

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1968 г.

ТОМ XXXVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.563.1

ОКИСЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

Л. М. Стригун, Л. С. Вартанян и Н. М. Эмануэль

В работе рассмотрено гомолитическое окисление пространственно-затрудненных фенолов. Обсуждены возможные критерии реакционной способности фенольных соединений; свойства феноксильных радикалов — первичных продуктов окисления — связанным кислородом в неполярных средах; кинетические закономерности превращения феноксильных радикалов в присутствии и в отсутствие окислителей. Особое внимание удалено окислению пространственно-затрудненных фенолов в полярных средах молекулярным кислородом, которое обнаруживает ряд характерных особенностей. Библиография — 84 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

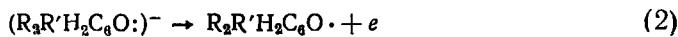
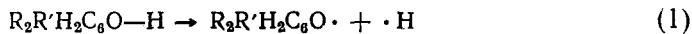
I. Введение	969
II. Критерии реакционной способности фенольных соединений	970
III. Свойства феноксильных радикалов — первичных продуктов окисления фенолов	974
IV. Основные реакции феноксильных радикалов: рекомбинация, изомеризация, диспропорционирование и реакция с кислородом	978
V. Окисление пространственно-затрудненных фенолов в полярных средах молекулярным кислородом	988

I. ВВЕДЕНИЕ

Последние годы характеризуются исключительно интенсивным развитием химии пространственно-затрудненных фенолов. В значительной степени это обусловлено требованиями практики, которая использует эти фенолы для подавления нежелательных свободно-радикальных (цепных) процессов.

Различные пространственно-затрудненные фенолы широко используются в качестве эффективных антиокислителей для стабилизации полимеров, для торможения процессов окисления пищевых жиров и т. п.^{1, 2}.

Большой интерес к химии фенолов проявляется с точки зрения их роли в биохимических процессах³. В связи с этим особое значение приобретает изучение механизма процессов окисления пространственно-затрудненных фенолов. В настоящем обзоре рассматривается гомолитическое окисление пространственно-затрудненных фенолов. Под действием гомолитических окислителей протекают реакции типа (1) и (2):



К первому типу реакций относятся реакции фенолов с перекисными радикалами^{4, 5}, дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ)^{6, 8}, три-трит.-бутилфеноксилом^{9, 10}. Одноэлектронные переносы типа (2) протекают под действием таких окислителей как феррицианид калия^{11–14}, перманганат калия¹⁵, сульфат церия¹⁶ и молекулярный кислород в щелочных средах^{16, 17}. Продуктами реакций (1) и (2) являются феноксильные радикалы. Большая часть работ по окислению пространственно-затрудненных фенолов посвящена идентификации феноксильных радикалов, изучению их свойств, реакциям с окислителями, идентификации конечных продуктов окисления. Работы же, касающиеся кинетических закономерностей поведения феноксильных радикалов, сравнительно немногочисленны. При рассмотрении имеющихся данных по окислению пространственно-затрудненных фенолов особое внимание будет уделено кинетическим закономерностям и механизму процесса окисления.

II. КРИТЕРИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Легкость гомолитического разрыва О—Н-связи фенола определяется энергией диссоциации этой связи. Определение точных значений энергий диссоциации связей проведено в основном для простых органических молекул¹⁸. Лишь совсем недавно получены значения энергий связи для нескольких пространственно-затрудненных фенолов¹⁹. В первом приближении энергию диссоциации PhO—Н-связи ($D_{O...H}$) можно рассматривать как энергию высшей заполненной молекулярной орбиты ($E_{взмо}$)^{20–22}. Следовательно, изменение общей π -электронной плотности у кислородного атома (q_0) при переходе от одного фенола к другому, отличающемуся заместителем, обусловливает различия в энергиях диссоциации О—Н-связи для этих фенолов²³, а следовательно, и различную способность фенолов к окислению. Влияние замещающих групп оказывается наиболее сильно, когда заместитель и OH-группа находятся в одной системе сопряжения, т. е. в орто- или пара-положениях друг к другу^{24, 25}. Влияние заместителя в мета-положении обусловлено только индукционным эффектом, так как эффект сопряжения мета-заместителя равен нулю. Поскольку индукционный эффект быстро убывает с расстоянием²⁶, то при исследовании относительной реакционной способности пространственно-затрудненных фенолов заметные различия в реакционной способности можно ожидать у фенолов, отличающихся заместителем в пара-положении.

Электронодонорные заместители в пара-положении повышают общую π -электронную плотность у кислородного атома²², в то время как электроноакцепторные заместители, наоборот, понижают ее. Для характеристики способности фенола участвовать в реакции, протекающей с разрывом О—Н-связи, в качестве индексов реакционной способности могут быть использованы величины q_0 и $E_{взмо}$. Квантово-механическое исследование активности фенольных соединений в качестве ингибиторов процессов окисления привело к установлению хорошей корреляции ингибирующей активности фенольных соединений с q_0 и $E_{взмо}$.

Ранее был установлен эмпирический факт, который заключается в том, что активность фенолов как ингибиторов окисления пропорциональна величинам их окислительно-восстановительных потенциалов (v_0)^{26, 27}. Для некоторых стабильных фенол-феноксильных систем v_0 может быть определено непосредственно^{27, 29}; большинство же таких систем не устойчиво в условиях, необходимых для определения потенциала. Физер³⁰ предложил метод определения v_0 нестабильных окислительно-восстановительных систем, заклю-

чающийся в определении потенциала некоторой стабильной окислительно-восстановительной системы в присутствии нестабильной системы. В таких случаях определяют минимальный потенциал, при котором скорость реакции переноса электрона от фенола к оксиданту сравнения достигает предельно малой величины. Потенциал называется «критическим потенциалом», v_c . Для монофенолов $v_c = v_0 - 0,136$ V, т. е. критические потенциалы рассматриваемых систем действительно характеризуют их окислительно-восстановительные потенциалы.

Расчеты показывают наличие линейной зависимости между опытным критерием окисляемости фенолов v_c и расчетными индексами реакционной способности, q_0 ²⁰ и $E_{\text{ВЗМО}}$ ²¹. Хаш²⁰ показал, что $v_c = 3,0 (q_0 - 1) - 0,55$ V. Высшая заполненная молекулярная орбита фенолят-иона является несвязывающей молекулярной орбитой (НСМО), энергия которой может быть рассчитана по формуле

$$E_{\text{ВЗМО}} = \alpha + (c_{nx})^2 k_x \beta \quad (3)$$

где α и β — кулоновский интеграл углеродного атома и резонансный интеграл C=C-двойной связи, соответственно; c_{nx} — коэффициент НСМО кислородного атома, k_x — кулоновский параметр кислородного атома. В работе²¹ по методу НСМО рассчитан $(c_{nx})^2$ для двухсот фенолов. Сопоставление известных v_c и $(c_{nx})^2$ дало возможность выявить линейную зависимость между v_c и $(c_{nx})^2$ (рис. 1). Эта зависимость описывается уравнением:

$$v_c = 2,807 (c_{nx})^2 - 0,459 \quad (4)$$

Так как β является отрицательной величиной, а k_x — положительной, то из сопоставления уравнений (3) и (4) видно, что НСМО становится более стабильной, когда $(c_{nx})^2$ повышается, и чем менее стабильна НСМО, тем более легко окисляется фенол. Способность фенола к окислению, таким образом, может быть оценена по величине $(c_{nx})^2$, линейно связанной с v_c . Используя эту зависимость, авторы рассчитали $v_c \sim 180$ фенолов.

Кроме того, было показано, что для фенолов $D_{O...H} = v_c + 57$ ккал/моль, что позволило оценить энергию разрыва O—H-связей для некоторых фенолов²⁰.

Другой физико-химической величиной, в определении которой важную роль играют энергии диссоциации связей, разываемых и образующихся в молекулах реагирующих веществ и конечных продуктов, является энергия активации E_A . Однако, особенно в растворах, не существует точной корреляции E_A с энергиями диссоциации связей, так как для реакций в растворах существенны эффекты электростатического взаимодействия между ионами или диполями, эффекты, вызванные изменениями в сольватации в ходе реакции³¹. Поэтому величины E_A не могут быть использованы для оценки относительной реакционной способности. Определение величины E_A важно для изучения механизма процесса (например, при установлении лимитирующей стадии или изменений в направлении сложного процесса).

Одной из важных физико-химических характеристик фенолов, зависящих от общей π -электронной плотности у кислородного атома, является характеристическая частота колебаний свободного гидроксила, ν_{OH} , которая может рассматриваться как мера полярности O—H-связи³². Общая π -электронная плотность, повышенная, например, введением в парарасположение электронодонорных заместителей, понижает электроотрицательность кислородного атома и делает кулоновский интеграл σ -орбиталей кислорода более положительным. Это изменение в кулоновском интеграле вызывает затем изменение в σ -электронной структуре фенола, особенно O—H-связи²², уменьшая ее полярность³³. Электроноакцептор-

ные заместители увеличивают полярность О—Н-связи. Частота колебания ν_{OH} уменьшается с увеличением полярности связи. Однако, как показали эксперименты^{5, 34, 35}, значения частот для фенолов, содержащих трет.-алкильные группы в орто-положении, слишком велики, чтобы можно было объяснить их только электронодонорными свойствами этих групп. Так, для орто-замещенных фенолов средняя ν_{OH} равна $3610 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, для орто-дизамещенных фенолов, не содержащих двух трет.-алкильных групп $3620 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, для фенолов, содержащих две трет.-алкильные группы $3642 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ ³⁵. Столь значительное влияние трет.-алкильных групп в

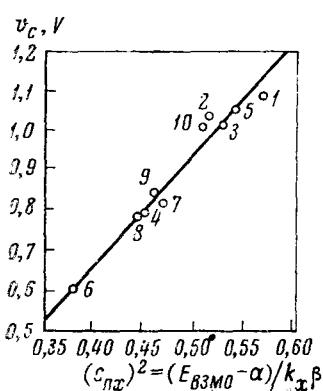


Рис. 1

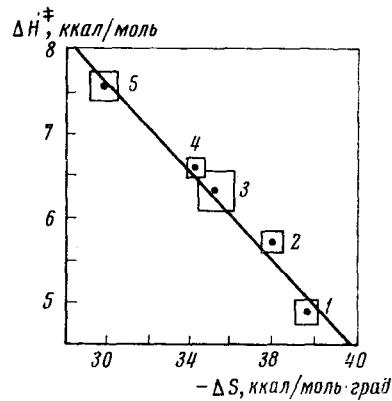


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость критических окислительно-восстановительных потенциалов фенольных соединений от энергии ВЗМО

