабилизации.

Положительные усредненные значения RRS_X (см. табл. 2), отражающие радикал-стабилизирующие свойства, были найдены для большого числа самых разнообразных заместителей. Исключение составили лишь F и CF₃, для которых значения $RRS_X(F)$ равны –1.4 и –0.3 соответственно.

Благодаря шкале усредненных значений RRS_X , авторам⁴⁵ удалось выявить ряд интересных корреляций, свидетельствующих, в частности, о недооценке радикал-стабилизирующих свойств акцепторных заместителей и переоценке роли доноров в рамках некоторых σ^\cdot -подходов.

Усредненная радикальная шкала σ_{av}^\cdot была основана¹¹⁵ на двух наборах характеристик спектров ЭПР бензильных радикалов, взятых из работ^{115, 124}, и на трех «кинетических» массивах: шкалах констант σ_C^\cdot (см. работы^{78–83}) и σ_J^\cdot (см. работы^{70–76}) и кинетических данных из работы¹⁰¹. Значения σ_{av}^\cdot (см. табл. 1) подтвердили радикал-стабилизирующие свойства подавляющего большинства *para*-заместителей, включая и CF₃. Только усредненная константа *para*-F-заместителя оказалась отрицательной ($\sigma_{av}^\cdot = -0.02$). Это отклонение было объяснено тем, что под действием электроотрицательного атома F гибридизация атома углерода в положении 4 незначительно приближается к *sp*³, за счет чего нарушается ароматичность бензольного кольца и, следовательно, дестабилизируется радикальный центр.

Каждому из методов определения радикальных σ^\cdot -констант, охарактеризованных в настоящем разделе, присущи собственные специфические недостатки. По возможности, они были отмечены выше. Кроме того, методы описания радикальных эффектов заместителей можно подвергнуть общей критике. Критические замечания целесообразно расположить в соответствии с предложенной ранее классификацией.

1. Кинетические методы. Как известно, классические σ -константы электроноакцепторных заместителей, стабилизирующих электроноизбыточный реакционный центр, имеют положительные значения, в то время как электронодонорам, стабилизирующим электронодефицитные системы, соответствуют отрицательные полярные константы. В свою очередь, знак параметра ρ корреляционного уравнения отражает характер (электрофильный или нуклеофильный) реакции, а абсолютная величина ρ — степень разделения зарядов в ее переходном состоянии. При этом общеизвестно, что полярные константы заместителей одинаково адекватно коррелируют со свойствами не только переходного, но и основного состояния (множество полярных шкал базируется на физико-химических, например спектральных, свойствах нейтральных молекул). Таким образом, успешное описание энергетики гетеролитических процессов в терминах групповых констант обычно объясняется пропорциональностью эффектов заместителей в переходном и основном состояниях либо возможностью пренебречь последними. Кинетические методы определения эффектов заместителей в гомолитических процессах также оперируют разницей в энергиях основного и радикалоподобного переходного состояний. Однако существенным отличием обсуждаемых реакций с участием свободных радикалов является то, что в любом гомолитическом процессе природа исходных частиц (продуктов) и переходного состояния принципиально различны из-за наличия неспаренного электрона, и влияния заместителей на энергию основного и переходного состояний различаются не просто количественно, как в случае гетеролитических процессов, но качественно. При этом многочисленные примеры, представленные в предыдущих разделах, свидетельствуют о значимости эффектов заместителей в основном состоянии гомолитических процессов и невозможности пренебрежения ими. Кроме того, если даже принять, что полярные взаимодействия в основном состоянии пропорциональны таковым в радикалоподобном переходном состоянии, то их роль в делокализации собственно неспаренного электрона все равно остается неопределенной.

Строго говоря, значения радикальных σ^\cdot -параметров, установленных кинетическими методами, часто отражают различия во влиянии заместителей на исходное и переходное состояния в данной конкретной реакции, но не эффективность делокализации неспаренного электрона тем или иным заместителем. В этой связи многочисленные примеры успешного применения исключительно полярных констант для описания свободнорадикальных процессов кажутся достаточно очевидными, а отсутствие согласованности между радикальными шкалами — логичным. Таким образом, корректное разделение эффектов, относящихся к стабилизации зарядов и к делокализации неспаренного электрона, в рамках кинетических подходов представляется маловероятным, если вообще достижимым.

Следует также отметить, что роль других факторов (стерических эффектов и особенно эффектов растворителей) в большинстве из представленных подходов интерпретировалась достаточно произвольно. Как правило, авторы полагали, что гомолитический характер стандартной реакции позволяет полностью пренебречь эффектами растворителей. Однако, как уже отмечалось, на практике ни один из кинетических подходов не позволяет исключить роль полярных взаимодействий (которые, как известно, могут существенно зависеть от свойств среды), что ставит под сомнение саму методологию определения многих шкал σ^\cdot .

2. Спектральные методы. Методы, основанные на использовании ЭПР для определения распределения спиновой плотности, свободны от недостатков, связанных с эффектами заместителей в соответствующих молекулах. Вместе с тем актуальным остается вопрос о линейности зависимости между собственно делокализацией спиновой плотности и энергией стабилизации свободного радикала. Кроме того,

неясно, в какой мере распределение спиновой плотности определяется делокализационным вкладом, а в какой — спин-поляризационным.⁴⁵ И, наконец, какова роль полярных эффектов (например, резонансных) в распределении спиновой плотности, можно ли их считать незначимыми и относящимися исключительно к стабилизации зарядов?

Немаловажным, на наш взгляд, является и следующее обстоятельство. Предположим, что спектральные σ^{\bullet} -константы действительно реально отражают способность заместителей к делокализации неспаренного электрона. В таком случае мы безусловно можем строить на их основе справедливые суждения о механизмах делокализации неспаренного электрона заместителями и можем использовать значения σ^{\bullet} для проверки адекватности аналогичных подходов и для решения тех задач, для которых и предназначаются методы корреляционного анализа. Однако границы применимости таких спектральных радикальных шкал все равно остаются неопределенными, а их предсказательная способность и практическое использование вряд ли обладают значительными преимуществами. В любом случае при описании реальных гомолитических реакционных серий вклад полярных взаимодействий (как мы уже неоднократно подчеркивали, всегда весьма вероятных) предполагает использование двухпараметрового корреляционного уравнения, включающего как радикальную, так и полярную константы. И только статистический подбор позволит отдать предпочтение той или иной полярной шкале и выявить соотношение между полярной и радикальной составляющей стабилизационного эффекта, что в практическом плане ставит σ^{\bullet} -константы, полученные спектральными методами, в один ряд с константами, полученными кинетическими методами.

3. Термодинамические методы. Подходы, основанные на использовании термодинамических методов, подвергаются особенно интенсивной критике. Как мы уже упоминали, определение радикал-стабилизирующих эффектов на основе термодинамических параметров (энергий связей) соответствующих диамагнитных субстратов не позволяет с уверенностью исключить эффекты заместителей, относящиеся к соответствующим молекулам, и не обеспечивает отделения собственно радикальной стабилизации от полярных и стерических факторов. Строго говоря, в рамках данных подходов можно скорее рассуждать об относительном влиянии заместителей на энергии ковалентных связей, что само по себе до сих пор остается сложным и не до конца изученным вопросом. Можно также отметить, что в рамках термодинамических подходов эффект радикальной стабилизации в значительной степени подменяется понятием стабильности радикала, что, строго говоря, не одно и то же, и на этом позднее мы остановимся подробнее.

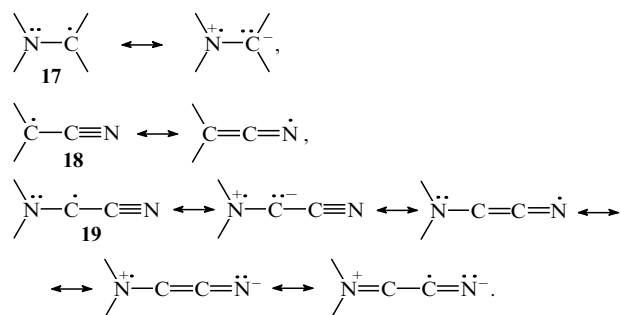
Подводя итог данного раздела, можно заключить, что все без исключения существующие методы σ -описания эффектов заместителей в свободнорадикальных процессах не лишены серьезных недостатков и, как правило, работают в рамках узких реакционных серий. Отсутствие согласованности между радикальными шкалами и принципиально различающиеся интерпретации радикал-стабилизирующих свойств одних и тех же заместителей в рамках разных подходов затрудняют понимание физического смысла радикальных констант и не позволяют говорить об их общем применении.

Не исключено, что формализм корреляционного анализа, в принципе, не может быть в полной мере применен к описанию гомолитических процессов, поскольку в последних нарушается аддитивность групповых взаимодействий. Особенно ярким примером этого является уже многократно упоминавшийся эффект каптодательной стабилизации, или пуш-пулл-эффект.

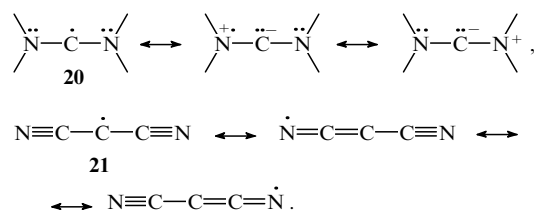
4. Каптодательный эффект. Впервые предположение о существовании экстра-стабилизирующего эффекта, присущего бифункциональным радикалам, высказал Дьюар.¹⁸⁵

Количественное подтверждение необычной стабильности таких радикалов было затем представлено в работах Балабана с соавт.,^{186, 187} использовавшего термин «пуш-пулл-резонанс». Впоследствии Катрицкий с соавт.^{188–190} пришел к выводу, что радикальным центрам, замещенным одновременно электронодонорной и электроакцепторной группами, присущ сверхстабилизирующий эффект, названный «меростабилизацией» (впоследствии — каптодательный эффект).^{45, 191–194}

Простым обоснованием каптодательной стабилизации может служить число резонансных структур (в приведенном ниже примере для amino- (17) или цианопроизводных (18) по две), относящихся к монозамещенным радикалам, и к соответствующему дизамещенному радикалу, содержащему донорную и акцепторную группы (для аминокянозамещенного радикала 19 представлены пять резонансных форм).



Для дизамещенных радикалов, содержащих только amino- (20) или только цианогруппы (21), можно предложить по три резонансные структуры



Соответственно можно ожидать, что стабилизация таких систем за счет делокализации будет несколько меньшей, чем предполагает удвоенный эффект заместителей в монозамещенных аналогах.

Эффект сверхаддитивной стабилизации в радикальных системах, содержащих одновременно и донорные, и акцепторные группы, имеет множество экспериментальных подтверждений. Повышенная реакционная способность каптодательных алкенов отмечалась в реакциях радикального^{193–199} и [2 + 2]-циклоприсоединения.^{45, 199–202} Наличием каптодательного ускорения были объяснены результаты, полученные при изучении реакций циклизации 6-замещенных гекс-5-ен-1-ильных радикалов,²⁰³ гомосольволиза некоторых алкилбромидов при обработке ди-*трет*-бутилнитроксильным радикалом,²⁰⁴ термической перегруппировки замещенных 2-арилметиленициклопропанов,²⁰⁵ изомеризации диастереомерных замещенных циклопропанов,^{206, 207} термического гомолиза связи C—C в гекса-1,5-диенах²⁰⁷ и дибензилах.^{208, 209}

Данные ЭПР замещенных бензильных радикалов свидетельствуют о повышенной стабилизации тех из них, которые содержат и донорные, и акцепторные заместители, тогда как замещение двумя одинаковыми группами ведет к ее понижению.¹¹⁴ Анализ полученных из данных ЭПР барьеров внутреннего вращения, а также энергетических барьеров *E,Z*-изомеризации замещенных аллильных радикалов также свидетельствует в пользу каптодательных взаимодействий.²¹⁰ Исследование барьеров вращения вокруг связи C—N в замещенных аминокетильных радикалах привело к аналогичным

выводам.²¹¹ В работах^{161, 212, 213} каптодательный эффект был обоснован с позиций орбитальных представлений. Расчеты стабилизационных эффектов в свободных радикалах также свидетельствуют о повышенной стабилизации каптодательно замещенных производных.^{45, 163, 214, 215}

В то же время ряд экспериментальных и теоретических исследований не выявил каких-либо принципиальных отличий в свойствах каптодательно замещенных радикалов и продемонстрировал строго аддитивный характер влияния соответствующих заместителей у радикального реакционного центра.^{216–219} Более того, сама возможность существования дополнительной каптодательной стабилизации подчас ставится под сомнение. В контексте данного обсуждения лишь отметим, что если принять существование каптодательной стабилизации свободных радикалов, то использование для описания гомолитических процессов аддитивных корреляционных уравнений, базирующихся на принципах ЛСЭ и полилинейности, должно иметь определенные, а возможно, и весьма существенные ограничения.

