

УДК 547.563.1

## ОКИСЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

*Л. М. Стригун, Л. С. Вартамян 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 уделено окислению пространственно-затрудненных фенолов в полярных средах молекулярным кислородом, которое обнаруживает ряд характерных особенностей. Библиография — 84 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

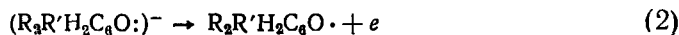
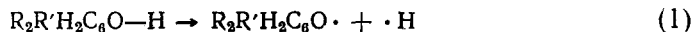
I. Введение	969
II. Критерии реакционной способности фенольных соединений	970
III. Свойства феноксильных радикалов — первичных продуктов окисления фенолов	974
IV. Основные реакции феноксильных радикалов: рекомбинация, изомеризация, диспропорционирование и реакция с кислородом	978
V. Окисление пространственно-затрудненных 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.<sup>1,2</sup>

Большой интерес к химии фенолов проявляется с точки зрения их роли в биохимических процессах<sup>3</sup>. В связи с этим особое значение приобретает изучение механизмов 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<sup>4, 5</sup>, дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ)<sup>6, 8</sup>, три-*трет*-бутил-феноксилом<sup>9, 10</sup>. Одноэлектронные переносы типа (2) протекают под действием таких окислителей как феррицианид калия<sup>11-14</sup>, перманганат калия<sup>15</sup>, сульфат церия<sup>16</sup> и молекулярный кислород в щелочных средах<sup>16, 17</sup>. 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 молекул<sup>18</sup>. Лишь совсем недавно получены значения энергий связи для нескольких пространственно-затрудненных фенолов<sup>19</sup>. В первом приближении энергию диссоциации PhO—H-связи ( $D_{O-H}$ ) можно рассматривать как энергию высшей заполненной молекулярной орбиты ( $E_{взмо}$ )<sup>20-22</sup>. Следовательно, изменение общей  $\pi$ -электронной плотности у кислородного атома ( $q_0$ ) при переходе от одного фенола к другому, отличающемуся заместителем, обуславливает различия в энергиях диссоциации О—Н-связи для этих фенолов<sup>23</sup>, а следовательно, и различную способность фенолов к окислению. Влияние замещающих групп сказывается наиболее сильно, когда заместитель и ОН-группа находятся в одной системе сопряжения, т. е. в орто- или пара-положениях друг к другу<sup>24, 25</sup>. Влияние заместителя в мета-положении обусловлено только индукционным эффектом, так как эффект сопряжения мета-заместителя равен нулю. Поскольку индукционный эффект быстро убывает с расстоянием<sup>26</sup>, 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  $\pi$ -электронную плотность у кислородного атома<sup>22</sup>, 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 ( $v_0$ )<sup>26, 27</sup>. Для некоторых стабильных фенол-феноксильных систем  $v_0$  может быть определено непосредственно<sup>27, 28</sup>; большинство же таких систем не устойчиво в условиях, необходимых для определения потенциала. Физер<sup>30</sup> 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  $v_c = v_0 - 0,136$  В, 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,  $q_0$ <sup>20</sup> и  $E_{\text{ВЗМО}}$ <sup>21</sup>. Хаш<sup>20</sup> показал, что  $v_c = 3,0 (q_0 - 1) - 0,55$  В. 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  $\alpha$  и  $\beta$  — кулоновский интеграл углеродного атома и резонансный интеграл С=С-двойной связи, соответственно;  $c_{nx}$  — коэффициент НСМО кислородного атома,  $k_x$  — кулоновский параметр кислородного атома. В работе<sup>21</sup> 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  $\beta$  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  $D_{\text{O...H}} = v_c + 57$  ккал/моль, что позволило оценить энергии разрыва О—Н-связей для некоторых фенолов<sup>20</sup>.