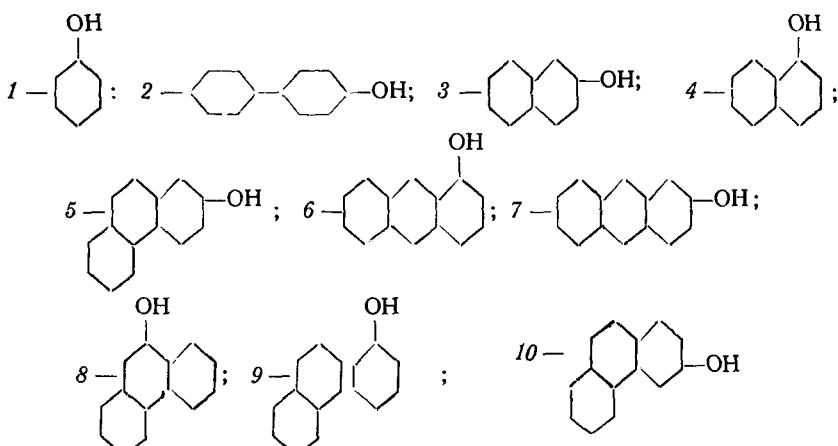
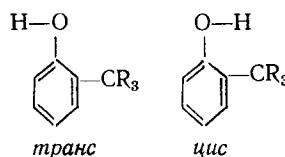


Рис. 2. Изокинетическая зависимость параметров активации. 1 — цицлогексан, 2 — бензол, 3 — хлорбензол, 4 — анизол, 5 — бензонитрил

ортого-положении на ν_{OH} обусловлено двумя эффектами этих групп на полярность О—Н-связи: во-первых, электронодонорным действием, во-вторых, пространственным взаимодействием трет.-алкильных групп с гидроксилом, причем О—Н-связь копланарна с бензольным кольцом или близка к копланарной^{34, 35}. Изучение ИК спектров *o*-алкил-, *o*-трет.-алкил- и *o*-ди-*трет*.-алкилфенолов, проведенное Ингольдом^{34, 35}, указывает на стерическое взаимодействие с гидроксилом и других *o*-алкильных

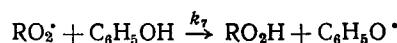
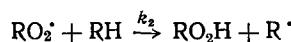
групп, которое, однако, ограничивается тем случаем, когда OH-группа ориентирована по направлению к орто-заместителю.

Согласно^{35, 36}, *o*-трет.-алкил- и *o*-алкилфенолы существуют в виде двух изомерных форм, соответствующих *цис*- и *транс*-ориентации гидроксила по отношению к орто-заместителю. В ИК спектре *o*-трет.-алкилфенолов обнаружены две полосы: более интенсивная полоса при меньшей частоте соответствует *транс*-изомеру, менее интенсивная полоса при большей частоте — *цис*-изомеру. Свойства этих изомеров различны. Так, с изменением полярности растворителя *транс*-изомер ведет себя подобно фенолу (с увеличением полярности среды $\nu_{\text{ОН}}$ значительно уменьшается), тогда как *цис*-изомер — подобно соответствующему 2,6-ди-трет.-алкилфенолу, который обнаруживает стерическое препятствие влиянию растворителя^{36, 37}.



Анализ полуширины полосы $\Delta\nu_{\text{t}}$, *o*-алкилфенолов указывает на наличие двух неразрешенных полос в ИК-спектре этих фенолов. Доля *цис*-изомера определяется объемом заместителя в орто-положении, а также заместителями в положении 5 и 6. В *цис*-изомере осуществляется стерическая repульсия между фенольным водородом и орто-алкильным заместителем, приводящая к повышению частоты; в 2,6-ди-трет.-алкилфенолах возможно взаимодействие гидроксила со второй *трет*.-алкильной группой, выражющееся в притяжении неподеленных электронных пар кислорода, что будет приводить к сдвигу полосы поглощения в сторону более длинных волн. Подробно эти вопросы рассмотрены в работах^{35, 36}.

Попытки применить $\nu_{\text{ОН}}$ в качестве критерия реакционной способности были предприняты в работах по изучению ингибирующей активности фенольных соединений. В основе этого критерия лежит тот факт, что чем более полярна O—H-связь, тем больше сдвигнута полоса O—H-связи в спектре в сторону меньших частот и тем большая энергия необходима для гомолитического разрыва ее, и наоборот. Исходя из этого, следовало ожидать, что по положению полосы колебания свободного гидроксила можно будет судить об ингибирующей активности того или иного фенола. Действительно, сопоставление антиокислительной активности с полярностью O—H-связи показало, что для монозамещенных фенолов, отличающихся заместителем в пара-положении, активность фенола, выраженная через отношение констант скоростей реакций:



k_1/k_2 растет с ростом $\nu_{\text{ОН}}^2$. В работе⁵ установлена строгая линейная зависимость k_1/k_2 от $\nu_{\text{ОН}}$ для фенолов, имеющих заместители в орто-положении, имеется относительная закономерность изменения k_1/k_2 с $\nu_{\text{ОН}}$. Однако в случае ди- и тризамещенных фенолов с различной степенью пространственной затрудненности наблюдается обратная закономерность. Эффективность ингибирующего действия фенолов уменьшается с увеличением $\nu_{\text{ОН}}$ (рис. 2). Однако для одинаково пространственно-затрудненных фенолов опять возможна линейная зависимость k_1/k_2 от $\nu_{\text{ОН}}$ ^{5, 35}. Таким образом, использование $\nu_{\text{ОН}}$ для оценки относительной реакционной способности возможно только внутри

ряда фенолов близкого пространственного строения. Это согласуется с результатами, полученными при сопоставлении ингибирующей активности фенолов с энергией ВЗМО⁵: корреляционные кривые двух групп фенолов — *o*-*трет.*-алкилфенолов и фенолов, не имеющих *трет.*-алкильных групп в орто-положении, имеют разный наклон.

Однако внутри ряда фенолов с одинаковым пространственным затруднением изменения в частоте невелики. Так, для ряда пара-замещенных фенолов различие в частоте между крайними членами, *p*-NO₂ ($\sigma = +0,78$) и *p*-OH ($\sigma = -0,46$) составляет 23 см^{-1} при разрешении 2–3 см^{-1} ⁵; для 2,6-ди-*трет.*-бутилфенола введение алкильного заместителя в параположение увеличивает ингибирующую активность более чем в 2 раза,

ТАБЛИЦА 1

Реакции 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-R-фенолов с пероксирадикалами

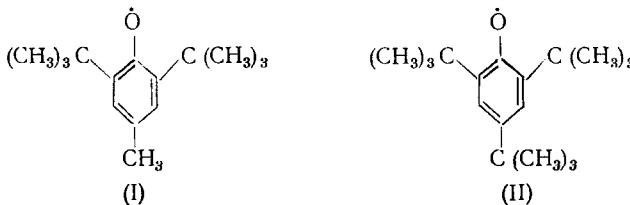
R	$k_1 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (стерилизированный) ³⁹	b_1/k_2 (тетрагидропироксирадикал) ⁴⁰	ν_{OH} , см^{-1} ³⁸	ν_{OH} , см^{-1} ³⁹	σ^{24}
H	$2,35 \cdot 10^3$	967	3640	3648	0
CH ₃	$7,95 \cdot 10^3$	1990	3643	3651	-0,17
<i>трет.</i> -C ₄ H ₉	$7,3 \cdot 10^3$	1430	3642	3650	-0,20
OCH ₃	$31,2 \cdot 10^3$		3652	3652	-0,27

тогда как изменение в частоте составляет 2–3 см^{-1} (табл. 1). Все это ограничивает использование ν_{OH} в качестве индекса реакционной способности.

III. СВОЙСТВА ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ—ПЕРВИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ

Феноксильные радикалы достаточно стабильны. Время их жизни зависит от строения радикала, полярности среды и наличия в системе окислителя. В полярных средах время жизни пространственно-затрудненных феноксильных радикалов измеряется долями секунды³⁹, поэтому полученные с помощью обычной стационарной методики спектры ЭПР радикалов, возникающих при окислении фенолов в полярных средах, являются спектрами вторичных радикалов^{18, 40, 41}. В неполярных же растворителях время жизни первичных феноксильных радикалов измеряется минутами и даже часами⁴². При наличии окислителя первичные феноксильные радикалы превращаются в более устойчивые вторичные радикалы⁴³. Если, например, после получения радикала (окислитель PbO₂ в органическом растворителе) отделить избыток PbO₂ и отогнать растворитель, то радикал устойчив в течение нескольких месяцев⁴³. Устойчивость пространственно-затрудненных фенолов определяется стерическим затруднением и делокализацией неспаренного электрона по бензольному кольцу. Делокализация неспаренного электрона отражается в ИК спектрах фенолов. В ИК спектрах исчезает полоса колебаний O—H-связей 2,7 $\mu\text{м}$ и появляется двойная полоса в области 6,0–6,4 $\mu\text{м}$, близкая к частоте колебаний двойной связи C=O, сопряженной с двойной C=C-связью^{44, 45}. Подтверждение делокализации неспаренного электрона дает анализ спектров ЭПР феноксильных радикалов. Спектр ЭПР свободного электрона должен иметь $g=2,0013$ и состоять из единственной резонансной линии. Спектр ЭПР феноксильных радикалов имеет сверхтонкую структуру (СТС), отражающую распределение неспаренного электрона по π-электронной системе феноксила. Так, например, спектр 2,6-ди-*трет.*-

бутил-4-метилфеноксила (I) состоит из четырех триплетов с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 1, в триплете соотношение интенсивностей 1 : 2 : 1; спектр 2,4,6-три-*трит.*-бутилфеноксила (II) — триплет с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1^{42, 44}.



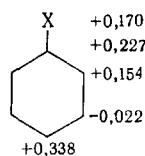
Появление четырех линий в спектре (I) обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с тремя эквивалентными протонами CH_3 -группы, расщепление каждой линии на три — взаимодействием с двумя эквивалентными протонами в мета-положении кольца. Взаимодействие неспаренного электрона с β -протонами мало, поскольку эффект гиперконъюгационного перекрывания орбит резко убывает с расстоянием, поэтому обычно спектр (II) представляет триплет, обусловленный взаимодействием с мета-протонами кольца. Степень взаимодействия неспаренного электрона с ядром характеризуется константой сверхтонкого расщепления, a_{H} , которая может быть рассчитана из спектра ЭПР. Наблюданное расщепление пропорционально спиновой плотности ρ^{π} при соответствующем углеродном атоме. По уравнению Мак Коннела $a_{\text{H}} = Q\rho^{\pi}_{\text{C}}$. Принимая $Q_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ и $Q_{\text{C}_6\text{H}_5}^{\text{H}}$, равными 23,7 и 27,2 э соответственно, Стоун и Уотерс³⁹ рассчитали из спектров ЭПР феноксидов распределение электронной плотности по кольцу.