Таким образом, анализ имеющегося к настоящему времени литературного материала дает основания для следующих заключений.

1. Классические полярные константы σ весьма ограниченно применимы для описания свободнорадикальных процессов и не отражают радикал-стабилизирующих эффектов заместителей. При этом, скорее всего, следует говорить о непропорциональности эффектов заместителей в гетеролитических и гомолитических процессах. Хотя известны достаточно многочисленные примеры успешного использования полярных констант в химии свободных радикалов, существующие шкалы специальных радикальных констант σ^* не являются общими. Отсутствие согласованности между шкалами и неясность их физического смысла, возможно, обусловлены не столько недостатками методов их определения, сколько принципиальными ограничениями использования принципа ЛСЭ и корреляционного анализа в химии свободных радикалов и нарушением аддитивности группового влияния в парамагнитных системах.

2. Очевидна необходимость разработки принципиально нового подхода к описанию эффектов заместителей в свободнорадикальных системах. Важными чертами такого подхода должны стать его предсказательная способность и возможность количественной оценки характера взаимодействия заместителя с радикальным реакционным центром. Весьма вероятно, однако, что физическую природу этого взаимодействия в полной мере прояснить не удастся, но будет возможно получить удовлетворительное количественное описание взаимосвязи структура–реакционная способность применительно к химии свободных радикалов.

III. Применение r^{-2} -анализа в химии свободных радикалов

1. Моделирование индуктивного и стерического эффектов

Ранее мы разработали количественные подходы, определяющие стерический и индуктивный эффекты заместителей на основе дискретных атомарных вкладов. Подробное описание предложенных моделей, их теоретического обоснования, аспектов практического применения, а также разработанной на их основе концепции индуктивной электроотрицательности представлены в наших предыдущих обзорах.^{2–6} В контексте данной работы мы сочли полезным кратко остановиться на основных положениях этих подходов.

Стерические взаимодействия были определены в рамках модели фронтального стерического эффекта, представляющей стерический эффект заместителя в виде результата механического экранирования реакционного центра окружающими его атомами

$$R'_S = \sum_{i=1}^n \frac{R_i^2}{4r_i^2}, \quad (11)$$

где R'_S — стерическая константа, n — число атомов в заместителе, R_i — радиус i -го атома и r_i — расстояние от i -го атома до реакционного центра.

Следует особо подчеркнуть, что данный подход позволяет с высокой точностью предсказать стерический эффект любого заместителя у любого реакционного центра, исходя лишь из фундаментальных параметров составляющих его атомов: размера и расстояния до реакционного центра. Параметры R'_S , рассчитанные для широкого круга наиболее распространенных групп, с высокой точностью коррелируют со стерическими константами Тафта ($N = 35$, $R = 0.9854$, $S = 0.141$).

В модели индуктивного эффекта σ^* индуктивная константа n -атомного заместителя была представлена на атомном уровне аддитивности

$$\sigma^* = \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{A(i)}}{r_i^2}, \quad (12)$$

где σ_A — введенная в рамках модели индуктивного эффекта эмпирическая константа, отражающая способность атома к проявлению индуктивного влияния и зависящая от его природы и валентного состояния. Значения σ_A были установлены для широкого круга элементов, а теоретически рассчитанные на их основе индуктивные константы (всего 426 заместителей) составили с соответствующими экспериментальными данными корреляцию высокого качества ($N = 426$, $R = 0.9910$, $S = 0.190$).

Практическое использование разработанного аддитивного подхода оказалось весьма успешным при описании реакционной способности и изучении механизмов реакций органических и элементоорганических соединений. Был существенно прояснен также ряд важных теоретических вопросов, связанных с индуктивными взаимодействиями, таких как индуктивный эффект алкильных заместителей, наличие или отсутствие линейности в индуктивном влиянии заместителей на углеродные и гетероатомные реакционные центры и некоторые другие. Разработанные модели позволяют количественно описывать только индуктивный и стерический эффекты; аналогичного подхода, основанного на принципе моделирования, к оценке резонансных взаимодействий пока еще не выработано. Тем не менее, как было нами показано,⁴ аддитивная модель индуктивного эффекта достаточно адекватно описывает электронные взаимодействия в различных сопряженных системах и лишь некоторые из них, подверженные влиянию прямого полярного сопряжения, могут составить исключение.

2. Комбинированный подход. r^{-2} -Анализ. Энергии ионизации аминов

В работе²²⁰ на основе описанных выше моделей впервые представлен разработанный нами новый топологический подход, позволяющий выразить эффект заместителей через их атомарные дискретные вклады и названный r^{-2} -анализом.

Тот факт, что и стерическая, и индуктивная константы были выражены в рамках уравнений (11) и (12) как функции $1/r^{-2}$, позволяет представить двухпараметровое уравнение Тафта

$$Y = \rho \sum_i \sigma^* + \delta \sum_i E_s \quad (13)$$

на основе дискретных атомных вкладов

$$Y - Y^0 = \sum_{i \neq rc}^{N-1} \frac{e_i}{r_{rci}^2}, \quad (14)$$

где N — число атомов в молекуле, gc — атом, выбранный в качестве реакционного центра, r_{rci} — расстояние между атомом i и реакционным центром. В качестве зависимого параметра Y можно рассматривать любую физическую величину, которая употребляется в рамках общего корреляционного уравнения (13) — логарифм константы скорости или равновесия, энергию реакции или активации и т.д., Y^0 — тот же параметр для соединения, выбранного в качестве стандарта в данной реакционной серии, а e — параметр, отражающий способность атома определенного сорта к проявлению внутримолекулярных эффектов, определяющих значения Y .

Использованное нами приближение позволяет прежде всего проверить принципиальную возможность определения операционных атомарных констант e_i , соответствующих атомам разного рода и зависящих от их природы и валентного состояния. Следующий шаг заключается в определении их физического смысла. Формализм разработанного подхода предполагает, что, в принципе, каждый атом, встречающийся во всех молекулах реакционной серии, можно рассматривать как гипотетический реакционный центр. В этом случае для каждой молекулы, входящей в состав реакционной серии, все ее остальные $N-1$ атомов рассматриваются как один субзаместитель.

После того, как выбран реакционный центр данной серии, необходимо составить матрицу сумм

$$\sum_k \frac{1}{r_{gc-m_k}^2},$$

соответствующих представленным атомарным типам. Составляют таблицу, в которой содержатся N вертикальных элементов матрицы (строк), где N — число молекул реакционной серии, M горизонтальных элементов (колонок), где M определяется типами атомов, представленных в молекулах серии. Значение k в матрице сумм соответствует числу атомов типа m в молекуле n , а $r_{gc-m_k}^2$ — расстояниям между атомами типа m и реакционным центром gc в молекуле n . Если атом(ы) типа m не представлены в молекуле n , то соответствующий элемент матрицы принимается равным 0. Для примера в табл. 3 приведена r^{-2} -матрица для реакционной серии, включающей радикалы $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $\text{Cl}\dot{\text{N}}_2\text{C}$, $\text{Me}(\text{NH}_2)\dot{\text{N}}\text{C}$, в которых в качестве реакционного центра выбран атом углерода, несущий неспаренный электрон. В реальных расчетах число горизонтальных элементов должно превосходить число вертикальных, тогда колонки такой матрицы могут рассматриваться как наборы независимых аргументов, а массив $Y - Y^0$ — как массив зависимых значений многопараметровой линейной регрессии (14).

Таким образом, если соответствующая многопараметровая корреляция может быть установлена с удовлетворительной точностью, то ее линейные коэффициенты представляют собой операционные атомарные константы e_i , соответствующие определенным типам атомов. Очевидно, что предложенная схема должна успешно работать при описании реакционных серий, которые можно количественно

проанализировать с использованием индуктивных и стерических групповых констант.

Разработанный метод описания эффектов заместителей обладает рядом несомненных преимуществ по сравнению с классическим корреляционным анализом. Во-первых, он свободен от ограничений, связанных с выбором подходящей шкалы заместителей, поскольку оперирует непосредственно межатомными расстояниями и является конформационно чувствительным. Во-вторых, использование простого математического аппарата позволяет быстро и эффективно проанализировать сколь угодно массивные наборы параметров. В-третьих, в рамках предложенной модели возможно рассмотрение всех потенциальных реакционных центров серии, что может дать дополнительную информацию о механизме исследуемого процесса. Это важно в тех случаях, когда трактовка механизма не выглядит однозначной и вариация реакционного центра может позволить выбрать один из наиболее вероятных механизмов.

Представленный выше алгоритм мы реализовали в виде продукта, названного RMATRIX и разработанного на основе программной платформы MATLAB.²²¹ Программа RMATRIX позволяет импортировать значения внутримолекулярных расстояний из HyperChem или аналогичных файлов, содержащих информацию о пространственной структуре молекул реакционной серии, затем она компонует r^{-2} -матрицу, соответствующую выбору реакционного центра в каждой молекуле серии, и, наконец, статистически устанавливает операционные атомарные инкременты e в серии.

3. Физический смысл операционных атомных параметров

К недостаткам r^{-2} -анализа следует отнести невозможность непосредственного рассмотрения резонансных взаимодействий, поскольку последние заведомо не могут быть описаны той или иной функцией расстояния. Однако более существенной проблемой является то, что физический смысл операционных атомных параметров e_i , определяемых в рамках уравнения (14), остается неопределенным и не позволяет провести разделение эффектов заместителей на индуктивную и стерическую составляющие. В связи с этим актуальной задачей является последующий анализ значений e_i . Найденные ранее в рамках стерической и индуктивной моделей корреляции могут послужить основой для такого рассмотрения.

Так, было установлено⁴, что для широкого круга элементов константы σ_A коррелируют с разницей полинговских электроотрицательностей $\Delta\chi_{i-\text{RC}}$ данного элемента A и атомного реакционного центра (RC) (эта разница отражает способность атома A к смещению электронной плотности) и квадратом ковалентного радиуса атома A , отражающего его способность делокализовать заряд^{4, 5, 222}

$$\sigma_A = 7.84\Delta\chi_{i-\text{RC}} R_i^2.$$

Обратный пересчет значений χ в рамках данного соотношения позволил ввести новую шкалу «индуктивных» электроотрицательностей, являющуюся сугубо эмпирической, поскольку она базируется на значениях индуктивных констант, описывающих огромный массив реакционных серий.^{4, 5} Данная шкала по определению находится в хорошем соответствии с полинговскими значениями электроотрицательности за исключением значения для атома углерода. Согласно «индуктивной» шкале, электроотрицательность углерода 2.1. Эта величина представляется более подходящей чем $\chi^P = 2.55$ в шкале Полинга.^{2, 223, 224} Последнее значение предполагает более электроотрицательную природу углерода, чем, скажем, фосфора ($\chi^P = 2.2$) и иода ($\chi^P = 2.4$), что не соответствует действительности. Незначительная полярность связи C—H также свидетельствует о завышен-

Таблица 3. r^{-2} -Матрица для реакционной серии, содержащей радикалы $\text{Me}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $\text{Cl}\dot{\text{N}}_2\text{C}$, $\text{Me}(\text{NH}_2)\dot{\text{N}}\text{C}$.