Другой физико-химической величиной, в определении которой важную роль играют энергии диссоциации связей, разрываемых 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 реакции<sup>31</sup>. 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  $\pi$ -электронной плотности у кислородного атома, является характеристическая частота колебаний свободного гидроксила,  $\nu_{\text{OH}}$ , которая может рассматриваться как мера полярности О—Н-связи<sup>32</sup>. Общая  $\pi$ -электронная плотность, повышенная, например, введением в паразоложение электронодонорных заместителей, понижает электроотрицательность кислородного атома и делает кулоновский интеграл  $\sigma$ -орбиталей кислорода более положительным. Это изменение в кулоновском интеграле вызывает затем изменение в  $\sigma$ -электронной структуре фенола, особенно О—Н-связи<sup>22</sup>, уменьшая ее полярность<sup>33</sup>. Электроноакцептор-

ные заместители увеличивают полярность О—Н-связи. Частота колебания  $\nu_{OH}$  уменьшается с увеличением полярности связи. Однако, как показали эксперименты<sup>5, 34, 35</sup>, 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  $\nu_{OH}$  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  $3642 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ <sup>35</sup>. Столь значительное влияние трет.-алкильных групп в

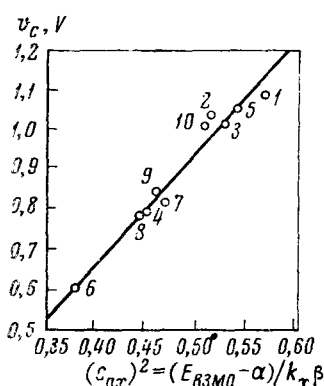


Рис. 1

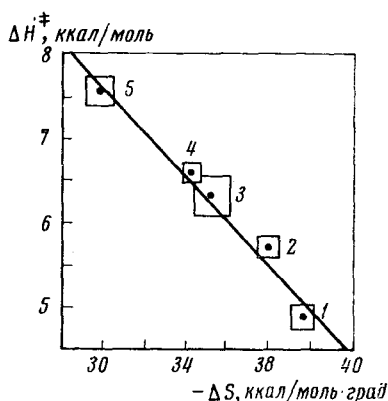


Рис. 2

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

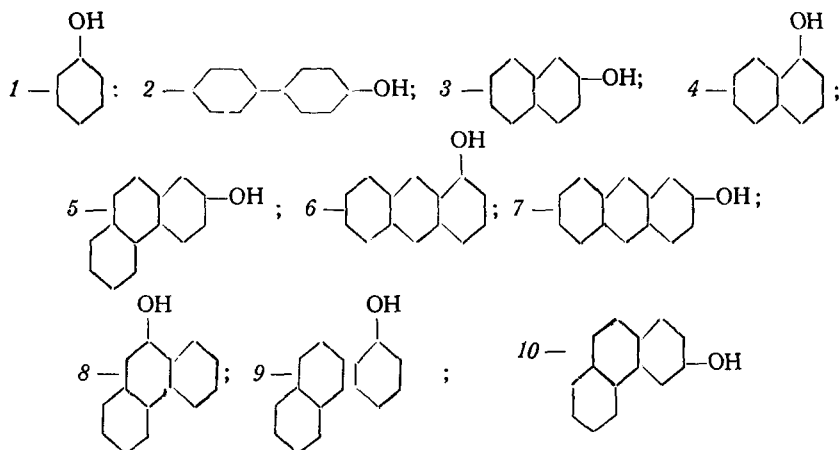
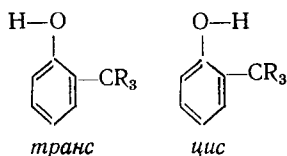


Рис. 2. Исокинетическая зависимость параметров активации. 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — хлорбензол, 4 — анизол, 5 — бензонитрил

орто-положении на  $\nu_{OH}$  обусловлено двумя эффектами этих групп на полярность О—Н-связи: во-первых, электронодонорным действием, во-вторых, пространственным взаимодействием трет.-алкильных групп с гидроксильной группой, причем О—Н-связь копланарна с бензольным кольцом или близка к копланарной<sup>34, 35</sup>. Изучение ИК спектров *о*-алкил-, *о*-трет.-алкил- и *о*-ди-трет.-алкилфенолов, проведенное Ингольдом<sup>34, 35</sup>, указывает на стерическое взаимодействие с гидроксильной группой и других *о*-алкильных

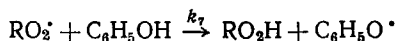
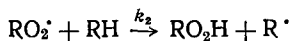
групп, которое, однако, ограничивается тем случаем, когда ОН-группа ориентирована по направлению к орто-заместителю.