Данные табл. 2 находятся в хорошем согласии с абсолютным значением ρ для незамещенного феноксила, приведенными в работе⁴⁴: $\rho_o=0,29$, $\rho_m=0,08$, $\rho_p=0,45$. Спиновые плотности, вычисленные для теоретической модели этих

ТАБЛИЦА 2
Спиновая плотность феноксильных радикалов³⁹

Радикал из:	ρ_o	ρ_m	ρ_p	$\rho_p+2(\rho_o+\rho_m)$
Фенола	0,28	-0,075	0,42	0,83
<i>p</i> -крезола	0,25	-0,06	0,44	0,82
2,6-диметилфенола	0,24	-0,07	0,40	0,74
2,4,6-три- <i>трит.</i> фенола	0,22	-0,06	0,44	0,76

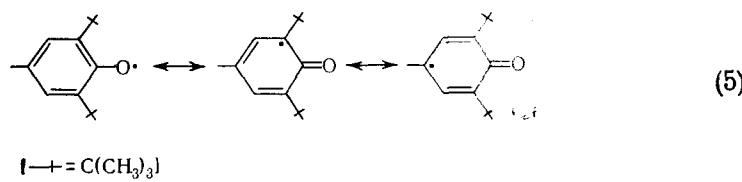
радикалов, существенно отличаются от приведенных выше. Самая простая модель⁴⁶ представляет радикал как катион бензоила, в котором только 5 электронов ассоциированы с кольцом, тогда константы расщепления a_{H_o} и a_{H_m} идентичны. Более сложная модель⁴⁷ дает для феноксила $\rho_o=0,32$, $\rho_m=0,21$, $\rho_p=0,28$. Из полуэмпирических расчетов⁴⁸ при учете дипольного характера C—O-связи получено следующее распределение спиновой плотности для три-*трит.*-бутилфеноксила:



Отрицательная спиновая плотность в мета-положении означает, что направление спина неспаренного электрона у мета-атома углерода противоположно направлению спина радикала в целом^{48, 49}. Возможно, что плотность при C_1 тоже отрицательна, в работе⁴⁸ предполагается, что ее значение подобно значению плотности при C_3 и C_5 .

Несмотря на некоторые различия экспериментальных данных, можно утверждать, что основная часть неспаренного электрона ассоциируется с углеродными атомами C_2 и C_6 , 20—25% ассоциируется с атомом кислорода и C_1 ^{6, 39, 44, 50}.

Таким образом, ЭПР спектроскопия феноксильных радикалов доказывает существование нескольких реакционных центров, что может быть представлено тремя мезомерными структурами, находящимися в равновесии¹⁸.



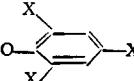
Активность реакционных центров определяется величиной электронной плотности у соответствующего углеродного или кислородного атомов. Это позволяет предвидеть возможное направление окислительных превращений фенолов, предсказать характер и соотношение продуктов.

Введение заместителей в фенильное кольцо вызывает перераспределение электронной плотности, проявляющееся в изменении констант расщепления. Алкильные заместители уменьшают константы расщепления в орто- и пара-положениях, аллоксильные — понижают константы расщепления в орто-положении, много больше, чем алкильные, и константы расщепления — на мета-протонах кольца³⁹. Вероятно, значительная часть неспаренного электрона таких радикалов ассоциируется с двумя кислородами. В табл. 3 приведены константы расщепления в пространственно-затрудненных феноксилах⁴⁴. Константа расщепления на мета-протонах мало зависит от алкильного заместителя в пара-положении, тогда как сильная зависимость константы расщепления пара-заместителя от его строения обнаруживается на α -протонах. Замена метильной группы на трет.-бутильную приводит к уменьшению константы более чем в 2 раза⁴⁴. Для пара- и орто-алкилзаместителей в незатрудненных феноксилах константы расщепления на α -протонах уменьшаются в последовательности: $CH_3 > C_2H_5 > n-C_3H_7 \approx C_6H_5CH_2 > i-C_3H_7 > \text{втор.}-C_4H_9$ ³⁷. Такую зависимость нельзя объяснить только изменением спиновой плотности ρ^π ; она связана, вероятно, также с изменением в значениях констант Q_{C-H}^H алк. Для α -СН-групп значение Q_{C-H} зависит от ориентации С—Н-связи по отношению к оси электронной симметрии, следовательно, от средних конформаций CH_2R или CHR_2 относительно бензольного кольца^{39, 44}: α -СН-группы, копланарные СН-группам кольца, дают больший вклад, чем СН-группы, расположенные под большим углом к кольцу.

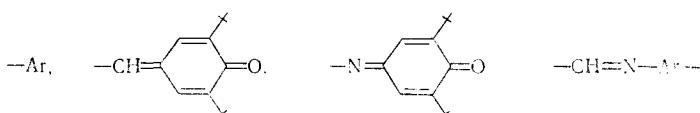
Обстоятельное рассмотрение влияния пара-заместителя на константы расщепления пространственно-затрудненных феноксилов приведено в работе⁴⁴. Влияние заместителя объясняется двумя эффектами: индуктивным и резонансным. Индуктивный эффект приводит к перераспределению зарядов, которое может привести к изменению спиновой плотности. Резо-

ТАБЛИЦА 3

Константы расщепления в феноксилах, ϑ ⁴⁴

	ϑ_H (мета)	ϑ_H (пара)	Другие ядра
X=—CH ₃	1,8	10,6	
—CH ₂ CH ₃	1,8	8,7	
—CH(CH ₃) ₂	1,8	4,6	
—CH ₂ C ₆ H ₅	1,8	—	0,37 (H в CH ₃)
—CH ₂ (C ₆ H ₅) ₂	1,6	8,7	
—CH(C ₆ H ₅) ₂	1,8	8,3	
—CH(CH ₃)C ₆ H ₅	1,8	6,6	
—CH ₂ OH	2,0	12,3	
—CH ₂ OCH ₃	1,8	11,6	
—CH ₂ N(CH ₃) ₂	1,9	10,4	1,9(N)
—CH ₂ NH ₂	1,8	11,0	1,8(N)
—NH ₂	0,5	2,3	3,7(N)
	2,5	—	
	2,2	—	
	1,9	—	
	2,2	0,6	
—OCH ₃	1,0	1,6	
—OCH ₂ CH ₃	1,0	1,6	
—OCH(CH ₃) ₂	1,0	1,0	
—OC(CH ₃) ₃	1,0	—	
	1,8	—	

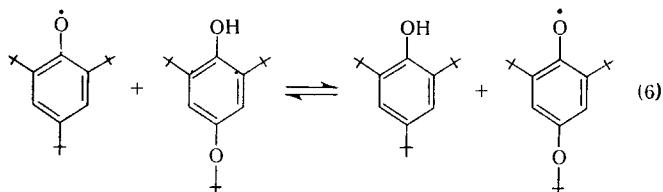
нанский эффект означает включение π -орбит заместителя в общую молекулярную орбиту, приводящее к изменению Q; одновременно возможно перераспределение электронной плотности. Относительно проявления этих эффектов в константах расщепления возможны лишь некоторые предположения (см. ⁴⁴, табл. 15). В отдельных случаях можно говорить о преобладании того или иного эффекта. Так, увеличение стабильности пространственно-затрудненных феноксидов при введении в пара-положение заместителей типа:



следует отнести за счет удлинения цепи резонансного сопряжения, способствующего большей делокализации неспаренного электрона ⁴³.

IV. ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ: РЕКОМБИНАЦИЯ, ИЗОМЕРИЗАЦИЯ, ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ И РЕАКЦИЯ С КИСЛОРОДОМ

Как уже отмечалось, в феноксила имеются три реакционных центра: орто- и пара-атомы углерода и атом кислорода. В реакции рекомбинации пространственно-затрудненных феноксилов участвует только пара-углеродный атом: кислородный и орто-углеродный центры блокированы объемными *тетр.*-бутильными группами. В случае 2,6-ди-*тетр.*-бутил-4-алкилфеноксилов способность к рекомбинации лимитируется объемом пара-заместителя: 2,4,6-три-*тетр.*-бутилфеноксил и 2,6-ди-*тетр.*-бутил-4-трифенилметилфеноксил, например, не дают продуктов рекомбинации⁴⁴. Повышенной устойчивостью в растворе по сравнению с алкильными производными обладают 4-алкокси-2,6-ди-*тетр.*-бутилфеноксины. Прямое сопоставление устойчивости 4-алкил- и 4-алкокси-2,6-ди-*тетр.*-бутилфеноксилов достигается в опытах по изучению равновесия между феноксильными радикалами⁹. Было показано, что добавление небольшого количества 2,6-ди-*тетр.*-бутил-4-бутоксифенола к раствору синего 2,4,6-три-*тетр.*-бутилфеноксила немедленно приводит к появлению красной окраски 2,6-ди-*тетр.*-бутил-4-бутоксифеноксила: при добавлении достаточного количества 2,4,6-три-*тетр.*-бутилфенола можно вернуться к синей окраске.



Спектрофотометрическое изучение этого равновесия (6) позволило оценить константу равновесия. Константа равновесия для 2,6-ди-*тетр.*-бутил-4-бутоксифенола при 25° составляет $51,7 \pm 4,1$ и $\Delta H = -3,4 \pm 0,17$ ккал/моль, для 2,6-ди-*тетр.*-бутил-4-метоксифенола $K = 210$ и $\Delta H = -5$ ккал/моль. Такая разница в константах при переходе от 4-бутокси- к 4-метоксифенолу объясняется тем, что при замене метоксигруппы на бутоксигруппу возрастает полярность OH-связи, поэтому метоксифенол окисляется быстрее. Константа такого равновесия в принципе могла бы быть использована как количественный критерий окисляемости, однако этому препятствуют серьезные методические трудности⁹.

Рекомбинация 4-алкилпроизводных феноксилов была подробно изучена Лендом и Портером⁵¹. При анализе электронных спектров продуктов фотолиза фенолов была обнаружена характерная группа полос (2 или 3) в области 4000 Å; при более длинных волнах наблюдается слабая абсорбция. Наблюдая изменения абсорбции при 4000 Å, авторы изучили кинетические закономерности разложения феноксилов. Полученные данные представлены в табл. 4.

Для всех изученных феноксилов разложение происходит по второму порядку. Тот факт, что константа скорости на порядок меньше константы (расчетной) процесса, контролируемого диффузией, позволяет предположить, что авторы наблюдают димеризацию. Для 4-метокси- и 4-этокси-2,6-ди-*тетр.*-бутилфеноксилов была отмечена интересная особенность. Эти радикалы первоначально исчезают по реакции второго порядка, затем еще при достаточно большой концентрации радикала наблюдается отклонение от второго порядка. По-видимому, имеет место наложение

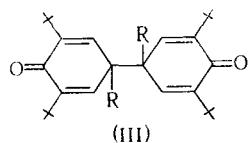
ТАБЛИЦА 4

Константы скорости начального разложения феноксилов по реакции второго порядка при $20 \pm 3^\circ$ ⁵¹

Радикал	Растворитель	$k/\epsilon, см \cdot сек^{-1}$	$k_1, л \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1} = 1800$	$k_{расч.} = \frac{8RT}{3000\eta}, л \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$	K
	H ₂ O	$3 \cdot 10^6$	$5,4 \cdot 10^8$	$6,4 \cdot 10^9$	—
	CCl ₄	$8,2 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^{-7}$
	CCl ₄	$7,4 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^7$	$6,7 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-6}$
	жидкий паффин	$1,1 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^7$	—

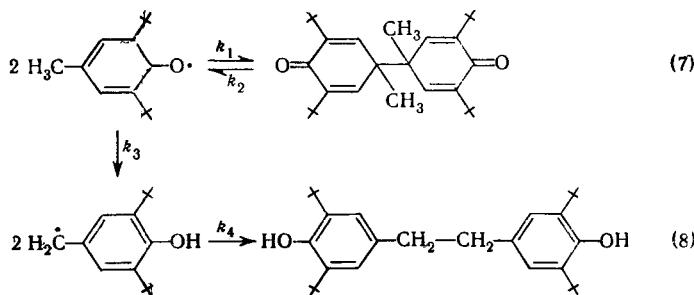
двух процессов, быстрой димеризации (реакция 7) и медленной изомеризации.