Радикал	Тип атома			
	H	C(sp^3)	Cl	N(sp^3)
$\text{Me}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\frac{2}{1.09^2} + \frac{3}{2.16^2}$	$\frac{1}{1.54^2}$	0	0
$\text{Cl}\dot{\text{N}}_2\text{C}$	$\frac{2}{1.09^2}$	0	$\frac{1}{1.76^2}$	0
$\text{Me}(\text{NH}_2)\dot{\text{N}}\text{C}$	$\frac{1}{1.09^2} + \frac{3}{2.16^2} + \frac{2}{2.04^2}$	$\frac{1}{1.54^2}$	0	$\frac{1}{1.46^2}$

ности значения χ^P для углерода в шкале Полинга. Впоследствии² в рамках данного подхода были разработаны шкала групповых индуктивных электроотрицательностей и концепция индуктивной химической жесткости, иллюстрирующие ряд широко используемых индексов реакционной способности на основе простых геометрических характеристик связанных атомов. Подробное изложение этих подходов представлено в нашем обзоре² и в ряде публикаций.^{223–231}

На основе установленных корреляций индуктивная константа Тафта может быть выражена через фундаментальные характеристики атомов заместителя и реакционного центра — значения электроотрицательностей и радиусов и межатомные расстояния

$$\sigma^* = 7.84 \sum_i \frac{\Delta\chi_i R_i^2}{r_i^2}. \quad (15)$$

Суперпозиция уравнений (11)–(14) позволяет представить атомарные параметры e_i как сумму индуктивной и стерической составляющих

$$e_i = a\Delta\chi_{i-RC}R_i^2 + bR_i^2. \quad (16)$$

Очевидно, что если удовлетворительная корреляция типа (16) установлена, то на ее основе можно не только рассчитывать неизвестные значения e_i , но и выражать зависимые параметры Y через индуктивные и стерические константы Тафта в форме обычного двухпараметрового уравнения (13). Если «индуктивная» электроотрицательность атома реакционного центра неизвестна, то величина e может быть установлена в рамках двухпараметровой корреляции

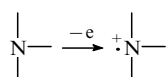
$$e_i = d'\chi_i R_i^2 + b'R_i^2, \quad (17)$$

где коэффициент b' включает величину χ_{RC} .

Подчеркнем, что корректное разделение индуктивного и стерического эффектов требует точного установления природы (электроотрицательности) реакционного центра и в любом случае предполагает определенные допущения. Однако соответствующие атомарные операционные константы e_i все равно могут быть использованы для предсказания неизвестных значений Y для однотипных молекулярных систем, состоящих из атомов с известными e_i , даже в том случае, когда корреляции (15) и (16) не могут быть установлены.

За исключением невозможности описания собственно резонансного эффекта, обсуждаемый метод не имеет каких-либо серьезных ограничений и может успешно применяться даже в тех случаях, когда обычные эмпирические шкалы не работают. Примером практического приложения r^{-2} -схемы может служить проведенное нами количественное описание вертикальных и адиабатических потенциалов ионизации аминов.²²¹

Ранее зависимость ионизационных потенциалов ограниченного круга аминов от их строения интерпретировали с привлечением большого числа независимых параметров, как отражающих конкретные индуктивный, резонансный и поляризационный эффекты, так и выбранных достаточно произвольно.²³²



Мы предприняли попытку рассмотрения потенциалов ионизации аминов в рамках разработанного единого подхода и составили соответствующую r^{-2} -матрицу, представив атом азота в качестве реакционного центра. Значения адиабатических и вертикальных потенциалов ионизации I^{ad} , I^{vert} аминов в газовой фазе, взятые из работы²³³, были затем проанализированы в параметрах базового уравнения (14). При этом установлены надежные многопараметровые кор-

реляции для массивов значений адиабатических и вертикальных потенциалов

$$I_{R_3N}^{\text{vert}} = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{i_i^{\text{vert}}}{r_i^2} + \text{const}_1 \quad (R = 0.954, S = 0.331, N = 287), \quad (18)$$

$$I_{R_3N}^{\text{ad}} = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{i_i^{\text{ad}}}{r_i^2} + \text{const}_2 \quad (R = 0.960, S = 0.341, N = 231), \quad (19)$$

где N — число атомов в молекуле амина, а i_i^{vert} и i_i^{ad} — операционные атомные параметры, отражающие способность атома определенного сорта к проявлению внутримолекулярных взаимодействий, определяющих значения I^{vert} и I^{ad} соответственно.

Примечательным оказался следующий факт: несмотря на то, что мы проанализировали массивы абсолютных величин I^{ad} и I^{vert} , не отнесенных к каким-либо стандартам, статистически установленные значения свободного члена в многопараметровых корреляциях (18) и (19) действительно воспроизвели соответствующие потенциалы ионизации молекулы аммиака.

Значения параметров $i^{\text{ad/vert}}$ были затем проанализированы в параметрах уравнения (16), что позволило выявить соответствующие зависимости

$$i^{\text{ad}} = 4.55(\chi - 2.79)R^2, \quad (20)$$

$$i^{\text{vert}} = 4.38(\chi - 2.98)R^2. \quad (21)$$

Таким образом, установленные корреляции позволяют рассчитывать неизвестные параметры $i^{\text{ad/vert}}$, а следовательно, и ранее неизвестные потенциалы ионизации аминов, исходя из значений атомарных электроотрицательностей и ковалентных радиусов. Более того, если предположить незначительность влияния стерического эффекта в процессе переноса электрона (что представляется достаточно разумным), то установленные в рамках соотношений значения 2.79 ± 0.7 и 2.98 ± 0.7 находятся в неплохом соответствии с индуктивной электроотрицательностью азота (2.56 , см.²²³).

4. Энергии ионизации свободных радикалов

Возможность количественного определения энергий окисления аминов в соответствующие катион-радикалы в рамках разработанного подхода свидетельствует о его адекватности и возможности использования для описания свободнорадикальных процессов. Как уже упоминалось, существующие в настоящее время примеры количественной интерпретации реакционной способности свободных радикалов, как правило, ограничиваются ароматическими системами.

Мы рассмотрели возможность приложения разработанного нами r^{-2} -анализа к одной из наименее изученных с позиции «радикальных» эффектов заместителей гомолитических реакций — реакции переноса электрона. При этом мы не ограничивались узкими сериями ароматических соединений, а рассмотрели одноэлектронные процессы с участием самых разнообразных C-, N-, S- и O-центрированных радикалов как ароматического, так и алифатического рядов.^{233, 234} Значения одноэлектронных потенциалов ионизации свободных радикалов в газовой фазе были взяты из базы данных²³⁵ и проанализированы в рамках предложенного подхода.

а. Углеродцентрированные радикалы

В соответствии с разработанным подходом значения потенциалов ионизации (I) и сродства к электрону (A_e) углеродцентрированных радикалов были проанализированы с использованием уравнений

$$I_{R\cdot} - I_{Mc\cdot} = \sum_{i \in R} \frac{e_i^+}{r_i^2} \quad \text{и} \quad (22)$$

$$A_e(R^\bullet) - A_e(Me^\bullet) = \sum_{i \in R} \frac{e_i^-}{r_i^2}, \quad (23)$$

включающих в качестве стандартов значения I и A_e для метильного радикала при том условии, что реакционным центром считается атом углерода, несущий неспаренный электрон.

Многочисленные корреляции (22) и (23) были установлены с высокой точностью. Полученные на основании соотношений (22) и (23) значения операционных параметров e^+ и e^- представлены в табл. 4 и 5 наряду с соответствующими значениями атомарных индуктивных электроотрицательностей и ковалентных радиусов. Их сопоставление в рамках соотношения типа (17) позволило выразить параметры e^+ в виде

$$e_i^+ = (1.09 \pm 0.33)\chi_i R_i^2 - (5.49 \pm 0.97)R_i^2 \quad (24)$$

(атомы O, N и S не были включены в корреляцию) или

$$e_i^+ = 1.09(\chi_i - 5.04)R_i^2.$$

Следовательно, значения ионизационных потенциалов C-центрированных радикалов в газовой фазе могут быть выражены через фундаментальные атомные параметры

$$I = I_{Me^\bullet} + 1.09 \sum_{i=1}^N \frac{(\chi_i - 5.04)R_i^2}{r_i^2}. \quad (25)$$

Соотношения (24) и (25) демонстрируют, что подавляющее большинство атомов (за исключением экстремально электроотрицательных, таких как sp -гибридизованный атом N ($\chi = 6.76$)), будучи введенными в окружение реакционного центра C $^\bullet$, приводят к понижению соответствующей энергии

ионизации по сравнению с метильным радикалом. Отклонение атомных параметров e^+ для атомов O, N и S от общей зависимости происходит, по-видимому, за счет резонансного эффекта, который не может быть описан с позиций разработанного подхода, о чем мы неоднократно упоминали выше. Выяснение причин этого отклонения требует отдельного и подробного анализа, который мы предполагаем осуществить в дальнейшем. Кроме того, анализ предсказанных ионизационных потенциалов демонстрирует значительное отклонение значения I_{pred} метильного радикала, что является типичной проблемой для такого рода подходов. Поскольку метильный радикал был выбран в качестве стандарта ($\Delta I = 0$), то параметр e^+ по определению должен соответствовать или быть очень близким к нулю, что не обязательно выполняется. Статистически установленное значение $e^+(H)$ значительно меньше 0, как и расчетная величина $\Delta I(CH_3)$.

Тафт²³⁶ при выборе метильной группы в качестве стандарта шкалы индуктивных констант σ^* сталкивался с аналогичными трудностями. Существуют и другие факторы, определяющие при построении шкалы радикальных констант столь значительное различие между значениями экспериментального и рассчитанного потенциалов ионизации метильного радикала. Подробный анализ этих факторов выходит за рамки настоящего обзора.

При рассмотрении параметров e^- , полученных из значений сродства к электрону углеродцентрированных радикалов, была установлена корреляция

$$e_i^- = (1.64 \pm 0.43)\chi_i R_i^2 - (3.17 \pm 1.26)R_i^2 \quad (26)$$

или

$$e_i^- = 1.64(\chi_i - 1.93)R_i^2.$$

Таблица 4. Операционные атомарные параметры e_{emp}^+ , полученные из значений экспериментальных потенциалов ионизации, и соответствующие величины e_{calc}^+ , рассчитанные в рамках корреляции (17).

Радикальный центр	Атом	χ_i	R^2	e_{emp}^+	e_{calc}^+	$e_{emp}^+ - e_{calc}^+$
C $^\bullet$	C	2.10	0.593	-1.86 ± 0.11	-1.90	0.04
	H	2.10	0.090	-0.25 ± 0.04	-0.29	0.04
	C(аром.)	2.45	0.449	-1.45 ± 0.14	-1.27	-0.18
	C(sp^2)	2.25	0.449	-1.78 ± 0.14	-1.37	-0.41
	C(sp)	2.65	0.390	-0.80 ± 0.39	-0.55	-0.25
	Cl	3.09	0.980	-1.91 ± 0.19	-2.09	0.18
	Br	2.97	1.299	-2.73 ± 0.23	-2.94	0.21
	F	3.93	0.409	-0.78 ± 0.10	-0.50	-0.28
	S	2.67	1.082	-6.61 ± 0.58	-2.78	-3.83
	O	3.05	0.436	-3.77 ± 0.27	-0.95	-2.82
	N	2.56	0.490	-6.15 ± 0.26	-1.33	-4.82
	N(sp)	6.76	0.3025	5.888	0.562	5.326
N $^\bullet$	C	2.10	0.593	-6.202 ± 1.361	-5.70	-0.502
	H	2.10	0.090	-0.217 ± 0.485	-0.87	0.653
	N	2.56	0.490	-5.996 ± 2.652	-4.46	-1.536
	C(аром.)	2.45	0.449	-1.934 ± 1.088	-4.14	2.206
O $^\bullet$	C	2.10	0.593	-5.407 ± 0.534	-6.22	0.813
	H	2.10	0.090	0.022 ± 0.327	-0.94	0.962
	O	3.05	0.436	-3.663 ± 0.799	-2.93	-0.733
	Cl	3.09	0.980	-6.307 ± 1.052	-6.45	0.143
	F	3.93	0.410	-0.498 ± 0.748	-1.34	0.842
	Br	2.97	1.300	-8.942 ± 1.244	-9.17	0.228
	I	2.80	1.769	-14.25 ± 1.51	-13.66	-0.59
	C(аром.)	2.45	0.449	-4.071 ± 0.348	-4.09	0.019
	C	2.10	0.593	-3.370 ± 1.831	-4.57	1.2
S $^\bullet$	H	2.10	0.090	0.003 ± 1.089	-0.69	0.693
	S	2.67	1.082	-8.680 ± 2.598	-7.25	-1.43
	F	3.93	0.410	-0.814 ± 1.848	-1.88	1.066
	C(аром.)	2.45	0.449	-2.429 ± 0.972	-3.19	0.761

Таблица 5. Операционные атомарные параметры e_{emp}^- , полученные из значений экспериментального сродства к электрону, и соответствующие величины e_{calc}^- , рассчитанные в рамках корреляции (17).