Согласно <sup>35, 36</sup>, *о-трет.*-алкил- и *о*-алкилфенолы существуют в виде двух изомерных форм, соответствующих *цис*- и *транс*-ориентации гидроксила по отношению к орто-заместителю. В ИК спектре *о-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 <sup>36, 37</sup>.



Анализ полуширины полосы  $\Delta\nu_{1/2}$  *о*-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 репульсация 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, выражающееся в притяжении неподеленных электронных пар кислорода, что будет приводить к сдвигу полосы поглощения в сторону более длинных волн. Подробно эти вопросы рассмотрены в работах <sup>35, 36</sup>.

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 О—Н-связь, тем больше сдвинута полоса О—Н-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 О—Н-связи показало, что для монозамещенных фенолов, отличающихся заместителем в пара-положении, активность фенола, выраженная через отношение констант скоростей реакций:



$k_7/k_2$  растет с ростом  $\nu_{\text{ОН}}$  <sup>2</sup>. В работе <sup>5</sup> установлена строгая линейная зависимость  $k_7/k_2$  от  $\nu_{\text{ОН}}$  для фенолов, имеющих заместители в орто-положении, имеется относительная закономерность изменения  $k_7/k_2$  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  $k_7/k_2$  от  $\nu_{\text{ОН}}$  <sup>5, 35</sup>. 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 ВЗМО<sup>5</sup>: корреляционные кривые двух групп фенолов — *о*-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*-NO<sub>2</sub> ( $\sigma = +0,78$ ) и *p*-ОН ( $\sigma = -0,46$ ) составляет 23 см<sup>-1</sup> при разрешении 2—3 см<sup>-1</sup><sup>5</sup>; для 2,6-ди-трет.-бутилфенола введение алкильного заместителя в пара-положение увеличивает ингибирующую активность более чем в 2 раза,

ТАБЛИЦА 1

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

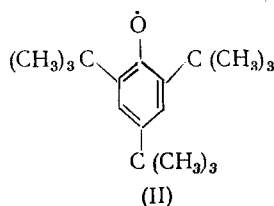
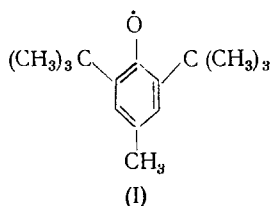
R	$k_1$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup> (стерилпероксирадикал) <sup>39</sup>	$k_1/k_2$ (тетраилпероксирадикал) <sup>5</sup>	$\nu_{OH}$ , см <sup>-1</sup> <sup>5</sup>	$\nu_{OH}$ , см <sup>-1</sup> <sup>38</sup>	$\sigma^{24}$
H	2,35·10 <sup>3</sup>	967	3640	3648	0
CH <sub>3</sub>	7,95·10 <sup>3</sup>	1990	3643	3651	-0,17
трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	7,3·10 <sup>3</sup>	1430	3642	3650	-0,20
OCH <sub>3</sub>	31,2·10 <sup>3</sup>		3652	3652	-0,27

тогда как изменение в частоте составляет 2—3 см<sup>-1</sup> (табл. 1). Все это ограничивает использование  $\nu_{OH}$  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 секунды<sup>39</sup>, поэтому полученные с помощью обычной стационарной методики спектры ЭПР радикалов, возникающих при окислении фенолов в полярных средах, являются спектрами вторичных радикалов<sup>18, 40, 41</sup>. В неполярных же растворителях время жизни первичных феноксильных радикалов измеряется минутами и даже часами<sup>42</sup>. При наличии окислителя первичные феноксильные радикалы превращаются в более устойчивые вторичные радикалы<sup>43</sup>. Если, например, после получения радикала (окислитель PbO<sub>2</sub> в органическом растворителе) отделить избыток PbO<sub>2</sub> и отогнать растворитель, то радикал устойчив в течение нескольких месяцев<sup>43</sup>. 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 О—Н-связей 2,7 мкм и появляется двойная полоса в области 6,0—6,4 мкм, близкая к частоте колебаний двойной связи С=О, сопряженной с двойной С=С-связью<sup>44, 45</sup>. 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  $\pi$ -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-*трет*-бутилфеноксила (II) — триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1<sup>42, 44</sup>.