Пренебрегая процессом изомеризации на участке кривой, подчиняющимся уравнению второго порядка, можно определить константу димеризации k_1 , равновесия K и диссоциации димера k_2 (конечная концентрация радикалов определялась по интенсивности адсорбции, начальная — экстраполяцией кривой второго порядка к нулевому времени). Сравнение констант k_1 для метил- и этилпроизводных подтверждает образование димера (III)

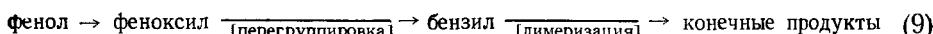


так как при образовании димера другой структуры стерический эффект пара-заместителя не имел бы места. Медленный процесс изомеризации феноксильного радикала в бензильный с константой скорости k_3 завершается последующей быстрой димеризацией. Таким образом, процесс в

целом может быть представлен следующей схемой:



Изомеризация феноксильного радикала в бензильный посвящено много работ. Появление промежуточного бензильного радикала позволяет объяснить образование 3,5,3',5'-тетра-*терт*-бутилстильбен-4,4'-хинона (IV) при окислении 2,5-ди-*терт*-бутил-4-метилфенола (V) перекисью бензоила⁵². Преобладание (75 %-ный выход) стильбенхинона (IV) в продуктах окисления (V) наблюдается и при действии других окислителей^{53, 54}. Кук и сотр.⁵⁵ объяснили возникновение бензильного радикала как результат перегруппировки первичного феноксильного радикала, предложив следующую схему окисления:



В настоящее время эту схему можно считать доказанной. Применение метода ЭПР к изучению окисления показало, что первичный радикал, возникающий при окислении (V), является 2,6-ди-*терт*-бутил-4-метилфеноксиолом (I)⁵⁶. Изучение кинетических закономерностей окисления пространственно-затрудненных фенолов методом ЭПР⁵⁷ обнаружило четкий первый порядок кинетической кривой расходования радикалов из 4-метил- и 4-этил-2,6-ди-*терт*-бутилфенолов, это позволяет предполагать, что лимитирующей стадией окисления указанных фенолов является внутримолекулярная перегруппировка феноксильного радикала в бензильный. Как видно из табл. 5, в полярном растворителе константа скоп-

ТАБЛИЦА 5

Кинетические данные по окислению пространственно-затрудненных фенолов в различных средах⁵⁷

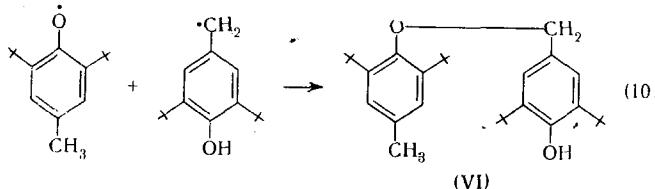
Фенол	Растворитель	k , сек. ⁻¹ ; $t=25^\circ$	β , ккал/моль ⁻¹	k_0 (сек. ⁻¹)
2,6-Ди- <i>терт</i> -бутил-4-метилфенол	бензол метилциклогексан ацетон	$1,33 \cdot 10^{-2}$ $1,23 \cdot 10^{-2}$ $0,35 \cdot 10^{-2}$	11,4	$3,1 \cdot 10^6$
2,6-Ди- <i>терт</i> -бутил-4-этилфенол	бензол	$0,75 \cdot 10^{-2}$		

ности изомеризации заметно падает. Это может быть связано с сольватацией феноксильного радикала. Отмечалось^{58, 59}, что сольватация приводит к делокализации неспаренного электрона по сфере растворителя.

Низкое значение k_0 объясняется тем, что объемистый заместитель при внутримолекулярной перегруппировке препятствует образованию π-комплекса мигрирующей группы с кольцом. Однако в работе⁵⁷ не указан температурный интервал, в котором изучена реакция.

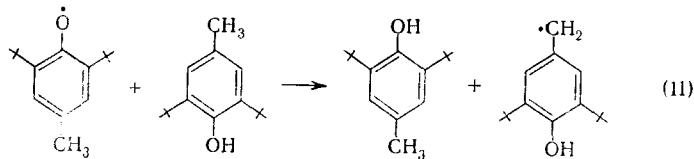
По данным Бродского и сотр.⁶⁰ исчезновение 2,6-ди-*трет*-бутил-4-этилфеноксила происходит по реакции первого порядка только при температурах, близких к комнатной. С повышением температуры первый порядок постепенно сменяется вторым. При комнатной температуре перегруппировка феноксильного радикала в бензильный действительно определяет направление процесса. Прямым доказательством внутримолекулярной перегруппировки является окисление дейтерированного по гидроксильной группе 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола PbO₂ в растворе, не содержащем подвижных протонов⁶¹. В результате окисления образуется продукт, ИК-спектр которого обнаруживает полосу с $\nu_{\text{OH}} = 3647 \text{ см}^{-1}$, в то время как ν_{OD} исходного фенола равно 2692 см^{-1} ⁶². С другой стороны, при окислении ионола, дейтерированного по CH₃-группе, в ИК спектре продукта появляется полоса 2692 см^{-1} . Замена OD на OH и наоборот, возможна только при перегруппировке феноксильного радикала в бензильный. С повышением температуры существенный вклад начинает вносить реакция диспропорционирования.

Исходя из приведенного механизма, в продуктах реакции, казалось, можно было бы ожидать появления продукта перекрестной рекомбинации феноксильного и бензильного радикалов:



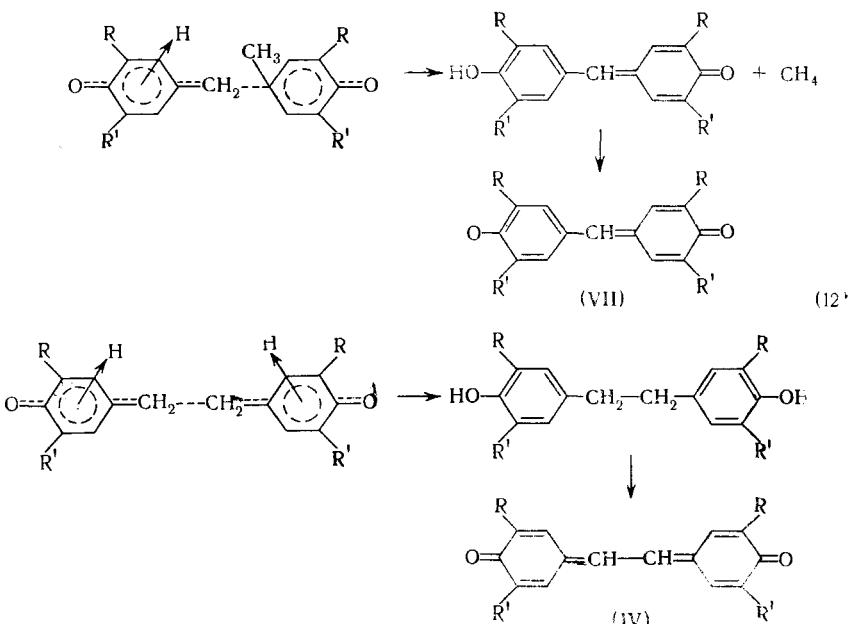
Однако VI не был обнаружен.

Отсутствие продукта перекрестной рекомбинации феноксильного и бензильного радикалов Беннет⁵⁷ объясняет низкой скоростью взаимодействия феноксильных радикалов с другими свободными радикалами⁶³. К этому можно добавить, что для пространственно-затрудненных феноксильных радикалов вообще не характерна реакция по кислороду, за исключением реакции переноса протона (реакция с углеводородами^{64, 65}, с собственной молекулой⁶⁶, с оксимами и гидроперекисями⁶⁷). В реакции феноксила с радикалом присоединение происходит, как правило, в орто- или пара-положение. Бензильный радикал можно рассматривать как разновидность алкильных радикалов, для которых известно, что присоединение их к феноксили (в ингибировании полимеризации стирола, например) происходит по общему правилу и только частично идет присоединение по кислороду с образованием эфира^{44, 45}. По-видимому, отсутствие продукта перекрестной рекомбинации не может являться критерием при рассмотрении механизма окисления, как это предполагали ранее⁴⁰. Маловероятным представляется также появление бензильного радикала по реакции (11)⁴⁰,

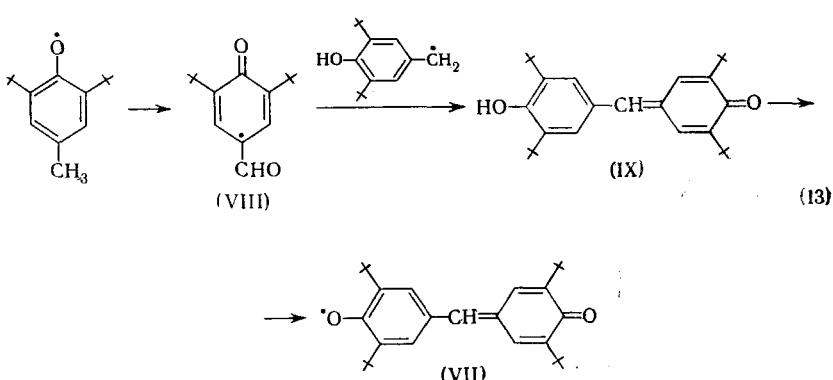


так как близкая по механизму реакция 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила с толуолом протекает с малой скоростью, энергия активации такой реак-

ции 23 ккал/моль и $k_0 = 9,7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ⁶⁵. Прямыми доказательством в этом случае могло бы служить отсутствие зависимости константы скорости реакции от начальной концентрации фенола. Однако в литературе имеются только данные Беннетта⁵⁷, где начальная концентрация изменялась в пределах 5%. Интервал изменения концентрации в данном случае слишком узок, чтобы утверждать независимость полученной константы исчезновения 2,6-ди-*трит*-бутил-4-метилфеноксила от концентрации фенола. Для объяснения появления среди продуктов реакции соединения (VII) в работе⁴⁰ предлагается следующая схема:

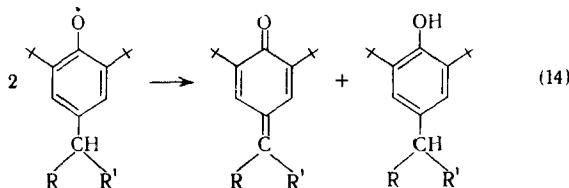


Эта схема действительно объясняет образование VII, найденного в работе⁶⁸, однако с ней трудно согласиться, так как она противоречит четко установленному первому порядку расходования радикалов^{57, 59}. Можно предполагать, что образованию радикала (VII) предшествует окисление феноксильного радикала, например, с образованием VIII. Последующий отрыв пара-заместителя в результате взаимодействия VIII с бензильным радикалом

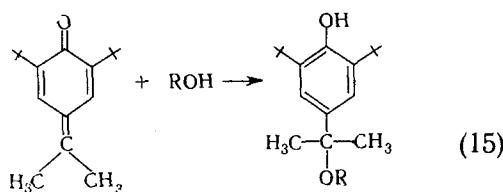


приводит к возникновению фенола (IX), при дальнейшем окислении которого образуется радикал (VII).