Радикальный центр	Атом	χ_i	R^2	e_{emp}^-	e_{calc}^-	$e_{\text{emp}}^- - e_{\text{calc}}^-$
C \cdot	C	2.10	0.593	-0.26 ± 0.14	0.17	-0.43
	H	2.10	0.090	-0.01 ± 0.04	0.03	-0.04
	C(аром.)	2.45	0.449	0.60 ± 0.06	0.38	0.22
	C(sp^2)	2.25	0.449	0.51 ± 0.37	0.24	0.27
	Cl	3.09	0.980	2.22 ± 0.17	1.87	0.35
	Br	2.97	1.299	2.08 ± 0.23	2.22	-0.14
	F	3.93	0.409	1.04 ± 0.08	1.35	-0.31
	O	3.05	0.436	-0.16 ± 0.44	0.80	-0.96
N \cdot	C	2.10	0.593	-0.396 ± 0.255	-0.39	-0.006
	H	2.10	0.090	-0.008 ± 0.093	-0.059	0.051
	C(аром.)	2.45	0.449	0.687 ± 0.091	0.69	-0.003
O \cdot	C	2.10	0.593	-0.104 ± 0.155	0.19	-0.294
	H	2.10	0.090	0.025 ± 0.098	0.029	-0.004
	O	3.05	0.436	-1.654 ± 0.257	0.66	-2.314
	Cl	3.09	0.980	1.328 ± 0.340	1.527	-0.199
	F	3.93	0.410	0.936 ± 0.242	1.07	-0.134
	Br	2.97	1.300	1.839 ± 0.402	1.83	0.009
	I	2.80	1.769	2.338 ± 0.488	2.11	0.228
	C(аром.)	2.45	0.449	0.379 ± 0.111	0.34	0.039
S \cdot	C	2.10	0.593	-0.41 ± 0.386	-0.008	-0.403
	H	2.10	0.090	-0.12 ± 0.261	-0.001	-0.121
	S	2.67	1.082	-1.84 ± 0.457	-2.09	0.263
	O	3.05	0.436	-1.95 ± 0.482	-1.36	-0.596
	C(аром.)	2.45	0.449	-0.02 ± 0.236	-0.52	0.500

Как и для потенциалов ионизации, данная корреляция позволяет выразить параметры сродства к электрону углеродцентрированных радикалов на атомарном уровне рассмотрения и на основе фундаментальных атомарных характеристик — электроотрицательностей, размеров и межатомных расстояний

$$A_e = A_e(\text{Me}\cdot) + 1.64 \sum_{i=1}^N \frac{(\chi_i - 1.93) R_i^2}{r_i^2}. \quad (27)$$

Значения потенциалов ионизации и сродства к электрону углеродцентрированных радикалов, рассчитанные на основе атомарных индуктивных электроотрицательностей и ковалентных радиусов, представлены в табл. 6 и 7, статис-

Таблица 6. Экспериментальные (I_{exp}), предсказанные на основе соотношения (14) (I_{pred}) и рассчитанные на основе уравнений (25), (28), (30), (32) (I_{calc}) потенциалы ионизации (в эВ) C-, S-, N- и O-центрированных радикалов.

Радикал	I_{exp}	I_{pred}	$I_{\text{exp}} - I_{\text{pred}}$	I_{calc}	$I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$
MeNH $\dot{\text{C}}\text{H}_2$	5.9	6.1	-0.20	8.23	-2.33
Me(NH $_2$) $\dot{\text{C}}\text{H}$	5.7	5.72	-0.02	7.86	-2.16
Me $_2$ N $\dot{\text{C}}\text{H}_2$	5.7	5.74	-0.04	7.86	-2.16
Me $_2$ (NH $_2$) $\dot{\text{C}}$	5.4	4.98	0.42	7.11	-1.71
(H $_2$ C=CH) $_2\dot{\text{C}}\text{H}$	7.25	7.3	-0.05	7.73	-0.48
Me $_2$ (HC \equiv C) $\dot{\text{C}}$	7.44	7.44	0	7.51	-0.07
(cyclo-C $_5$ H $_9$) \cdot	7	7.22	-0.22	7.38	-0.38
HS $\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7.54	7.32	0.22	8.44	-0.91
MeS $\dot{\text{C}}\text{H}_2$	6.85	7.07	-0.22	8.19	-1.34
H $_3\text{C}\cdot$	9.84	9.21	0.63	9.11	0.73
Me $_3\text{C}\cdot$	6.7	7	-0.3	6.88	-0.18
MeEt $\dot{\text{C}}\text{H}$	7.25	7.41	-0.16	7.28	-0.03
Pr $^n\dot{\text{C}}\text{H}_2$	8.02	8	0.02	7.88	0.14
Pr $^i\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7.93	7.81	0.12	7.68	0.25
Me $\dot{\text{C}}\text{H}_2$	8.12	8.47	-0.36	8.37	-0.25
Me $_2\dot{\text{C}}\text{H}$	7.37	7.74	-0.37	7.62	-0.25
Et $\dot{\text{C}}\text{H}_2$	8.09	8.14	-0.05	8.03	0.06
HO $\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7.56	7.51	0.05	8.82	-1.25
Me(HO) $\dot{\text{C}}\text{H}$	6.85	6.77	0.08	8.07	-1.22
MeO $\dot{\text{C}}\text{H}_2$	6.9	7.13	-0.23	8.43	-1.53
Me(MeO) $\dot{\text{C}}\text{H}$	6.5	6.4	0.1	7.68	-1.18
NC $\dot{\text{C}}\text{H}_2$	9.9	9.9	0	9.18	0.72
H $_2$ N $\dot{\text{C}}\text{H}_2$	6.29	6.45	-0.16	8.6	-2.31
Cl $_3\dot{\text{C}}$	8.06	7.99	0.07	7.82	0.24

Таблица 6 (окончание).

Радикал	I_{exp}	I_{pred}	$I_{\text{exp}} - I_{\text{pred}}$	I_{calc}	$I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$
$\text{Cl}_2\dot{\text{H}}\dot{\text{C}}$	8.32	8.4	-0.08	8.25	0.07
$\text{ClH}_2\dot{\text{C}}$	8.75	8.8	-0.05	8.68	0.07
$\text{F}_3\dot{\text{C}}$	8.76	8.57	0.19	9.03	-0.27
$\text{F}_2\text{H}\dot{\text{C}}$	8.78	8.79	-0.01	9.06	-0.28
$\text{FH}_2\dot{\text{C}}$	9.04	9	0.04	9.08	-0.04
$\text{Br}_3\dot{\text{C}}$	7.5	7.59	-0.09	7.42	0.08
$\text{Br}_2\text{H}\dot{\text{C}}$	8.3	8.13	0.17	7.99	0.31
$\text{BrH}_2\dot{\text{C}}$	8.61	8.67	-0.06	8.55	0.06
$\text{Me}\dot{\text{C}}\text{F}_2$	7.92	8.05	-0.13	8.31	-0.39
$\text{Me}\dot{\text{C}}\text{HF}$	7.93	8.26	-0.33	8.34	-0.41
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	8.18	8.25	-0.07	8.42	-0.24
$(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)^{\bullet}$	8.18	7.87	0.31	7.77	0.41
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7.9	7.95	-0.05	8.11	-0.21
$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Me}\dot{\text{C}}\text{H}$	7.49	7.52	-0.03	7.67	-0.18
$(\text{cyclo-C}_4\text{H}_7)^{\bullet}$	7.54	7.41	0.13	7.29	0.25
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	8.04	8.05	-0.01	8.04	0
$(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)^{\bullet}$	7.21	7.11	0.1	6.98	0.23
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHMe}_2\dot{\text{C}}$	7.13	6.78	0.35	6.93	0.2
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHEt}\dot{\text{C}}\text{H}$	7.3	7.19	0.11	7.33	-0.03
$\text{MeCH}=\text{CH}(\text{Me})\dot{\text{C}}\text{H}$	7.07	7.39	-0.32	7.54	-0.47
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{Me})\dot{\text{C}}\text{H}_2$	8	7.71	0.29	7.69	0.31
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Et})\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7.9	7.66	0.24	7.81	0.09
$(\text{C}_6\text{H}_5)^{\bullet}$	8.32	8.31	0.01	8.46	-0.14
$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7.24	7.24	-0.01	7.42	-0.19
$\text{HO}^{\bullet}(\text{ref})^a$	13.017	13.04	-0.02	11.99	1.024
HOO^{\bullet}	11.35	11.35	0	11.45	-0.095
ClO^{\bullet}	10.885	10.89	0	10.84	0.048
FO^{\bullet}	12.78	12.78	0	12.38	0.399
BrO^{\bullet}	10.46	10.46	0	10.4	0.064
IO^{\bullet}	9.66	9.66	0	9.8	-0.137
MeO^{\bullet}	10.72	10.39	0.33	9.31	1.406
EtO^{\bullet}	9.11	9.47	-0.36	8.13	0.978
$\text{Pr}^n\text{O}^{\bullet}$	9.2	9.1	0.11	7.62	1.581
PhO^{\bullet}	8.56	8.56	0	8.14	0.425
$\text{HS}^{\bullet}(\text{ref})^a$	10.429	10.43	0	10.04	0.386
MeSS^{\bullet}	8	8	0	8.05	-0.052
FS^{\bullet}	10.16	10.16	0	9.81	0.35
MeS^{\bullet}	9.262	9.38	-0.12	8.64	0.625
EtS^{\bullet}	9.6	8.92	0.68	7.93	1.673
$\text{Pr}^n\text{S}^{\bullet}$	8.2	8.73	-0.53	7.61	0.594
PhS^{\bullet}	8.63	8.63	0	7.82	0.81
$\text{H}_2\text{N}^{\bullet}(\text{ref})^a$	10.78	10.36	0.43	9.08	1.698
$\text{Me}\dot{\text{N}}\text{H}$	6.7	7.55	-0.85	6.7	-0.003
$\text{Me}_2\text{N}^{\bullet}$	5.17	4.75	0.43	4.32	0.846
$\text{Ph}\dot{\text{N}}\text{H}$	8.26	8.26	0	4.82	3.442
$\text{H}_2\text{N}-\dot{\text{N}}\text{H}$	7.61	7.61	0	7.39	0.222

^a Стандарт в соответствующей реакционной серии.Таблица 7. Экспериментальные ($A_e(\text{exp})$), предсказанные на основе соотношения (14) ($A_e(\text{pred})$) и рассчитанные на основе уравнений (27), (29), (31), (33) ($A_e(\text{calc})$) величины сродства к электрону (в эВ) C-, S-, N- и O-центрированных радикалов.

Радикал	$A_e(\text{exp})$	$A_e(\text{pred})$	$A_e(\text{exp}) - A_e(\text{pred})$	$A_e(\text{calc})$	$A_e(\text{exp}) - A_e(\text{calc})$
$\text{H}_3\text{C}^{\bullet}$	0.08	0.05	0.03	0.14	-0.06
$\text{Me}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	-0.26	-0.05	-0.21	0.21	-0.47
$\text{MeCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	-0.07	-0.09	0.02	0.24	-0.31
$\text{Me}_2\text{CH}^{\bullet}$	-0.32	-0.16	-0.16	0.27	-0.59
$\text{MeEt}\dot{\text{C}}\text{H}$	-0.12	-0.2	0.08	0.30	-0.42
$\text{Me}_3\text{C}^{\bullet}$	-0.16	-0.27	0.11	0.34	-0.50
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	0.36	0.36	0.00	0.27	0.09
$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	0.91	0.62	0.29	0.49	0.42
$\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{H}$	1.36	1.2	0.16	0.84	0.52

Таблица 7 (окончание).