Появление четырех линий в спектре (I) обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с тремя эквивалентными протонами  $\text{CH}_3$ -группы, расщепление каждой линии на три — взаимодействием с двумя эквивалентными протонами в мета-положении кольца. Взаимодействие неспаренного электрона с  $\beta$ -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,  $a_{\text{H}}$ , которая может быть рассчитана из спектра ЭПР. Наблюдаемое расщепление пропорционально спиновой плотности  $\rho^{\pi}$  при соответствующем углеродном атоме. По уравнению Мак Коннела  $a_{\text{H}} = Q\rho_{\text{C}}^{\pi}$ . Принимая  $Q_{\text{CH}}^{\text{H}}$  и  $Q_{\text{CH}}^{\text{H}}$  равными 23,7 и 27,2 э соответственно, Стоун и Уотерс<sup>39</sup> рассчитали из спектров ЭПР феноксильов распределение электронной плотности по кольцу.

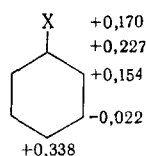
Данные табл. 2 находятся в хорошем согласии с абсолютным значением  $\rho$  для незамещенного феноксила, приведенными в работе<sup>44</sup>:  $\rho_o = 0,29$ ,  $\rho_m = 0,08$ ,  $\rho_p = 0,45$ . Спиновые плотности, вычисленные для теоретической модели этих

ТАБЛИЦА 2

Спиновая плотность феноксильных радикалов<sup>39</sup>

Радикал из:	$\rho_o$	$\rho_m$	$\rho_p$	$\rho_p + 2(\rho_o + \rho_m)$
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-триметилфенола	0,22	—0,06	0,44	0,76

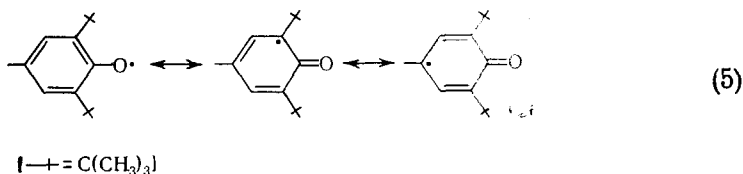
радикалов, существенно отличаются от приведенных выше. Самая простая модель<sup>46</sup> представляет радикал как катион бензоила, в котором только 5 электронов ассоциированы с кольцом, тогда константы расщепления  $a_{\text{H}_o}$  и  $a_{\text{H}_m}$  идентичны. Более сложная модель<sup>47</sup> дает для феноксила  $\rho_o = 0,32$ ,  $\rho_m = 0,21$ ,  $\rho_p = 0,28$ . Из полуэмпирических расчетов<sup>48</sup> при учете дипольного характера C—O-связи получено следующее распределение спиновой плотности для три-*трет*-бутилфеноксила:



Отрицательная спиновая плотность в мета-положении означает, что направление спина неспаренного электрона у мета-атома углерода противоположно направлению спина радикала в целом<sup>48, 49</sup>. Возможно, что плотность при  $C_1$  тоже отрицательна, в работе<sup>48</sup> 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  $C_1$ <sup>6, 39, 44, 50</sup>.

Таким образом, ЭПР спектроскопия фенокисильных радикалов доказывает существование нескольких реакционных центров, что может быть представлено тремя мезомерными структурами, находящимися в равновесии<sup>13</sup>.



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.