Характерной реакцией пространственно-затрудненных феноксилов с пара-заместителем, содержащим третичный α -водородный атом в отсутствие кислорода, является реакция диспропорционирования с образованием соответствующего метиленхинона и исходного фенола^{45, 69}.

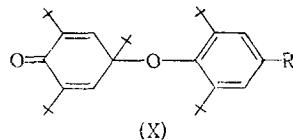


Подробно изучены свойства диметилметиленхинона, восстановление которого алюмогидридом лития приводит к регенерации исходного фенола, восстановление цинком в уксусной кислоте — к димерному продукту: 1,2-бис (3,5-ди-*трит.-бутил-4-оксифенил) — 1,1', 2,2'-тетраметилэтану. В присутствии спирта идет реакция (15), катализируемая кислотами:*

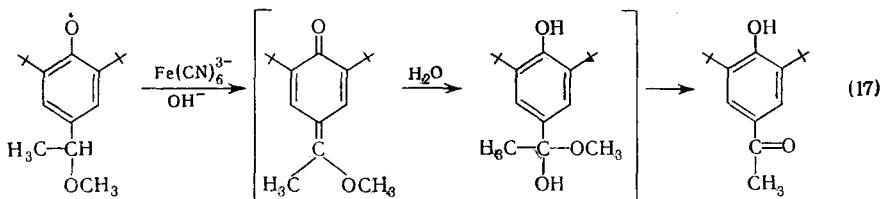
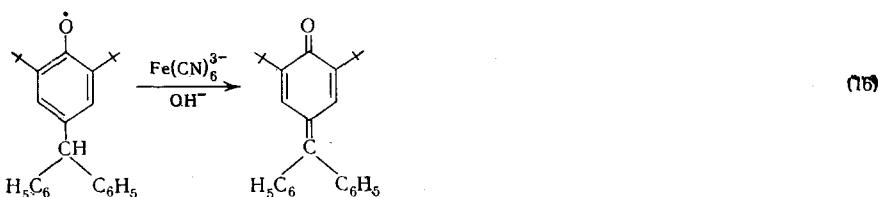


Образующиеся фенолы дают радикалы, близкие по стабильности к 2,4,6-три-*трит.-бутилфеноксилю.*

Характерные особенности обнаруживает реакция диспропорционирования 2,4,6-три-*трит.-бутилфеноксила*⁷⁰. Продуктами такой реакции являются 2,4,6-три-*трит.-бутилфенол* и, по крайней мере, два димерных продукта. Элементарный анализ, УФ и ИК спектры одного из этих димеров предполагают структуру (X).



Интересным является поведение феноксильных радикалов, в пара-положении которых находятся $(C_6H_5)_2CH\cdot$ или $CH(CH_3)OCH_3\cdot$ -группы; окисление исходных фенолов сопровождается диспропорционированием или, при избытке щелочного феррицианида, разложением по реакциям (16) и (17) соответственно.



Кинетические закономерности реакции диспропорционирования были изучены на ряде пространственно-затрудненных феноксилов, отличающихся пара-заместителем⁷¹. За расходом радикала следили по падению плотности при 630 мк (феноксильные радикалы поглощают в видимой области). Анализ кинетической кривой дает второй порядок по радикалу. Сравнительное изучение ряда феноксилов показало, что скорость диспропорционирования уменьшается в ряду заместителей $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > i\text{-C}_3\text{H}_7 >$ циклогексил $>$ втор.- C_4H_9 (что можно было ожидать, учитывая возрастающий объем заместителя в этом ряду). Энергия активации реакции повышается в последовательности $i\text{-C}_3\text{H}_7 < \text{втор.-C}_4\text{H}_9 <$ циклогексил. Из полученных данных были вычислены параметры активации (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

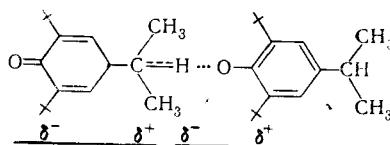
Константы скорости и параметры активации реакции диспропорционирования⁷¹

Радикал	Растворитель	$k, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, 25^\circ$	$E, \text{ккал/моль}$	$\Delta H^\neq, \text{ккал/моль}, 25^\circ$	$\Delta S^\neq, \text{ккал/моль} \cdot \text{град}$
2,6-Ди- <i>трет.</i> -бутил-4-изопропилфеноксил	Бензол	$2,17 \pm 0,01$	$6,23 \pm 0,15$	$5,74 \pm 0,14$	$-37,80 \pm 0,50$
	Циклогексан	$3,82 \pm 0,09$	$5,50 \pm 0,18$	$4,91 \pm 0,16$	$-39,46 \pm 0,59$
	Анизол	$3,20 \pm 0,03$	$7,20 \pm 0,14$	$6,61 \pm 0,13$	$-34,12 \pm 0,46$
	Бензонитрил	$5,64 \pm 0,3$	$8,16 \pm 0,19$	$7,57 \pm 0,19$	$-29,26 \pm 0,63$
	Бромбензол		$7,25 \pm 0,11$	$6,76 \pm 0,10$	
	Хлорбензол	$3,08 \pm 0,08$	$6,94 \pm 0,25$	$6,35 \pm 0,23$	$-35,06 \pm 0,82$
	Четыреххлористый углерод		$5,80 \pm 0,09$	$5,21 \pm 0,08$	
2,6-Ди- <i>трет.</i> -бутил-4-втор.-бутилфеноксил	Бензол	$0,618 \pm 0,015$	$7,04 \pm 0,11$	$6,45 \pm 0,10$	
2,6-Ди- <i>трет.</i> -бутил-4-циклогексилфеноксил	Бензол	$1,28 \pm 0,029$	$7,93 \pm 0,14$	$7,34 \pm 0,13$	
	Циклогексан		$7,45 \pm 0,11$	$6,83 \pm 0,10$	

Как видно из табл. 6, константа скорости диспропорционирования 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-изопропилфеноксила мало изменяется при переходе от одного растворителя к другому. Однако это обусловлено не отсутствием взаимодействия с растворителем, а наличием, как показывает ли-

нейная зависимость ΔH^\neq от ΔS^\neq для различных растворителей (рис. 2), компенсационного эффекта с изокинетической температурой — 9° .

Авторы объясняют этот эффект различной степенью сольватации реакционного и переходного состояний, последнее может быть представлено комплексом «голова — хвост»:



Образование переходного состояния сопровождается десольватацией. При температурах, близких к изокинетической, не может быть обнаружена линейная зависимость константы скорости (a , следовательно, свободной энергии активации) от диэлектрической постоянной растворителя. Для температур, существенно отличных от изокинетической, различие в энергии выравнивания диполей в ориентацию «голова — хвост» в двух средах с различными диэлектрическими постоянными D_1 и D_2 определяется формулой:

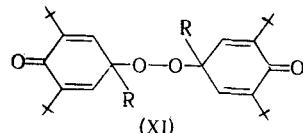
$$\Delta E = \frac{28,9\mu_A\mu_B\Delta D}{D_1 \cdot D_2 \cdot r^3}$$

где μ_A и μ_B — дипольные моменты двух диполей, r — расстояние между ними. Вблизи изокинетической температуры в данном случае обнаружена не вполне строгая (большой разброс) линейная зависимость ΔH^\neq от $\frac{D-1}{D}$, что согласуется с результатами Лефлера и Альдера⁷². Таким образом, полученные данные указывают на важность полярного фактора в радикальных реакциях.

Как уже отмечалось на примере 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенола, в присутствии окислителя спектр первичного радикала изменяется во времени.

В табл. 7 приведены спектры первичных и вторичных феноксильных радикалов, полученных при окислении ряда фенолов PbO_2 в циклогексане в отсутствие кислорода⁴². Для соединений, имеющих α -метиленовую группу, первичный радикал заменяется более стабильным вторичным радикалом, который образуется из первичного в результате окисления пара-заместителя. Спектр такого вторичного радикала представляет тройной спектр с $a_H = 1,2$ э, что позволяет предполагать расщепление на эквивалентных мета-протонах.

Присутствие кислорода приводит, как правило, к образованию перекисей типа:



где R = алкил, алcoxи, C_6H_5 , C_6H_5CO и т. д.^{40, 44, 45, 73}. Изучение свойств хинолидных перекисей показало, что перекись из 2,4,6-три-трет.-бутил-феноксила, например при $100-120^\circ$, разлагается с образованием неустойчивых радикалов^{40, 44}, спектр которых представляет тройной спектр с $a_H = 1,2$ э. Предполагается, что распад перекиси идет по $O-O$ -связи, с образова-

ТАБЛИЦА 7

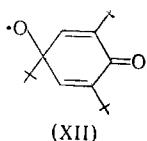
Спектры ЭПР окисляющихся фенолов⁴² (окислитель PbO₂ в циклогексане)

Фенол	Описание спектра	Время наблюдения	Константы расщепления, э					Радикал
			<i>o</i> -метиленовая группа	<i>m</i> -метиленовая группа	<i>p</i> -метиленовая группа	Н-кольца	Другие	
	а) квартет триплетов	немедленно	—	—	10,7	1,8	—	
	б) тройной ряд	10 мин.	—	—	—	1,3	—	
	в) дублет квинкетов	несколько дней	—	—	—	1,4	5,9	
	а) тройной ряд триплетов	немедленно	—	—	9,0	1,8	—	
	б) тройной ряд		—	—	—	1,2	—	
	а) тройной ряд триплетов	немедленно	—	—	12,3	2,0	—	
	б) тройной ряд		—	—	—	1,25	—	
	а) тройной ряд триплетов	немедленно	—	—	11,6	1,8	—	
	б) тройной ряд		—	—	—	1,2	—	

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)*

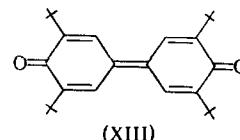
Фенол	Описание спектра	Время наблюдения	Константы расщепления, э					Радикал
			о-мети-леновая группа	<i>m</i> -мети-леновая группа	<i>p</i> -мети-леновая группа	Н-кольца	Другие	
	a) тройной квинтет	немедленно	—	—	10,4	1,9	1,9	
	б) тройной		—	—	—	1,2	—	
	a) тройной	немедленно	—	—	—	1,3	—	
	a) тройной	немедленно	—	—	—	1,8	—	

нием радикала структуры (XII); в продуктах разложения обнаружены 2,6-ди-*трет*-бутилбензоинон и изобутилен.



Сравнительное изучение реакции феноксила с кислородом проведено для ряда феноксилов, полученных окислением соответствующих фенолов щелочным феррицианидом калия⁷⁰. Скорость реакции оценивалась по исчезновению окраски радикала. Было показано, что скорость исчезновения окраски убывает в ряду пара-заместителей *трет*-C₄H₉>C₆H₅>>(C₆H₅)₃C>C₆H₅CO>CN. При переходе от C₆H₅ к CN скорость уменьшается в 10 раз, а при переходе от C₆H₅ к *трет*-C₄H₉ она возрастает в 10 раз. Такое понижение чувствительности к кислороду может быть обусловлено повышением резонансной стабилизации или частичным понижением электронной плотности на *p*-углеродном атоме. Анализ продуктов окисления обнаружил заметный выход бис-циклогексадиенон перекисей в случае, когда в пара-положении находятся C₆H₅- и C₆H₅CO-группы. Окисление 2,6-ди-*трет*-бутил-4-нитрофенола и 3,5-ди-*трет*-бутил-4-

оксибензойной кислоты приводит к образованию димерного продукта (XIII), характерного для окисления 2,6-ди-*тетр*-бутилфенола¹⁷.