Радикал	$A_e(\text{exp})$	$A_e(\text{pred})$	$A_e(\text{exp}) - A_e(\text{pred})$	$A_e(\text{calc})$	$A_e(\text{exp}) - A_e(\text{calc})$
$\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$	1.56	1.77	-0.21	1.19	0.37
$\text{F}_3\text{C}^\bullet$	1.84	1.76	0.08	2.27	-0.43
$\text{F}_2\text{HC}^\bullet$	1.21	1.19	0.02	1.56	-0.35
$\text{FH}_2\text{C}^\bullet$	0.20	0.62	-0.42	0.85	-0.65
$\text{Cl}_3\text{C}^\bullet$	2.17	2.23	-0.06	1.89	0.28
$\text{Cl}_2\text{HC}^\bullet$	1.58	1.5	0.08	1.31	0.27
$\text{ClH}_2\text{C}^\bullet$	0.80	0.78	0.02	0.73	0.07
$\text{Br}_3\text{C}^\bullet$	1.73	1.79	-0.06	1.91	-0.18
$\text{BrH}_2\text{C}^\bullet$	0.82	0.63	0.19	0.73	0.09
$\text{CF}_3\dot{\text{C}}\text{F}_2$	1.81	1.76	0.05	2.26	-0.45
$\text{MeO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	-0.02	-0.02	0.00	0.52	-0.54
$\text{HO}^\bullet(\text{ref})$	1.83	1.83	0.00	1.86	-0.03
HOO^\bullet	1.08	1.08	0.00	2.14	-1.06
ClO^\bullet	2.28	2.28	0.00	2.34	-0.07
FO^\bullet	2.27	2.27	0.00	2.34	-0.06
BrO^\bullet	2.35	2.35	0.00	2.35	0.00
IO^\bullet	2.38	2.38	0.00	2.33	0.05
MeO^\bullet	1.62	1.62	0.00	1.94	-0.32
EtO^\bullet	1.72	1.72	0.00	1.98	-0.26
$\text{Pr}^n\text{O}^\bullet$	1.79	1.79	0.00	1.99	-0.20
PhO^\bullet	2.25	2.25	0.00	2.21	0.04
$\text{Pr}^i\text{O}^\bullet$	1.84	1.84	0.00	2.01	-0.17
$\text{Bu}^i\text{O}^\bullet$	1.91	1.91	0.00	1.96	-0.05
$\text{HS}^\bullet(\text{ref})$	2.31	2.25	0.07	2.32	0.00
MeSS^\bullet	1.75	1.80	-0.05	1.81	-0.06
MeS^\bullet	1.87	2.12	-0.25	2.31	-0.45
EtS^\bullet	1.95	2.05	-0.10	2.31	-0.36
$\text{Pr}^n\text{S}^\bullet$	2.00	2.02	-0.02	2.31	-0.32
PhS^\bullet	2.26	2.26	0.00	1.93	0.32
HSS^\bullet	1.90	1.86	0.05	1.81	0.09
HOS^\bullet	1.65	1.65	0.00	1.87	-0.22
$\text{Pr}^i\text{S}^\bullet$	2.02	1.98	0.04	2.31	-0.30
$\text{Bu}^i\text{S}^\bullet$	2.07	1.90	0.16	2.31	-0.24
$\text{H}_2\text{N}^\bullet(\text{ref})$	0.78	0.77	0.01	0.66	0.12
$\text{Me}\dot{\text{N}}\text{H}$	0.45	0.60	-0.15	0.50	-0.05
$\text{Me}_2\dot{\text{N}}^\bullet$	0.38	0.43	-0.05	0.34	0.04
$\text{Ph}\dot{\text{N}}\text{H}$	1.70	1.57	0.13	1.48	0.22
PhMeN^\bullet	1.65	1.40	0.25	1.32	0.33
$\text{Ph}_2\text{N}^\bullet$	2.18	2.37	-0.19	2.30	-0.12

тические параметры корреляций — в табл. 8, значения операционных параметров e^+ и e^- — в табл. 4, 5.

Таблица 8. Статистические параметры корреляций типа (14), установленные для различных классов свободных радикалов.

Тип радикалов	Серия	N	R	S , эВ
C-центрированные	I	48	0.9768	0.2345
	A_e	20	0.9816	0.1995
S-центрированные	I	7	0.9278	0.6105
	A_e	10	0.8390	0.1491
O-центрированные	I	10	0.9938	0.3557
	A_e	12	0.9836	0.1150
N-центрированные	I	5	0.968	1.041
	A_e	6	0.9744	0.2179

6. Отклонения от общей зависимости

Как мы отмечали выше, наличие значительных резонансных взаимодействий в радикалах может привести к отличию их характеристик, предсказанных в рамках разработанной

аддитивной схемы, от соответствующих экспериментальных значений. Альтернативное и, возможно, более предпочтительное объяснение большинства наблюдаемых отклонений при описании окислительно-восстановительных свойств углеродцентрированных радикалов заключается в том, что в некоторых из радикалов атом углерода, несущий неспаренный электрон, не является центром ионизации.

Так, в случае ионизационных потенциалов, операционные атомарные параметры e^+ для атомов S, N и O отклоняются от линейной зависимости (24), а наблюдаемые эффекты соответствующих заместителей превосходят предсказанные на основе значений e^+ . Возможно, экспериментальное значение потенциала ионизации I_{exp} соответствует не I радикального центра, а I имеющего неподеленную электронную пару гетероатома (S, N, O) в составе углеродцентрированного радикала. Аналогичное отклонение от линейной зависимости наблюдалось при изучении одноэлектронных потенциалов восстановления арилметилхалькогенидных катион-радикалов в водных растворах.⁴⁰ Кроме того, электроакцепторные заместители (NO_2 , CN, Hal) способны вступать в восстановительные процессы, и тем самым лишь для некоторых из рассмотренных углеродцентрированных радикалов значения A_e полностью соответствуют ионизации

радикального центра. Для нескольких сильных электроакцепторов нельзя исключать и эффект насыщения.

Таким образом, большинство из наблюдаемых отклонений предсказанных значений потенциалов ионизации и сродства к электрону замещенных углеродцентрированных радикалов скорее всего вызваны неомогенностью рассмотренных массивов данных. Необходимо также принять во внимание, что потенциалы ионизации и сродство к электрону радикалов соответствуют разнице энергий свободного радикала и соответствующего катиона в первом случае и аниона и радикала в последнем. Следовательно, энергетические эффекты заместителей, описанные уравнениями (22) и (23), могут относиться и к радикалу, и к соответствующему иону. Положительные значения e^+ и e^- предполагают, что соответствующий заместитель стабилизирует радикал лучше, чем катион по сравнению с системой $\dot{\text{C}}\text{H}_3/\text{C}\text{H}_3^+$ в случае потенциалов ионизации, и что заместитель стабилизирует анион лучше, чем радикал, по сравнению с системой $\text{C}\text{H}_3^-/\text{C}\text{H}_3$ в случае сродства к электрону. Отметим, что использованное понятие относительной стабилизации может означать и меньшую дестабилизацию. В известной дискуссии^{9–11} о влиянии заместителей на энергии связей приведены аналогичные рассуждения, когда наблюдаемые эффекты могут быть отнесены и к молекуле RX , и к радикалу R^\cdot .

Уравнение (25) свидетельствует о том, что атом заместителя должен обладать исключительно высокой электроотрицательностью ($\chi > 5.04$), чтобы стабилизировать радикал в большей степени, чем соответствующий катион. В свою очередь соотношение (27) иллюстрирует тот факт, что для большинства атомов ($\chi > 1.93$) преобладающей является стабилизация аниона. Таким образом, можно прийти к заключению, что описанные эффекты заместителей, определяющие электронные потенциалы свободных радикалов, относятся к стабилизации соответствующих ионов. Роль стерических взаимодействий может быть выявлена путем сопоставления адиабатических потенциалов ионизации, исследованных в рамках обсуждаемого подхода, с соответствующими вертикальными ионизационными потенциалами.

Адиабатические потенциалы отражают разность энергий радикала и катиона, имеющих наиболее выгодную (равновесную) пространственную структуру, в то время как вертикальные потенциалы соответствуют их идентичным геометриям. Таким образом, различие между адиабатическим и вертикальным потенциалом может быть отнесено к структурной реорганизации свободного радикала, вызванной его окислением.

Известно, что адиабатический и вертикальный потенциалы метильного радикала равны. Это, вероятно, объясняется тем, что и радикал, и катион имеют планарную геометрию. Прочие первичные, вторичные и третичные углеродцентрированные радикалы не являются планарными, что отличает их от соответствующих катионов. Разница их адиабатических и вертикальных потенциалов сохраняется примерно постоянной (0.3–0.4 эВ) и не меняется существенно при переходе от первичных к вторичным и третичным радикалам, т.е. стерический вклад в адиабатические ионизационные потенциалы незначителен, но в них имеется постоянная составляющая энергии пространственной реорганизации. Отсутствие этой постоянной для метильного радикала может быть основной причиной наблюдаемого расхождения предсказанного и экспериментального значений $I(\dot{\text{C}}\text{H}_3)$.

На основании изложенного выше, можно полагать, что стерические взаимодействия не оказывают влияния на значения ионизационных потенциалов и сродства к электрону свободных радикалов и соответствующий эффект заместителя имеет исключительно индуктивную природу.

Общепринято, что катионы стабилизируются электронодонорными заместителями, а анионы — акцепторными. Согласно уравнению (15), атомарный индуктивный эффект пропорционален разности электроотрицательностей дан-

ного атома и реакционного центра. Следовательно, логично предположить, что электроотрицательность центрального атома (углерода) повышается в ряду анион < радикал < катион, а индуктивный эффект атомов заместителя меняется с электроакцепторного на электронодонорный, и лишь в экстремальных случаях (как для $\text{N}(\text{sp})$, для которого $\chi_{\text{ind}} = 6.76$) эффект атома, находящегося около катионного центра, сохраняется как электроакцепторный. Таким образом, параметры 5.04 и 1.93 в уравнениях (24) и (26) могут действительно рассматриваться как значения индуктивных электроотрицательностей реакционного центра, т.е. положительно и отрицательно заряженного углерода соответственно.

в. Групповые шкалы σ_+^C и σ_-^C

Установленные эмпирические операционные параметры e^+ и e^- использовали также для введения групповых шкал, названных σ_+^C и σ_-^C , которые позволяют рассчитывать значения I и A_e углеродцентрированных радикалов на основе аддитивной схемы.²³³

$$I = I_0 + \sum \sigma_+^C$$

$$A_e = A_e^0 + \sum \sigma_-^C$$

Соответствующие параметры были рассчитаны для наиболее распространенных органических заместителей, исходя из стандартных геометрий и установленных значений e^+ и e^- атомов, входящих в состав этих заместителей. Данные радикальные шкалы, основанные на реакциях электронного переноса и рассматривающие эффект замещения на групповом уровне аддитивности, подобно σ -константам Гаммета отражают грунто-влияние заместителя на радикальный реакционный центр без разделения на индуктивную, резонансную и стерическую составляющие. Использование групповых шкал σ_+^C и σ_-^C упрощает процедуру расчета ионизационных энергий радикалов и избавляет от необходимости определения межатомных расстояний.