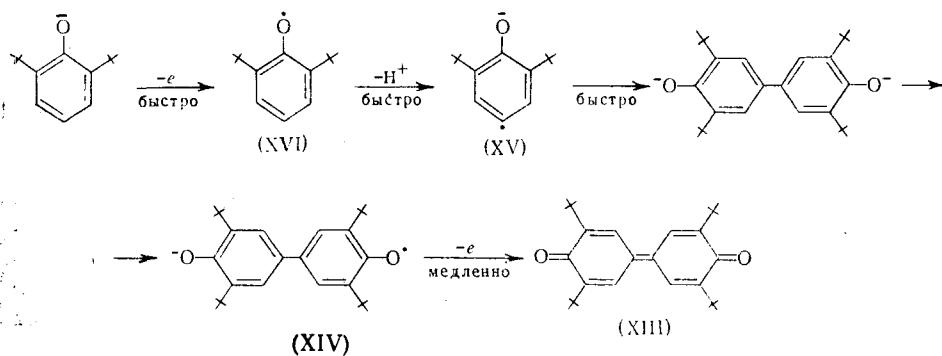


(XIII)

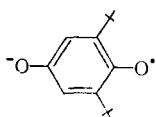
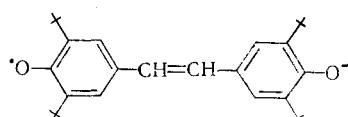
V. ОКИСЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

До сих пор мы рассматривали реакции феноксилов, полученных при гомолитическом окислении фенолов в отсутствие кислорода. Окисление фенолов молекулярным кислородом в щелочной среде обнаруживает некоторые характерные особенности. Во-первых, изучение окисления методом ЭПР указывает на наличие радикалов семихинонного типа, во-вторых, кинетическая кривая поглощения кислорода имеет автокаталитический характер. Наконец, анализ молекулярных продуктов окисления обнаруживает гидроперекиси и продукты их разложения — хиноли.

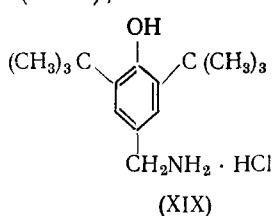
Рассмотрим с помощью метода ЭПР окисление простейшего представителя пространственно-затрудненных фенолов — 2,6-ди-*тетр*-бутилфенола¹⁷. Продуктом его окисления в щелочной среде является дibenзохинон (XIII). Если в ампулу с насыщенным воздухом спиртовым раствором фенола прибавить спиртовую щелочь (KOH), ампулу закрыть для предотвращения дальнейшей диффузии кислорода и поместить в резонатор радиоспектрометра, то в спектре ЭПР этой системы в первые минуты появляется широкий синглет с растущей интенсивностью, который затем подрасщепляется на квинтет с соотношением интенсивностей 1 : 4 : 6 : 4 : 1 и константой расщепления 0,6 э, затем спектр из 5 линий исчезает, остается спектр в виде триплета с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1 и $\Delta\mu = 1,5$ э. Спектр в виде триплета сохраняется несколько часов. Широкая синглетная линия, вероятно, принадлежит 2,6-ди-*тетр*-бутилфеноксилу (ожидаемый спектр, 6 линий с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 2 : 2 : 1 : 1), почти одновременно с ними образуется радикал, спектр которого представляет собой квинтет. Спектр в форме квинтета может быть отнесен к ион-радикалу (XIV), так как идентичный спектр возникает при восстановлении дibenзохинона (XIII). Спектр в виде триплета можно приписать 2,6-ди-*тетр*-бутил-4-бензосемихинону. Образование такого радикала возможно из промежуточной гидроперекиси. Триплетное расщепление может быть обусловлено и радикалом (XV), который будет образовываться из феноксила при недостатке протонов. Существование ступени (XVI) — (XV) можно предположить из того факта, что при окислении фенола нейтральным KMnO₄ в ацетоне сначала появляется широкая синглетная линия, которая затем расщепляется, давая квинтет. На основании анализа спектра может быть предложена следующая схема окисления:



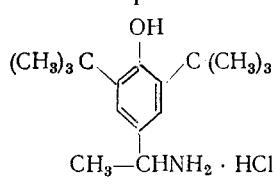
При окислении 2,6-ди-*трит-*-бутил-4-метилфенола (ионола) воздухом в щелочном ацетоне образуется радикал, спектр ЭПР которого состоит из 8 линий¹⁸. При недостатке кислорода спектр из 8 линий исчезает и появляется триплет с расщеплением 1,3 э и соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1. Этот спектр может принадлежать либо радикалу (XVII), либо радикалу (XVIII)⁴⁰. Такой триплет был обнаружен при окислении ионола в щелочном метаноле через 3 дня; первоначальный спектр состоит из 15 линий и является, по-видимому, результатом наложения спектров нескольких радикалов⁴⁰. Проведенное нами⁴¹ изучение окисления четырех 2,6-ди-*трит-*-бутил-4-аминоалкилфенолов (XIX—XXII) в водно-спиртовом (1 : 1) щелочном растворе, предварительно насыщенном кислородом, показало, что для всех 4 фенолов, отличающихся пара-заместителем, реакционная смесь имеет желто-зеленую окраску и уже в первую минуту дает сигнал ЭПР в виде триплета с расщеплением 1,4 э и соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1⁴². Структура спектра сохраняется десятки минут при 45—67°. Кинетическая кривая радикала, имеющего триплетный спектр ЭПР, проходит через максимум, ниспадающая ветвь кривой представляет собой кривую расходования радикалов. Большая часть кривой формально может быть описана уравнением первого порядка.

(XVII), $\alpha_H = 1,5$ э(XVIII), $\alpha_H = 1,6$ э

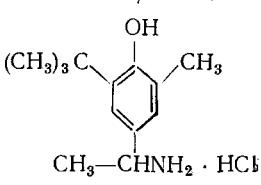
Радикалы, возникающие при окислении фенолов (XIX), (XX), (XXI) и (XXII), исчезают с одинаковой энергией активации 23 ккал/моль.



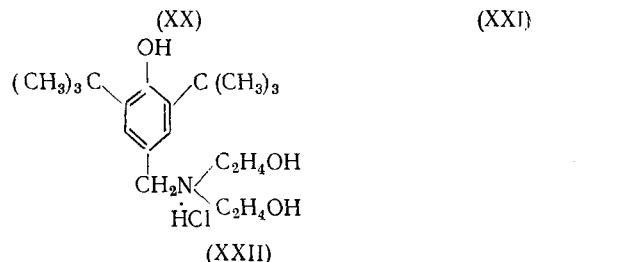
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

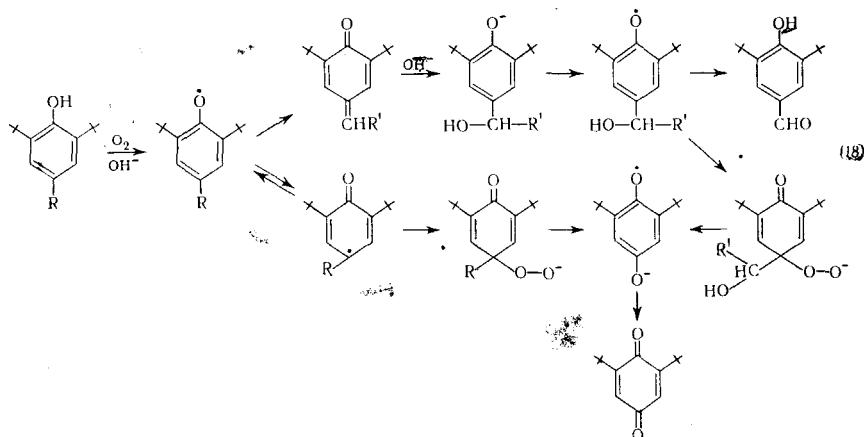
Все это позволяет утверждать, что мы имеем дело с одним и тем же радикалом во всех четырех случаях и что этот радикал не является первичным феноксильным радикалом. В спектрах первичных феноксильных радикалов из этих фенолов должны наблюдаться существенные различия. Так, первичный феноксильный радикал из 2,6-ди-*трит-*-бутил-4-аминоэтоксифенола (XIX), полученный при окислении этого фенола PbO₂ в бензоле, имеет спектр ЭПР в виде триплета квинтетов с расщеплением в триплете 10,4 э и расщеплением в квинтете 1,9 э⁴³, тогда как спектр феноксильного радикала из 2,6-ди-*трит-*-бутил-4-аминоэтилфенола (XX) должен представлять собой дублет квинтетов с расщеплением в дублете ~8,5 э и в квинтете 1,8—1,9 э.

Полученный нами спектр можно приписать 2,6-ди-*тетр*-бутил-1,4-бензосемихинону (XVII). Отсутствие расщепления на *o*-заместителях в этих условиях приводит к идентичности спектров семихинонных ион-радикалов из 2-метил-6-*тетр*-бутил-4-аминоэтилфенола (XXI) и из фенолов, имеющих две *тетр*-C₄H₉-группы в орто-положении.

Радикал, обнаруженный в работах¹⁷ и⁴⁰ при окислении ионола в полярной среде, имеющий спектр ЭПР в виде триплета с расщеплением 1,3 э, также является 2,6-ди-*тетр*-бутил-1,4-бензосемихиноном (XVII). В работе⁷⁴ нами показано, что образование 2,6-ди-*тетр*-бутил-1,4-бензосемихинона является характерным для окисления в водно-спиртовом щелочном растворе молекулярным кислородом 2,6-ди-*тетр*-бутилфенолов, содержащих электронодонорные заместители в пара-положении. Окисление алкилфенолов кислородом в водно-спиртовом щелочном растворе, вероятно, начинается со стадии образования соответствующих феноксильных радикалов, которые в условиях опыта крайне не устойчивы и способны либо диспропорционировать до соответствующих метиленхинонов, либо взаимодействовать с кислородом с образованием 2,6-ди-*тетр*-бутил-1,4-бензосемихинона, что приводит к отрыву пара-заместителя независимо от структуры исходного 4-замещенного 2,6-ди-*тетр*-бутилфенола.

В наших опытах при окислении некоторых 4-замещенных фенолов были выделены метиленхиноны, устойчивые в водно-спиртовом щелочном растворе. К таким метиленхинонам относятся α -N,N-диметиламино-2,6-ди-*тетр*-бутилметиленхинон и α -метокси-2,6-ди-*тетр*-бутилметиленхинон, которые под действием кислоты превращались в 4-окси-3,5-ди-*тетр*-бутилбензальдегид (XXIII). Бензальдегид (XXIII) был обнаружен также в продуктах окисления 4-(β -оксиэтил)амин-2,6-ди-*тетр*-бутилфенола (XXII) при добавлении к реакционной смеси конц. соляной кислоты. Образование метиленхинонов в процессе реакции подтверждается также данными УФ спектров реакционной смеси. В случае 4-диметиламинометил-2,6-ди-*тетр*-бутилфенола поглощение реакционной смеси в области 340 $m\mu$ связано с аминометиленхиноном⁷⁵, α -метокси-2,6-ди-*тетр*-бутилметиленхинон дает полосу поглощения с максимумом при 325 $m\mu$.