Аналогичным образом мы рассчитали ионизационные энергии О-, S- и N-центрированных радикалов в рамках базового уравнения (14). Установленные таким способом атомные операционные параметры e^+ и e^- были затем проанализированы с использованием соотношения (16). Соответствующие уравнения для радикалов различного типа представлены ниже в том же порядке, который был принят для углеродцентрированных радикалов.²³⁴

г. Кислородцентрированные радикалы

Для кислородцентрированных радикалов операционные параметры e^+ , определяющие относительный вклад атомов в энергию ионизации системы, с высокой точностью описываются с помощью атомарных электроотрицательностей и ковалентных радиусов в соответствии с уравнением (16)

$$e_i^+ = (3.94 \pm 1.01)\chi_i R_i^2 - (18.77 \pm 2.93)R_i^2$$

или

$$e_i^+ = 3.94(\chi_i - 4.76)R_i^2.$$

Соответствующие атомарные параметры e^- определяются аналогичным образом:

$$e_i^- = (1.25 \pm 0.27)\chi_i R_i^2 - (2.31 \pm 0.79)R_i^2$$

или

$$e_i^- = 1.25(\chi_i - 1.84)R_i^2.$$

Таким образом, энергия ионизации алкокси-радикалов $I(\text{RO}^\cdot)$ может быть представлена в виде соотношения

$$I(\text{RO}^\bullet) = I(\text{HO}^\bullet) + 3.94 \sum_{i=1}^N \frac{(\chi_i - 4.76) R_i^2}{r_i^2}, \quad (28)$$

а сродство к электрону кислородцентрированных радикалов определяется через атомарные параметры

$$A_e(\text{RO}^\bullet) = A_e(\text{HO}^\bullet) + 1.25 \sum_{i=1}^N \frac{(\chi_i - 1.84) R_i^2}{r_i^2}. \quad (29)$$

д. Сероцентрированные радикалы

Атомные операционные константы сероцентрированных радикалов e^+ и e^- , определенные из величин потенциалов ионизации и сродства к электрону, коррелируют с атомарными электроотрицательностями и атомными радиусами с меньшей точностью

$$e_i^+ = (1.71 \pm 2.19) \chi_i R_i^2 - (11.29 \pm 5.93) R_i^2$$

или

$$e_i^+ = 1.71(\chi_i - 6.61) R_i^2,$$

$$e_i^- = (-3.27 \pm 1.41) \chi_i R_i^2 + (6.84 \pm 3.68) R_i^2$$

или

$$e_i^- = -3.27(\chi_i - 2.09) R_i^2.$$

Тем не менее полученные соотношения, которые связывают энергии ионизации сероцентрированных радикалов с параметрами составляющих их атомов, представляются достаточно обоснованными

$$I(\text{RS}^\bullet) = I(\text{HS}^\bullet) + 1.71 \sum_{i=1}^N \frac{(\chi_i - 6.61) R_i^2}{r_i^2}. \quad (30)$$

Сродство к электрону сероцентрированных радикалов будет определяться формулой

$$A_e(\text{RS}^\bullet) = A_e(\text{HS}^\bullet) - 3.27 \sum_{i=1}^N \frac{(\chi_i - 2.09) R_i^2}{r_i^2}. \quad (31)$$

е. Азотцентрированные радикалы

Аналогичная корреляция, полученная для азотцентрированных радикалов, неудовлетворительна из-за недостаточности и большой погрешности соответствующих экспериментальных данных, поэтому имеющиеся у нас сведения об ионизации N-центрированных радикалов не могут служить основой для дискуссии. Тем не менее мы сочли возможным привести полученные нами соотношения, которые определяют параметры e^+ и e^- для атомов, составляющих N-центрированные радикалы. Как и в предыдущих случаях, использованы значения электроотрицательности и размера атомов, составляющих соответствующий N-центрированный радикал.

$$e_i^+ = (1.14 \pm 10.70) \chi_i R_i^2 - (12.01 \pm 24.9) R_i^2$$

или

$$e_i^+ = 1.14(\chi_i - 10.55) R_i^2,$$

$$e_i^- = (6.24 \pm 0.41) \chi_i R_i^2 + (13.76 \pm 0.92) R_i^2,$$

или

$$e_i^- = 6.24(\chi_i - 2.20) R_i^2.$$

Энергии ионизации и сродство к электрону азотцентрированных радикалов могут быть представлены в виде

$$I_{\text{R}_2\text{N}^\bullet} = I_{\text{H}_2\text{N}^\bullet} + 1.14 \sum_{i=1}^N \frac{(\chi_i - 10.55) R_i^2}{r_i^2}, \quad (32)$$

$$A_e(\text{R}_2\text{N}^\bullet) = A_e(\text{H}_2\text{N}^\bullet) + 6.24 \sum_{i=1}^N \frac{(\chi_i - 2.20) R_i^2}{r_i^2}. \quad (33)$$

Значения потенциалов ионизации и сродства к электрону S-, N- и O-центрированных радикалов, рассчитанные на основе атомарных индуктивных электроотрицательностей и ковалентных радиусов, представлены в табл. 6 и 7. Полученные в соответствии с предложенной процедурой значения электроотрицательностей ионных форм атомов C, S, N и O, рассматриваемых в качестве реакционных центров, даны в табл. 9. Там же приведены статистические параметры соответствующих корреляций типа (16), установленные для операционных атомарных параметров e^+ и e^- изученных серий.

Таблица 9. Электроотрицательности и статистические параметры корреляций типа (16), установленные для различных классов свободных радикалов.

Тип радикалов	Параметр	χ_{RC}	N	R	S , эВ
C-центрированные	e^+	5.04	8 ^a	0.9509	0.266
	e^-	1.93	7 ^b	0.9502	0.328
S-центрированные	e^+	6.61	5	0.9368	1.3768
	e^-	2.09	5	0.8739	0.5329
O-центрированные	e^+	4.76	8	0.9891	0.7342
	e^-	1.84	7 ^b	0.9808	0.1975
N-центрированные	e^+	10.55	4	0.8393	1.9877
	e^-	2.20	3	0.9977	1.041

^a За исключением параметров для атомов O, N, S, N(sp); ^b за исключением параметров для атома O.

5. Стабильность свободных радикалов в окислительно-восстановительных процессах

Мы уже отмечали, что проблема стабильности радикалов, особенно в рамках представленных термодинамических подходов, в значительной степени пересекается с проблемой их реакционной способности и рассматривается с позиций влияния заместителей.

Обычно собственно стабильность свободных радикалов в терминах относительных энергий ковалентных связей в соответствующих системах с заполненной электронной оболочкой рассматривается отдельно от известного эффекта стерического экранирования неспаренного электрона молекулярным окружением, понижающим реакционную способность радикала.^{45, 114, 237} На наш взгляд, понятие стабильности радикалов (реакционной способности) должно быть расширено за счет рассмотрения еще одного ее вида — стабильности свободных радикалов в окислительно-восстановительных процессах (далее — окислительно-восстановительная стабильность).

Реакции одноэлектронного переноса в свободных радикалах, как мы уже отмечали, являются одними из наиболее распространенных в гомолитической химии. При этом ни кинетические, ни термодинамические методы описания радикальных эффектов заместителей не принимают в расчет окислительно-восстановительную стабильность свободных радикалов и не позволяют проводить количественную интерпретацию соответствующих одноэлектронных потенциалов. Вместе с тем совершенно ясно, что чем ниже ионизационный потенциал свободного радикала и выше его сродство к электрону, тем легче он будет вступать в реакции одноэлектронного переноса.

Таким образом, окислительно-восстановительная стабильность свободного радикала может быть соотнесена с его абсолютной химической жесткостью (η)

$$\eta = \frac{I - A_e}{2},$$

где I и A_e — соответственно экспериментально определяемые одноэлектронные потенциалы ионизации и сродство к электрону радикала в газовой фазе.

Рассмотрим углеродцентрированные радикалы. Используя соотношения (25) и (26), выразим относительную химическую жесткость углеродцентрированного радикала (η) через фундаментальные атомные характеристики, использованные для описания его одноэлектронных потенциалов

$$\eta(R^\cdot) = \eta(\text{Me}^\cdot) - 0.28 \sum_{i=1}^N \frac{(\chi_i - 4.22)R_i^2}{r_i^2}.$$

Найденное соотношение отражает тенденцию понижения окислительно-восстановительной стабильности С-центрированных радикалов подавляющим большинством атомов, входящих в окружение углеродного реакционного центра: лишь наиболее электроотрицательные элементы повышают значение $\eta(R^\cdot)$ по отношению к величине химической жесткости метильного радикала $\eta(\text{Me}^\cdot)$.

Как уже упоминалось, стабильность углеродцентрированных радикалов часто выражается в виде производной от энергий диссоциации С—Н-связей. Меньшее значение энергии предполагает большую стабильность радикала. В то же время низкая энергия связи часто соотносится с низкой химической жесткостью соответствующего радикала, что в соответствии с разработанным нами подходом, напротив, предполагает меньшую окислительно-восстановительную стабильность радикала. Следовательно, критерии, используемые при описании радикальной стабильности, нужно выбирать с большой осторожностью.

6. Энергии диссоциации С—Н-связей

Одной из привлекательных сторон разработанного нами подхода является, на наш взгляд, возможность его успешного использования для описания энергий диссоциации связей E_d , что было нами продемонстрировано на примере связей углерод—водород.²³⁸

Большой массив значений $E_d(\text{CH})$ был получен нами с использованием соотношения

$$E_d(\text{R}_3\text{CH}) - E_d(\text{CH}_4) = \sum_i \frac{d_i}{r_{\text{C}-i}^2}. \quad (34)$$

Здесь $E_d(\text{CH}_4)$ — энергия связи С—Н в молекуле метана, $E_d(\text{R}_3\text{CH})$ — энергия связи С—Н в соответствующем производном, параметры корреляции: $N = 72$, $R = 0.9773$, $S = 8.484 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Уравнение (34) позволило с высокой точностью установить атомные константы, обозначенные d и соответствующие операционным параметрам e_i в базовом уравнении (14). Нам не удалось определить параметры d с использованием индуктивной и стерической составляющих на основе корреляции типа (15). Таким образом, соотношение между окислительно-восстановительной и термодинамической (выраженной через относительные $E_d(\text{CH})$) стабильностями свободных радикалов остается неопределенным. Тем не менее установленные операционные значения d могут быть успешно использованы для расчета неизвестных энергий связей С—Н.

IV. Заключение

Подводя итог, можно сказать, что применение полярных констант для описания реакционной способности и физико-химических свойств свободных радикалов весьма ограничено, хотя в ряде случаев вполне успешно. Также не являются достаточно общими шкалы специальных радикальных констант σ^\cdot . Отсутствие согласованности между ними и неяс-

ность физического смысла радикальных констант σ^\cdot , возможно, связаны не столько с недостатками методов их определения, сколько с принципиальными ограничениями использования линейного аппарата корреляционного анализа в химии свободных радикалов и нарушением аддитивности группового влияния в парамагнитных системах.

Таким образом, проблема применения корреляционного анализа в химии свободных радикалов еще далека от разрешения, и в этом смысле «гомолитическая» химия весьма уступает «гетеролитической» химии органических соединений. Предлагаемые нами новые подходы к решению задач количественного описания взаимосвязи структура—реакционная способность (свойство) участников гомолитических процессов вселяет надежду на устранение этого объективно сложившегося дисбаланса и делает количественную органическую химию в некотором отношении более гармоничной.

Разработанная нами модель, основанная на рассмотрении дискретных, зависящих от удаленности, вкладов атомов в эффект заместителей, позволяет с высокой точностью описывать полученные экспериментально количественные характеристики свободных радикалов. Метод предполагает учет влияния молекулярного окружения на реакционный центр без предварительного разделения эффекта на электронную и стерическую составляющие. Такой подход позволяет эффективно анализировать разнообразные экспериментальные результаты, независимо от природы реакционных центров.

В рамках разработанного подхода мы рассмотрели лишь один из трех основных типов свободнорадикальных процессов. Количественное описание потенциалов ионизации и сродства к электрону самых разнообразных С-, N-, S- и O-центрированных радикалов, а также энергий ионизации алифатических и ароматических аминов, позволило выявить физическую природу соответствующих эффектов заместителей и продемонстрировать разнообразие возможностей этого подхода при интерпретации результатов количественных исследований в химии органических и элементоорганических свободных радикалов.

Принципиально важным нам представляется установление факта, что эффекты заместителей, определяющих электронные потенциалы свободных С-, N-, O- и S-центрированных радикалов, соотносятся с устойчивостью соответствующих ионов и могут рассматриваться как сугубо индуктивные. В то же время их корректное количественное определение требует установления величин электроотрицательностей ионных форм атомов С, N, O и S, выступающих в качестве реакционных центров.

Введенные нами на основе атомных операционных параметров e^+ и e^- шкалы σ_{C}^+ и σ_{C}^- , определяющие брутто-влияние заместителей в реакциях одноэлектронного переноса с участием С-центрированных радикалов, обладают высокой предсказательной способностью, хотя и не проявляют физическую природу соответствующих взаимодействий.

Разработанные нами подходы дают возможность описать большой массив энергий диссоциации С—Н-связей и установить операционные атомные константы d , которые применимы для предсказания неизвестных значений $E_d(\text{CH})$. Полезным, на наш взгляд, является и понятие «окислительно-восстановительная стабильность свободных радикалов». Оно интерпретирует этот тип стабильности в терминах абсолютной жесткости, не применяя критикуемый в литературе подход, при котором используют в качестве меры радикальной стабильности относительные энергии связей.

Успешное применение разработанных подходов для количественной интерпретации энергий ионизации свободных радикалов и молекул с закрытой электронной оболочкой

вселяет надежду на их использование для описания эффектов заместителей в остальных типах свободнорадикальных процессов.

Литература

1. L.P.Hammet. *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 96 (1937)
2. А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Е.М.Зуева, Р.А.Черкасов. *Успехи химии*, **67**, 423 (1998)
3. В.И.Галкин, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Успехи химии*, **60**, 1617 (1991)
4. А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Р.А.Черкасов. *Успехи химии*, **65**, 695 (1996)
5. V.I.Galkin. *J. Phys. Org. Chem.*, **12**, 283 (1999)
6. O.Exner, M.Charton, V.Galkin. *J. Phys. Org. Chem.*, **12**, 289 (1999)
7. O.Exner. *J. Phys. Org. Chem.*, **12**, 265 (1999)
8. M.Charton. *J. Phys. Org. Chem.*, **12**, 275 (1999)
9. K.Herberger. *J. Phys. Org. Chem.*, **7**, 244 (1994)
10. K.M.Johnston, G.H.Williams. *J. Chem. Soc.*, 1446 (1960)
11. R.D.Gilliom, B.F.Ward Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3944 (1965)
12. B.R.Kennedy, K.U.Ingold. *Can. J. Chem.*, **44**, 2381 (1966)
13. H.Sakurai, A.Hosomi. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 458 (1967)
14. *Chemistry of Free Radicals*. (Eds H.Sakurai, K.Tokumaru). Nankodo, Tokyo, 1967. Ch. 17
15. C.Walling, J.A.McGuinness. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2053 (1969)
16. D.A.Pratt, J.S.Wright, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4877 (1999)
17. J.A.Howard, J.H.B.Chenier. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3054 (1973)
18. W.A.Pryor, W.H.Davis Jr., J.P.Stanley. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4754 (1973)
19. W.A.Pryor, T.H.Lin, J.P.Stanley, R.W.Henderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6993 (1973)
20. W.H.Davis Jr., W.A.Pryor. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6365 (1977)
21. I.B.Afanas'ev. *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**, 173 (1981)
22. H.R.Dutsch, T.H.Fisher. *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, 195 (1982)
23. W.A.Pryor, F.Y.Tang, R.H.Tang, D.F.Church. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2885 (1982)
24. R.E.Pearson, J.C.Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 354 (1963)
25. R.W.Henderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 213 (1975)
26. E.V.Blackburn, D.D.Tanner. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 692 (1980)
27. A.Streitwieser Jr., C.Perrin. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4938 (1964)
28. D.D.Tanner, J.A.Plambeck, D.W.Reed, T.W.Mojelsky. *J. Org. Chem.*, **45**, 5177 (1980)
29. C.Hansch, H.Gao. *Chem. Rev.*, **97**, 2995 (1997)
30. H.C.Brown, Y.Okamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958)
31. C.Hansch, A.Leo, R.W.Taft. *Chem. Rev.*, **91**, 165 (1991)
32. E.S.Huyser. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 394 (1960)
33. C.Walling, B.B.Jacknow. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6113 (1960)
34. G.A.Russell, R.C.Williamson Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2357 (1964)
35. M.Jonsson, J.Lind, G.Merenyi, T.E.Eriksen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2149 (1994)
36. M.Jonsson, J.Lind, T.E.Eriksen, G.Merenyi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1567 (1993)
37. M.Jonsson, J.Lind, T.Reitberger, T.E.Eriksen, G.Merenyi. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11278 (1993)
38. M.Jonsson, J.Lind, T.E.Eriksen, G.Merenyi. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1423 (1994)
39. M.Jonsson, J.Lind, G.Merenyi, T.E.Eriksen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 61 (1995)
40. M.Jonsson, J.Lind, G.Merenyi, T.E.Eriksen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 67 (1995)
41. M.J.Jones, G.Moad, E.Rizzardo, D.H.Solomon. *J. Org. Chem.*, **54**, 1607 (1989)
42. S.Eherson, R.T.C.Brownlee, R.W.Taft. *Prog. Phys. Org. Chem.*, **10**, 1 (1973)
43. P.R.Wells. *Chem. Rev.*, **63**, 171 (1963)
44. A.Zavitsas, J.A.Pinto. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7390 (1972)
45. *Substituent Effects in Radical Chemistry. (NATO SAD Ser.)*. (Eds H.G.Viehe, Z.Janousek, R.D.Merenyi). Reidel, Dordrecht; Boston; Lancaster; Tokyo, 1986
46. T.Alfrey Jr., C.C.Price. *J. Polym. Sci.*, **2**, 101 (1947)
47. T.Otsu, T.Ito, Y.Fujii, M.Imoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 204 (1968)
48. T.Yamamoto, T.Otsu. *Chem. Ind.*, 787 (1967)
49. A.P.G.Kieboom. *Tetrahedron*, **28**, 1325 (1972)
50. S.Dinctürk, R.A.Jackson, M.Townson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 172 (1979)
51. S.Dinctürk, R.A.Jackson, M.Townson, H.Agirbas, N.C.Brillingham, G.March. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1121 (1981)
52. H.Agirbas, R.A.Jackson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 739 (1983)
53. H.Sakurai, S-i.Hayasaki, A.Hosomi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1945 (1971)
54. R.Ito, T.Migita, N.Morikawa, O.Simamura. *Tetrahedron*, **21**, 955 (1965)
55. T.H.Fisher, A.W.Meierhoefer. *J. Org. Chem.*, **43**, 224 (1978)
56. S.Dinctürk, R.A.Jackson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1127 (1981)
57. X.Creary. *J. Org. Chem.*, **45**, 280 (1980)
58. X.-K.Jiang, G.-Z.Ji. *J. Org. Chem.*, **57**, 6051 (1992)
59. C.Walling, E.R.Briggs, K.B.Wolfstirn, F.R.Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1537 (1948)
60. T.Otsu, T.Yamamoto. *J. Soc. Org. Synth. Chem. Jpn.*, **23**, 643 (1965)
61. R.W.Taft Jr., I.C.Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2436 (1958)
62. R.W.Taft Jr., I.C.Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5343 (1959)
63. R.W.Taft Jr. *J. Phys. Chem.*, **64**, 1805 (1960)
64. O.Exner. *Tetrahedron Lett.*, 815 (1963)
65. O.Exner, J.Lakomy. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **35**, 1371 (1970)
66. K.Kalfus, M.Vecera, O.Exner. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **35**, 1195 (1970)
67. Y.Yukawa, Y.Tsuno. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 971 (1959)
68. Y.Tsuno, M.Sawada, T.Fujii, Y.Yukawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3347 (1975)
69. C.G.Swain, E.C.Lupton Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4328 (1968)
70. M.J.S.Dewar, P.J.Grisdale. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3539 (1962)
71. M.Charton. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1552 (1975)
72. В.А.Пальм. *Основы количественной теории органических реакций*. Химия, Ленинград, 1977. 309 с.
73. В.А.Пальм, А.В.Туулметс. В кн. *Реакционная способность органических соединений. Т. 1, Вып. 1*. Тартуский гос. ун-т, Тарту, 1964. С.33
74. T.H.Fisher, A.W.Meierhoefer. *Tetrahedron*, **31**, 2019 (1975)
75. T.H.Fisher, S.M.Dershem, M.Lynn Prewitt. *J. Org. Chem.*, **55**, 1040 (1990)
76. R.A.Jackson, F.Malek. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1207 (1980)
77. N.M.K.El-Durini, R.A.Jackson. *J. Organomet. Chem.*, **232**, 117 (1982)
78. R.A.Jackson, D.W.O'Neill. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 509 (1978)
79. R.A.Jackson. *J. Organomet. Chem.*, **437**, 77 (1992)
80. X.Creary, C.C.Geiger, K.Hilton. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2851 (1983)
81. X.Creary. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 3 (1985)
82. X.Creary, B.Benage, M.E.Mehrshikh-Mohammadi, J.P.Bays. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2383 (1985)
83. X.Creary, M.E.Mehrshikh-Mohammadi. *J. Org. Chem.*, **51**, 1110 (1986)
84. X.Creary, M.E.Mehrshikh-Mohammadi, S.McDonald. *J. Org. Chem.*, **52**, 3254 (1987)
85. J.P.Chesick. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2720 (1970)
86. T.C.Shields, B.A.Shoulders, J.F.Krause, C.L.Osborn, P.D.Gardner. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3026 (1965)
87. J.J.Gajewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7178 (1968)
88. R.Noyari, H.Takaya, Y.Nakanisi, H.Nozaki. *Can. J. Chem.*, **47**, 1242 (1969)
89. J.C.Gilbert, J.R.Butler. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2168 (1970)
90. W.von E.Doering, H.D.Roth. *Tetrahedron*, **26**, 2825 (1970)
91. J.J.Gajewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4450 (1971)
92. W.Kirmse, H.-R.Murawski. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 122 (1977)
93. X.Creary. *J. Org. Chem.*, **43**, 1777 (1978)
94. X.Creary, P.S.Engel, N.Kavaluskas, L.Pan, A.Wolf. *J. Org. Chem.*, **64**, 5634 (1999)
95. J.C.Martin, J.W.Timberlake. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 978 (1970)
96. J.W.Timberlake, M.L.Hodges. *Tetrahedron Lett.*, 4147 (1970)