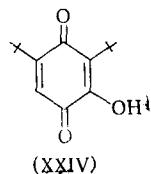
2,6-ди-*тетр*-бутил-1,4-бензосемихинон (XXII) образуется из промежуточной гидроперекиси пара-хинолидной структуры. На основании данных^{41, 74} и литературных данных окисление алкилфенолов с электронодонорными заместителями в пара-положении молекулярным кислородом в полярных средах можно представить схемой (18).



где $R = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{CH}(\text{CH}_3)_2; \text{CH}_2\text{OCH}_3; \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5; \text{CH}_2\text{NH}_2;$
 $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2; \text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_2); \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2.$

Соотношение продуктов реакции связано с условиями ее проведения. Образующийся в процессе реакции 4-окси-3,5-трит.-бутилбензальдегид не окисляется кислородом в условиях опыта и не взаимодействует ни с одним из продуктов реакции, поэтому по количеству оксиальдегида можно оценить направление реакции диспропорционирования феноксильного радикала. При достаточной концентрации кислорода в системе феноксильный радикал быстро превращается в семихинонныи ион-радикал. Это приводит к тому, что процесс окисления будет определяться закономерностями окисления семихиона. Согласно схеме, исчезновение семихинонных радикалов происходит по реакции диспропорционирования, которая приводит к появлению хинона в системе. На глубоких стадиях превращения накапливающийся в системе хинон восстанавливается. Образование семихиона по реакции восстановления хинона в щелочной среде^{76, 77} накладывается на процесс диспропорционирования, в результате чего кинетическая кривая расходования радикалов имеет сложный характер и не может быть полностью описана уравнениями простых типов.

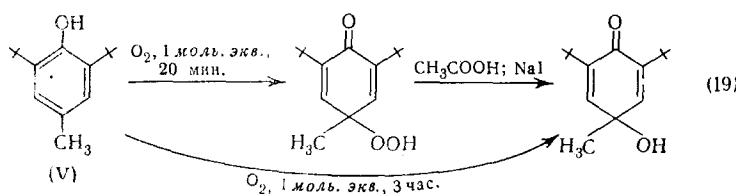
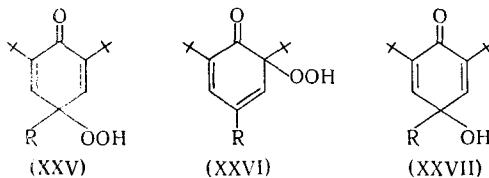
В продуктах окисления фенола (XXII) обнаружен⁷⁴ оксихинон структуры (XXIV), структура его доказана ИК, ЭПР и ЯМР спектрами. Показано, что этот оксихинон образуется при непосредственном взаимодействии 2,6-ди-трит.-бутил-1,4-бензохинона со щелочью. Все это указывает на то, что на глубоких стадиях превращения система окисляющегося фенола будет подчиняться общим закономерностям восстановления хинонов^{74, 76, 77}.



(XXIV)

Гидроперекиси структуры (XXV) и (XXVI) являются характерными продуктами окисления пространственно-затрудненных фенолов молекулярным кислородом⁷⁸⁻⁸⁰. В щелочном растворе они изомеризуются и разлагаются на хиноли (XXVII) или исходные фенолы.

Поглощение 1 моль·экв кислорода раствором ионола (V) в щелочном этаноле приводит к образованию гидроперекиси (XXV) с выходом 86%⁷⁸. Медленное поглощение (ограниченное поступление газа) того же количества кислорода приводит к образованию соответствующего хинола¹⁹:



Окисление 2,4,6-три-*трит.*-бутилфенола в аналогичных условиях в качестве основного продукта дает *o*-гидроперекись наряду с небольшим количеством *p*-гидроперекиси.

Интересны свойства этих гидроперекисей⁷⁹. Восстановление *p*-гидроперекисей иодистым водородом приводит к соответствующим хинолам. Нагревание *p*-гидроперекиси (XXV, R=C₄H₉) в течение 2 час. при 40° и pH 14 в спирте в присутствии кислорода приводит к изомерной *o*-гидроперекиси (XXVI, R=C₄H₉) и соответствующему хинолу (XXVII, R=C₄H₉). В тех же условиях *o*-изомер дает *p*-гидроперекись и соответствующий хинол, но с другим соотношением между ними (см. табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Изомеризация гидроперекисей (XXV) и (XXVI)
(R=трет.-C₄H₉)⁷⁵

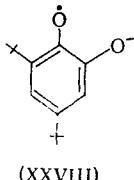
Гидроперекись	% образовавшегося при нагревании		Изомер хинол
	изомера	хинола	
<i>p</i> -Гидроперекись	19,5 21	30,5 29	0,64 0,72
<i>o</i> -Гидроперекись			

Как видно из табл. 8, изомеризация сопровождается разложением гидроперекисей. На примере разложения *p*-гидроперекиси (XXV, R=CH₃) было показано, что нагревание в указанных выше условиях приводит через 4 часа к разложению перекиси на 80%, основной продукт хинол (XXVII, R=CH₃); нагревание в атмосфере азота приводит к разложению перекиси на 90%, причем продукты реакции — хинол (XXVII) и ионол — образуются в отношении 2 : 3. При разложении в токе азота выход фенола и кислорода может достигать 70%. Изучение этой реакции в 50%-ном водном *трет.*-бутиловом спирте⁸⁰ при добавлении KCN для связывания ионов тяжелых металлов, катализирующих разложение перекиси, показало, что разложение происходит по реакции первого порядка и зависит от pH среды. Это позволило предположить, что реакция идет по уравнению



p-Гидроперекись (XXV, R=C₄H₉) обнаруживает подобную реакцию, однако выход в этом случае меньше.

Изучение разложения *p*-гидроперекиси (XXV, R=CH₃) в щелочной среде методом ЭПР⁷⁸ обнаруживает через 4 часа нагревания характерный спектр семихинона пирокатехола (XXVIII); методом газо-жидкостной хроматографии и масс-спектроскопии идентифицирован изобутилен.



Если слить эквимолярные растворы *p*-гидроперекиси (XXV, R=CH₃) и ионола или гидроперекиси кумола и хинола (XXVII, R=CH₃), то такой

ТАБЛИЦА 9

Свойства ЭПР спектров *O*-семихинонов, наблюдавшихся при окислении 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-R-фенолов

R	Соотношение интенсивностей	Константы расщепления	
		a_1	a_2
CH ₃	1:1:3:3:3:3:1:1	5,2	2,5
Бензил	1:1:2:2:1:1	4,1	2,5
<i>i</i> -C ₃ H ₇	1:2:1	2,4	2,4
<i>трет.</i> -C ₄ H ₉	1:1		2,5

спектр появляется немедленно. Характеристики спектров таких семихинонов приведены в табл. 9.

Герсман и Бикель^{80, 81} предположили, что *o*-хинон или *o*-семихиноновый ион-радикал, образующиеся при разложении *o*-гидроперекиси, могут катализировать окисление фенолов. Данные⁸² показывают, что *o*-хинон определенно образуется при окислении фенолов.

Подробное исследование кинетических закономерностей окисления пространственно-затрудненных фенолов в полярных средах проведено в работах^{80, 81}. Кинетическая кривая поглощения кислорода имеет автокатализический характер. Автокатализ окисления пространственно-затрудненных фенолов авторы объясняют каталитическим эффектом *o*-гидроперекиси (рис. 3); *p*-гидроперекиси каталитическим действием не обладают. Каталитический эффект *o*-гидроперекиси, по всей вероятности, связан с ее разложением, сопровождающимся образованием активного катализатора: *o*-хинона или радикала. Попытки показать, что автоокисление пространственно-затрудненных фенолов в полярных средах молекулярным кислородом является цепным свободно-радикальным процессом оказались безуспешными: добавки доноров водорода (9,10-дигидроантрацена) и инициаторов (α, α' -азо-бисизобутиронитрила) не оказывали определенного эффекта на скорость окисления; добавки ингибиторов свободно-радикальных реакций — хинонов и ароматических полинитросоединений — ускоряют окисление. Об этом положительном каталитическом эффекте подробно будет сказано ниже.

Сравнительное изучение автоокисления пространственно-затрудненных фенолов в различных растворителях показало, что окисление в смеси *трет.*-бутиловый спирт — 1,2-диметоксистан (1:1), содержащей бутилат калия, протекает гораздо быстрее, чем в 90%-ном этаноле; кинетическая кривая поглощения в этом случае не имеет периода индукции, выход гидроперекиси в этаноле больше. Первый порядок по фенолят-иону сохраняется до 80% превращения, при одинаковой концентрации

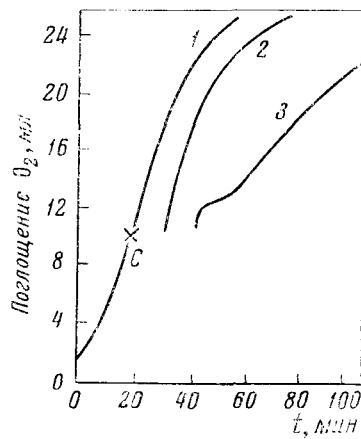


Рис. 3. Автоокисление 2,4,6-три-*трет.*-бутилфенола 1 — фенол, исходная концентрация $4 \cdot 10^{-2} M$; 2 — фенол, смешанный с *o*-гидроперекисью в отношении, соответствующем содержанию обоих компонентов в реакционной смеси в точке С; 3 — фенол, исходная концентрация равна концентрации фенола в реакционной смеси в точке С

ТАБЛИЦА 10

Автоокисление ионола (0,5—1,0 моль/30 мл)⁸¹

№	Молярность основания	Растворитель*	O ₂ , см	t, °C	k, мин ⁻¹
1	0,40	A	76	25	0,92
2	0,40	A	76	0	0,42
3	0,25	A	76	0	0,42
4	0,25	A	53	0	0,075
5	0,25	A	34	0	0,052
6	0,10	A	76	0	0,644
7	0,10	A	76	0	0,253
8	0,10	90% C ₂ H ₅ OH	76	0	0,0024
9	0,10	100% CH ₃ OH	76	0	0,0005

* А—смесь трет.-бутиловый спирт—1,2-диметоксистан (1:1); в опыте № 6 была сделана добавка 20 мл 2,6-ди-трет.-бутилбензохинона, в опытах №№ 7,8—20 мл *t*-динитробензола.

щелочи наблюдается первый порядок по давлению кислорода. В табл. 10 приведены данные по окислению ионола.

Гораздо более высокая скорость окисления в присутствии трет.-бутилата калия в смеси трет.-бутанол — диметоксистан обусловлена тем, что в этом растворе фенол, очевидно, полностью ионизован, тогда как в 90%-ном этаноле при pH 13 ионол диссоциирует только на 20%.

Кроме того, существенную роль может играть различие в сольватации. Образование водородных связей в этом случае затруднено из-за стерических препятствий. Значение величины молекул растворителя можно видеть из низкой скорости окисления в 100%-ном CH₃OH, содержащем метилат калия.