97. J.W.Timberlake, A.W.Garner, M.L.Hodges. *Tetrahedron Lett.*, 309 (1973)
98. B.K.Bandlish, A.W.Garner, M.L.Hodges, J.W.Timberlake. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5856 (1975)
99. M.F.Dube, J.W.Timberlake. *Tetrahedron*, **36**, 1753 (1980)
100. A.E.Luedtke, J.W.Timberlake. *J. Org. Chem.*, **50**, 268 (1985)
101. W.M.Nau, H.M.Harrer, W.Adam. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10972 (1994)
102. W.Adam, H.M.Harrer, W.M.Nau, K.Peters. *J. Org. Chem.*, **59**, 3786 (1994)
103. J.R.Shelton, C.K.Liang, P.Kovacic. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 354 (1968)
104. P.Kovacic, R.R.Flynn, J.F.Gormish, A.H.Kappelman, J.R.Shelton. *J. Org. Chem.*, **34**, 3312 (1969)
105. J.R.Shelton, C.K.Liang. *Synthesis*, 204 (1971)
106. J.R.Shelton, C.K.Liang. *J. Org. Chem.*, **38**, 2301 (1973)
107. A.Peyman, E.Hickl, H.-D.Beckhaus. *Chem. Ber.*, **120**, 713 (1987)
108. J.W.Timberlake, B.K.Bandlish. *Tetrahedron Lett.*, 1393 (1971)
109. W.P.Neumann, A.Penenory, U.Stewen, M.Lehnig. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5845 (1989)
110. G.-Z.Ji, X.-K.Jiang, Y.-H.Zhang, S.-G.Yuan, C.-X.Yu, Y.-Q.Shi, X.-L.Zhang, W.-T.Shi. *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 643 (1990)
111. X.-K.Jiang, G.-Z.Ji, C.-X.Yu. *Acta Chim. Sin., Engl. Ed.*, 369 (1985)
112. X.-K.Jiang, G.-Z.Ji, C.-X.Yu. *Acta Chim. Sin., Engl. Ed.*, 82 (1984)
113. X.-K.Jiang, C.-J.Wu, X.-X.Wu. *Acta Chim. Sin., Engl. Ed.*, 42 (1983)
114. J.M.Dust, D.R.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1221 (1983)
115. R.A.Jackson, M.Sharifi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 775 (1996)
116. G.S.Hammond. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955)
117. C.Rüchardt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 830 (1970)
118. J.E.Wertz, J.R.Bolton. *Electron Spin Resonance*. McGraw-Hill, New York, 1972. Ch. 6
119. R.I.Walter. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1923 (1966)
120. E.G.Janzen. *Acc. Chem. Res.*, **2**, 279 (1969)
121. I.B.Afanas'ev. *Int. J. Chem. Kinet.*, **7**, 856 (1975)
122. J.M.Dust, D.R.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6531 (1983)
123. W.J.Leigh, D.R.Arnold, R.W.R.Humphreys, P.C.Wong. *Can. J. Chem.*, **58**, 2537 (1980)
124. D.D.M.Wayner, D.R.Arnold. *Can. J. Chem.*, **63**, 2378 (1985)
125. D.D.M.Wayner, D.R.Arnold. *Can. J. Chem.*, **62**, 1164 (1984)
126. A.M.de P.Nicholas, D.R.Arnold. *Can. J. Chem.*, **64**, 270 (1986)
127. W.Adam, H.M.Harrer, F.Kita, W.M.Nau. *Pure Appl. Chem.*, **69**, 91 (1997)
128. A.Pross, L.Radom. *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 1 (1981)
129. R.A.Jackson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 523 (1983)
130. R.A.Jackson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1991 (1993)
131. W.Adam, L.Fröhlich, W.M.Nau, H.-G.Korth, R.Sustmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1339 (1993)
132. W.Adam, F.Kita, H.M.Harrer, W.M.Nau, R.Zipf. *J. Org. Chem.*, **61**, 7056 (1996)
133. W.Adam, C.van Barneveld, O.Emmert, H.M.Harrer, F.Kita, A.S.Kumar, W.Maas, W.M.Nau, S.H.K.Reddy, J.Wirz. *Pure Appl. Chem.*, **69**, 735 (1997)
134. W.Adam, H.M.Harrer. *Ann. Quim., Int. Ed.*, **93**, 271 (1997)
135. W.Adam, O.Emmert, T.Heidenfelder. *J. Org. Chem.*, **64**, 3417 (1999)
136. D.A.Dougherty. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 88 (1991)
137. S.W.Benson. *J. Chem. Educ.*, **42**, 502 (1965)
138. H.E.O'Neal, S.W.Benson. In *Free Radicals. Vol. 2*. (Ed. J.K.Kochi). Wiley, New York, 1973
139. M.Rossi, D.M.Golden. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1230 (1979)
140. D.J.DeFrees, R.T.McIver Jr., W.J.Hehre. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3334 (1980)
141. D.F.McMillen, D.M.Golden. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 493 (1982)
142. D.C.Nonhebel, J.C.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 731 (1984)
143. A.M. de P.Nicholas, D.R.Arnold. *Can. J. Chem.*, **62**, 1850 (1984)
144. D.D.M.Wayner, K.B.Clark, A.Rauk, D.Yu, D.R.Armstrong. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8925 (1997)
145. J.Berkowitz, G.B.Ellison, D.Gutman. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2744 (1994)
146. M.Szwarc. *J. Chem. Phys.*, **16**, 128 (1948)
147. X.-M.Zhang, F.G.Bordwell, J.E.Bares, J.-P.Cheng, B.C.Petrie. *J. Org. Chem.*, **58**, 3051 (1993)
148. F.G.Bordwell, M.J.Bausch. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1979 (1986)
149. F.G.Bordwell, X.-M.Zhang, R.Filler. *J. Org. Chem.*, **58**, 6067 (1993)
150. F.G.Bordwell, X.-M.Zhang. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 510 (1993)
151. L.Pauling. *The Nature of Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960
152. F.G.Bordwell, M.J.Bausch. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1985 (1986)
153. W.M.Nau. *J. Org. Chem.*, **61**, 8312 (1996)
154. W.M.Nau. *J. Phys. Org. Chem.*, **10**, 445 (1997)
155. G.Leroy, M.Sana, C.Wilante. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **205**, 97 (1990)
156. C.Rüchardt, H.-D.Beckhaus. *Top. Curr. Chem.*, **130**, 1 (1986)
157. G.Leroy. *Int. J. Quantum Chem.*, **23**, 271 (1983)
158. G.Leroy. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **93**, 175 (1983)
159. F.M.Welle, S.P.Verevkin, H.-D.Beckhaus, C.Rüchardt. *Liebigs Ann. Chem.*, 155 (1997)
160. C.Rüchardt. *Angew. Chem.*, **82**, 845 (1970)
161. F.M.Welle, H.-D.Beckhaus, C.Rüchardt. *J. Org. Chem.*, **62**, 552 (1997)
162. A.M. de P.Nicholas, D.R.Arnold. *Can. J. Chem.*, **62**, 1860 (1984)
163. K.B.Clark, D.D.M.Wayner. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9363 (1991)
164. A.A.Zavitsas, C.C.Chatgililoglu. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10645 (1995)
165. W.A.Pryor, D.F.Church, F.Y.Tang, R.H.Tang. In *Frontiers in Free Radical Chemistry*. (Ed. W.A.Pryor). Academic Press, New York, 1980. P. 335
166. D.J.Pasto. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8164 (1988)
167. D.J.Pasto, R.Krasnansky, C.Zercher. *J. Org. Chem.*, **52**, 3062 (1987)
168. W.J.Hehre, L.Radom P.von R.Schleyer, J.A.Pople. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley-Interscience, New York, 1986
169. M.J.S.Dewar, M.A.Fox, D.J.Nelson. *J. Organomet. Chem.*, **185**, 157 (1980)
170. M.Lehd, F.Jensen. *J. Org. Chem.*, **56**, 884 (1991)
171. J.D.Goddard. *Can. J. Chem.*, **60**, 1250 (1982)
172. B.S.Jursic, J.W.Timberlake, P.S.Engel. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 6473 (1996)
173. Y.-D.Wu, C.-L.Wong, K.W.K.Chan, G.-Z.Ji, X.-K.Jiang. *J. Org. Chem.*, **61**, 746 (1996)
174. W.J.Hehre, R.Ditchfield, L.Radom, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4796 (1970)
175. A.E.Dorigo, Y.Li, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6942 (1989)
176. F.G.Bordwell, X.-M.Zhang, M.S.Alnajjar. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7623 (1992)
177. D.A.Hrovat, W.T.Borden. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10460 (1994)
178. C.Hansch, A.Leo. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*. Wiley, New York, 1979
179. O.Exner. *Advances in Linear Free Energy Relationships*. (Eds N.B.Chapman, J.Shorter). Plenum, London, 1971. P. 1
180. A.Cammarata, S.J.Yau. *J. Polym. Sci., A1*, **8**, 1303 (1970)
181. L.Sylvander, L.Stella, H.-G.Korth, R.Sustmann. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 749 (1985)
182. M.C.Flowers, H.M.Frey. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **257**, 122 (1960)
183. M.Arai, R.J.Crawford. *Can. J. Chem.*, **50**, 2158 (1972)
184. W.Kirmse, M.Zeppenfeldt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 124 (1977)
185. M.J.S.Dewar. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3353 (1952)
186. A.T.Balaban. *Rev. Roum. Chim.*, **16**, 725 (1971)
187. A.T.Balaban, M.T.Caprio, N.Negoita, B.Baică. *Tetrahedron*, **33**, 2249 (1977)
188. R.W.Baldock, P.Hudson, A.R.Katritzky, F.Soti. *Heterocycles*, **1**, 67 (1973)
189. R.W.Baldock, P.Hudson, A.R.Katritzky, F.Soti. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1422 (1974)
190. A.R.Katritzky, F.Soti. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1427 (1974)
191. L.Stella, Z.Janousek, R.Merenyi, H.G.Viehe. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 691 (1978)
192. H.G.Viehe, R.Merenyi, L.Stella, Z.Janousek. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 917 (1979)
193. S.Mignani, M.Beaujean, Z.Janousek, R.Merenyi, H.G.Viehe. *Tetrahedron*, **37** (Suppl. 1), 111 (1981)

194. S.Mignani, R.Merenyi, Z.Janousek, H.G.Viehe. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 991 (1984)
195. S.Mignani, Z.Janousek, R.Merenyi, H.G.Viehe. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1267 (1985)
196. S.Mignani, R.Merenyi, Z.Janousek, H.G.Viehe. *Tetrahedron*, **41**, 769 (1985)
197. S.Mignani, Z.Janousek, R.Merenyi, H.G.Viehe, J.Riga, J.Verbist. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1571 (1984)
198. F.Lahousse, R.Merenyi, J.R.Desmurs, H.Allaime, A.Borghese, H.G.Viehe. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3823 (1984)
199. C.De Cock, S.Piettre, F.Lahousse, Z.Janousek, R.Merenyi, H.G.Viehe. *Tetrahedron*, **41**, 4183 (1985)
200. K.D.Gundermann, E.Rohrl. *Liebigs Ann. Chem.*, 1661 (1974)
201. R.M.Moriarty, C.R.Romain, I.L.Karle, J.Karle. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3251 (1965)
202. H.K.Hall Jr. *Angew. Chem.*, **95**, 448 (1983)
203. S.-U.Park, S.-K.Chung, M.Newcomb. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 240 (1986)
204. H.Singh, J.M.Tedder. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1095 (1980)
205. X.Creary, Z.Jiang, M.Butchko, K.McLean. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 579 (1996)
206. A.De Mesmaeker, L.Vertommen, R.Merenyi, H.G.Viehe. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 69 (1982)
207. R.Merenyi, A.De Mesmaeker, H.G.Viehe. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2765 (1983)
208. M.van Hoecke, A.Borghese, J.Penelle, R.Merenyi, H.G.Viehe. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4569 (1986)
209. R.Merenyi, V.Daffe, J.Klein, W.Masamba, H.G.Viehe. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **91**, 456 (1982)
210. H.-G.Korth, P.Lommès, W.Sicking, R.Sustmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 663 (1984)
211. I.MacInnes, J.C.Walton, D.C.Nonhebel. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 712 (1985)
212. H.G.Viehe, Z.Janousek, R.Merenyi, L.Stella. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 148 (1985)
213. M.Klessinger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 908 (1980)
214. G.Leroy, D.Peeters. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **85**, 133 (1981)
215. A.R.Katritzky, M.C.Zerner, M.M.Karleson. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7213 (1986)
216. H.-G.Korth, P.Lommès, W.Sicking, R.Sustmann. *Chem. Ber.*, **188**, 4627 (1985)
217. H.-G.Korth, R.Sustmann, R.Merenyi, H.G.Viehe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 67 (1983)
218. M.Zamkane, J.H.Kaiser, H.Birkhofer, H.-D.Beckhaus, C.Rüchardt. *Chem. Ber.*, **116**, 3216 (1983)
219. H.Birkhofer, J.Hädrich, H.-D.Beckhaus, C.Rüchardt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 573 (1987)
220. A.Cherkasov, M.Jonsson, V.I.Galkin. *J. Mol. Graph. Model.*, **17**, 28 (1999)
221. *MATLAB The Language of Technical Computing. 5.2.0.3084*. The MathWorks Inc., 1998
222. A.R.Cherkasov, V.I.Galkin, R.A.Cherkasov. *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 437 (1998)
223. А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Е.М.Зуева, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **66**, 877 (1996)
224. В.И.Галкин, А.Р.Черкасов, Р.Д.Саяхов, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **65**, 458 (1995)
225. А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Е.М.Зуева, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **66**, 411 (1996)
226. А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Е.М.Зуева, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **67**, 92 (1997)
227. А.Р.Черкасов, В.И.Галкин, Р.А.Черкасов. *Журн. орг. химии*, **35**, 163 (1999)
228. A.R.Cherkasov, V.I.Galkin, R.A.Cherkasov. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **489**, 43 (1999)
229. A.R.Cherkasov, V.I.Galkin, R.A.Cherkasov. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **497**, 115 (2000)
230. V.I.Galkin, A.R.Cherkasov, R.A.Cherkasov. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **144–146**, 329 (1999)
231. A.R.Cherkasov, V.I.Galkin, R.A.Cherkasov. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **144–146**, 775 (1999)
232. I.A.Koppel, U.H.Molder, R.I.Pikver. *Org. React.*, **18**, 380 (1981)
233. A.Cherkasov, M.Jonsson. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **38**, 1151 (1998)
234. A.Cherkasov, M.Jonsson. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **39**, 1057 (1999)
235. *NIST Standard Reference Database. No. 69*. November 1998 Release
236. R.W.Taft Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4538 (1953)
237. D.Griller, K.U.Ingold. *Acc. Chem. Res.*, **9**, 13 (1976)
238. A.Cherkasov, M.Jonsson. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **40**, 1222 (2000)

CORRELATION ANALYSIS IN THE CHEMISTRY OF FREE RADICALS

A.R.Cherkasov, M.Jonsson, V.I.Galkin, R.A.Cherkasov

Department of Chemistry, Kazan State University

18, Ul. Kremlevskaya, 420008 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)231–5416

Department of Chemistry, Royal Institute of Technology

56, Teknikringen, S-100 44 Stockholm, Sweden, Fax +46(8)790–8772

Published data available by now on the use of correlation analysis in the free-radical chemistry are discussed systematically. The scales of «radical» σ -constants of substituents proposed previously are analysed. It is shown that none of them is suitable as a general scale because almost in all cases, it is impossible to separate correctly the proper radical and polar contributions to the overall effect of substituents. A new approach to the quantitative estimation of the relationship between the structure and reactivity of molecules in free-radical processes is proposed and called r^{-2} -analysis.

Bibliography — 238 references.

Received 2nd February 2000