ТАБЛИЦА 11
Энергия активации катализированного окисления 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенола в 90%-ном C₂H₅OH⁸⁰

Катализатор	E, кал/моль
2,6-Ди-трет.-бутилбензохинон	12000
<i>t</i> -Динитробензол (20 мл/моль)	8900
<i>t</i> -Динитробензол (50 мл/моль)	9400
Без катализатора	20000

различия, которые авторы приписали различию в механизме катализа. Так окисление, катализируемое *t*-динитробензolem, зависит от концентрации катализатора, имеет первый порядок по фенолу (анализ кинетических кривых по поглощению кислорода) и не зависит от давления кислорода при давлении от 0,5 до 1 атм, что, по мнению авторов⁸¹, указывает на обычный катализитический механизм, когда катализатор и субстрат образуют комплекс.

В случае катализа хиноном скорость реакции в исследованном интервале концентрации хинона не зависит от концентрации хинона и пропорциональна давлению кислорода. Такое явление в катализитическом окислении полифенолов называется насыщением хинонного катализа^{83, 84}. Независимость катализитического эффекта от концентрации хинона связана⁸⁰ с образованием комплекса между фенолом и хиноном, при этом взаимодействие с другой молекулой хинона становится маловероятным.

Однако в случае дурохинона наблюдается некоторая зависимость катализитического эффекта от концентрации катализатора.

Было показано⁸⁰, что *m*-динитробензол и хинон катализируют разложение *p*-гидроперекиси.

Поскольку разложение сопровождается изомеризацией, то на основании приведенного материала, вероятно, можно предположить, что катализитический эффект как нитробензолов, так и хинонов не является непосредственным. Он обусловлен катализитическим эффектом этих соединений на разложение гидроперекиси.

Поскольку катализитический эффект *m*-динитробензола на разложение *p*-гидроперекиси слабее, чем эффект, вызванный 2,6-ди-*трет.*-бутилбензохиноном, то катализитический эффект его на окисление фенола достигается при более высоких концентрациях *m*-динитробензола, чем в случае катализа хинонами. Можно предположить, что дальнейшее увеличение количества катализатора привело бы к независимости константы скорости реакции от концентрации *m*-динитробензола. На возможное насыщение катализитического эффекта *m*-динитробензола при окислении триалкилфенолов указывает сравнение энергий активации процессов, катализированных различными количествами *m*-динитробензола (табл. 11). Как видно из табл. 11, при переходе от 20 до 50 мл/моль *m*-динитробензола энергия активации практически не меняется, константа скорости при этом возрастает почти в 2 раза.

В наших опытах добавка бензохинона в начале реакции окисления 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-аминоалкилфенолов в водно-спиртовой (1:1) щелочной среде молекулярным кислородом приводит к увеличению периода индукции кинетической кривой расходования фенола.

Добавка 2,6-ди-*трет.*-бутил-1,4-бензохинона в начале реакции окисления 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-аминоэтилфенола (XX) не сказывается на периоде индукции, однако скорость расходования фенола (XX) после выхода из периода индукции в опыте с добавкой этого хинона значительно меньше скорости его расходования в опыте без добавки. Вероятно, наблюдаемый эффект связан с восстановлением феноксильного радикала под действием бензохинона до исходного фенола, тогда как при действии 2,6-ди-*трет.*-бутил-1,4-бензохинона восстановление феноксильного радикала не происходит. Влияние 2,6-ди-*трет.*-бутил-1,4-бензохинона начинает сказываться тогда, когда в системе накапливаются значительные количества гидроперекисей, разложение которых на исходный фенол и хинон катализирует 2,6-ди-*трет.*-бутил-1,4-бензохинон. В результате этого в системе не накапливается *o*-хинон в количествах, необходимых для автокатализитического протекания процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
- Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
- Н. М. Эмануэль, в сб. Тр. симпозиума по фенольным соединениям, М., 1966 (в печати).
- J. L. Bolland, P. ten Haave, Disc. Faraday Soc., **2**, 252 (1948).
- D. S. Davies, H. L. Goldsmith, A. K. Gupta, G. R. Lester, J. Chem. Soc., 1956, 4926.
- P. Venker, H. Herzmann, Naturwiss., **47**, 133 (1960).
- J. S. Hogg, D. H. Lohmann, K. E. Russell, Canad. J. Chem., **39**, 1588 (1961).

8. R. A. Bitol, G. A. Hartelk, K. E. Russel, Там же, **40**, 701 (1962).
9. C. D. Cook, G. B. De patie, E. S. English, J. Org. Chem., **24**, 1356 (1959).
10. А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, О. П. Суханова, Ю. Г. Мамедова, ЖФХ, **37**, 221 (1963).
11. E. Muller, K. Ley, Chem. Ber., **87**, 922 (1954).
12. E. Muller, K. Ley, Там же, **88**, 601 (1955).
13. E. Muller, K. Ley, K. Scheffler, R. Mauer, Там же, **91**, 2682 (1958).
14. E. Muller, H. Shick, K. Scheffler, Там же, **92**, 474 (1959).
15. T. E. Stone, W. A. Waters, Proc. Chem. Soc., **1962**, 253.
16. A. Fairbouign, E. A. C. Lucken, Там же, **1960**, 67.
17. M. Adams, M. S. Blois, R. H. Sands, J. Chem. Phys., **28**, 774 (1958).
18. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960, стр. 39.
19. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, М. Б. Нейман, ЖФХ, **41**, 705 (1967).
20. N. S. Hush, J. Chem. Soc., **1953**, 2375.
21. T. Fueno, T. Ree, H. Euring, J. Phys. Chem., **63**, 1940 (1959).
22. К. Могокита, Н. Като, К. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 54 (1963).
23. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», 1965, стр. 61.
24. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, М., 1962, стр. 166.
25. В. Н. Васильева, В. П. Базов, М. А. Гайдерих, ЖФХ, **33**, 1516 (1959).
26. Н. О. Ноогрег, Р. І. Грау, J. Chem. Phys., **33**, 334 (1960).
27. G. E. Penketh, J. Appl. Chem., **1957**, 512.
28. H. Mauser, B. Nikschel, Elektrochemische Methoden und Prinzipien in der Molekulär-Biologie, III Symposium, 1965, Akademie-Verlag, Berlin, **1966**, 401.
29. E. W. Steuber, K. Dimroth, Chem. Ber., **99**, 258 (1966).
30. L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., **52**, 5204 (1930).
31. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворе, «Мир», М., 1966, стр. 287.
32. J. D. S. Goulder, Spectrochim. Acta, **6**, 129 (1954).
33. L. A. Cohen, W. M. Jones, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3402 (1963).
34. K. U. Ingold, Canad. J. Chem., **38**, 1092 (1960).
35. K. U. Ingold, Там же, **39**, 471 (1961).
36. K. U. Ingold, D. R. Tulyar, Там же, **39**, 481 (1961).
37. J. A. Howard, K. U. Ingold, Там же, **41**, 2800 (1963).
38. Г. Н. Богданов, А. А. Болдин, А. А. Володькин, Нефтехимия, **3**, 594 (1963).
39. T. J. Stone, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1964**, 213.
40. J. K. Becconsall, S. Clough, G. Scott, Proc. Chem. Soc., **1959**, 308.
41. Л. М. Стригун, А. И. Прокофьев, Ф. Н. Пирназарова, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 59.
42. J. K. Becconsall, S. Clough, G. Scott, Trans. Faraday Soc., **56**, 459 (1960).
43. Л. Г. Булавин, М. С. Постникова, А. И. Прокофьев, В. А. Шабалин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 408.
44. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд. АН СССР, 1963, стр. 56—94.
45. E. R. Altwicker, Chem. Rev., **67**, 475 (1967).
46. R. Symons, Adv. Phys. Org. Chem., **1**, 283 (1963).
47. J. C. Schug, T. H. Brown, M. Kargplus, J. Chem. Phys., **37**, 330 (1962).
48. N. M. Alterton, E. J. Land, G. Porter, Trans. Faraday Soc., **59**, 818 (1963).
49. H. H. Dearman, H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **33**, 1878 (1960).
50. У. Уотерс, Механизмы окисления органических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 164.
51. E. J. Land, G. Porter, Trans. Faraday Soc., **59**, 2016 (1963).
52. S. L. Cosgrove, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1951**, 388.
53. G. R. Johe, D. R. Hill, J. E. Dunbar, F. M. Scheidt, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2688 (1953).
54. G. R. Johe, J. E. Dunbar, R. L. Pedrotti, F. M. Scheidt, F. M. Lee, E. S. Smith, J. Org. Chem., **21**, 1289 (1956).
55. C. D. Cook, N. G. Nash, H. R. Flanagan, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1789 (1955).
56. А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, ДАН, **139**, 916 (1961).
57. J. E. Bennet, Nature, **186**, 385 (1960).
58. J. Gendel, J. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **37**, 2832 (1962).
59. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Усп. химии, **36**, 475 (1967).
60. А. И. Бродский, В. Д. Походенко, В. А. Хижный, Н. Н. Калибабчук, ДАН, **169**, 339 (1966).
61. В. Д. Походенко, Л. Н. Ганюк, А. И. Бродский, ДАН, **145**, 815 (1962).
62. В. Д. Походенко, Л. Н. Ганюк, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, А. И. Бродский, ДАН, **148**, 1314 (1963).

63. C. D. Cook, C. D. Depatie, J. Org. Chem., **24**, 1144 (1959).
64. М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1742.
65. М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, П. Бленке, А. Л. Бучаченко, ДАН, **144**, 392 (1962).
66. R. W. Kreilick, S. L. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **84**, 306 (1962).
67. J. C. McGowan, T. Powell, J. Chem. Soc., **1960**, 238.
68. G. M. Coppinger, J. Am. Chem. Soc., **79**, 501 (1957).
69. C. D. Cook, B. E. Nogcross, Там же, **78**, 3797 (1956).
70. C. D. Cook, N. D. Gilmour, J. Org. Chem., **25**, 1428 (1960).
71. C. D. Cook, B. E. Nogcross, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1176 (1959).
72. J. F. Leffler, M. G. Alder, Там же, **76**, 1425 (1954).
73. Г. Н. Богданов, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1516.
74. Л. М. Стригун, Л. С. Вартанян, А. А. Володькин, А. И. Прокофьев, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).
75. А. А. Володькин, О. А. Паньшин, Г. Р. Остапец-Свешников, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1592.
76. M. Eigen, P. Matthies, Chem. Ber., **94**, 3309 (1961).
77. В. Б. Голубев, Л. С. Ягужинский, А. В. Волков, Биофизика, **9**, 572 (1966).
78. M. S. Kharasch, B. C. Joshi, J. Org. Chem., **22**, 1439 (1957).
79. K. Ley, Angew. Chem., **70**, 74 (1958).
80. H. R. Gersmann, A. F. Bickel, J. Chem. Soc., **1959**, 2711.
81. H. R. Gersmann, A. F. Bickel, Там же, **1962**, 2356.
82. J. J. Conradi, G. A. McLaren, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4745 (1960).
83. J. E. LuValle, A. Weissberger, Там же, **69**, 1576 (1947).
84. Л. С. Вартанян, Л. М. Стригун, Н. М. Эмануэль, ДАН, **148**, 97 (1963).

Филиал ин-та химической физики АН СССР,
Институт химической физики
АН СССР, Москва