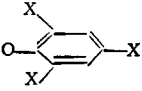


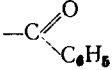
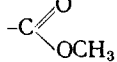
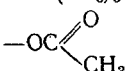
Введение заместителей в фенильное кольцо вызывает перераспределение электронной плотности, проявляющееся в изменении констант расщепления. Алкильные заместители уменьшают константы расщепления в орто- и пара-положениях, алкоксильные — понижают константы расщепления в орто-положении, много больше, чем алкильные, и константы расщепления — на мета-протонах кольца<sup>39</sup>. Вероятно, значительная часть неспаренного электрона таких радикалов ассоциируется с двумя кислородами. В табл. 3 приведены константы расщепления в пространственно-затрудненных феноксилах<sup>44</sup>. 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  $\alpha$ -протонах. Замена метильной группы на трет.-бутильную приводит к уменьшению константы более чем в 2 раза<sup>44</sup>. Для пара- и орто-алкилзаместителей в незатрудненных феноксилах константы расщепления на  $\alpha$ -протонах уменьшаются в последовательности:  $CH_3 > C_2H_5 > n-C_3H_7 \approx C_6H_5CH_2 > i-C_3H_7 > втор.-C_4H_9$ <sup>37</sup>. Такую зависимость нельзя объяснить только изменением спиновой плотности  $\rho^\pi$ ; она связана, вероятно, также с изменением в значениях констант  $Q_{C-H}^H$ . Для  $\alpha$ -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<sup>39, 44</sup>:  $\alpha$ -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 работе<sup>44</sup>. Влияние заместителя объясняется двумя эффектами: индуктивным и резонансным. Индуктивный эффект приводит к перераспределению зарядов, которое может привести к изменению спиновой плотности. Резо-

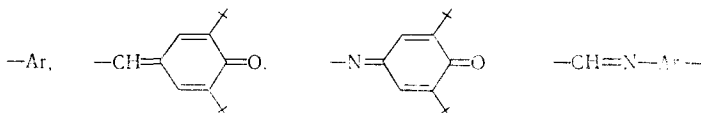


ТАБЛИЦА 3

Константы расщепления в феноксилах, э<sup>44</sup>

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

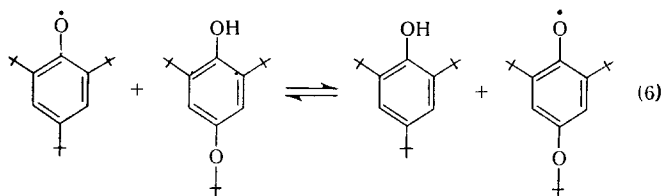
нансный эффект означает включение  $\pi$ -орбит заместителя в общую молекулярную орбиту, приводящее к изменению Q; одновременно возможно перераспределение электронной плотности. Относительно проявления этих эффектов в константах расщепления возможны лишь некоторые предположения (см. <sup>44</sup>, табл.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



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

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

Как уже отмечалось, в феноксиле 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 *трет.*-бутильными группами. В случае 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-алкилфеноксилов способность к рекомбинации лимитируется объемом пара-заместителя: 2,4,6-три-*трет.*-бутилфеноксил и 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-трифенилметилфеноксил, например, не дают продуктов рекомбинации<sup>44</sup>. Повышенной устойчивостью в растворе по сравнению с алкильными производными обладают 4-алкокси-2,6-ди-*трет.*-бутилфеноксины. Прямое сопоставление устойчивости 4-алкил- и 4-алкокси-2,6-ди-*трет.*-бутилфеноксилов достигается в опытах по изучению равновесия между феноксильными радикалами<sup>9</sup>. Было показано, что добавление небольшого количества 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-бутоксифенола к раствору синего 2,4,6-три-*трет.*-бутилфеноксила немедленно приводит к появлению красной окраски 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-бутоксифеноксила: при добавлении достаточного количества 2,4,6-три-*трет.*-бутилфенола можно вернуться к синей окраске.



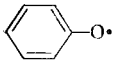
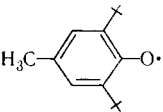
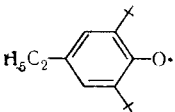
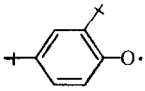
Спектрофотометрическое изучение этого равновесия (6) позволило оценить константу равновесия. Константа равновесия для 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-бутоксифенола при 25° составляет  $51,7 \pm 4,1$  и  $\Delta H = -3,4 \pm \pm 0,17$  ккал/моль, для 2,6-ди-*трет.*-бутил-4-метоксифенола  $K = 210$  и  $\Delta H = -5$  ккал/моль. Такая разница в константах при переходе от 4-бутоксик 4-метоксифенолу объясняется тем, что при замене метоксигруппы на бутоксигруппу возрастает полярность ОН-связи, поэтому метоксифенол окисляется быстрее. Константа такого равновесия в принципе могла бы быть использована как количественный критерий окисляемости, однако этому препятствуют серьезные методические трудности<sup>9</sup>.

Рекомбинация 4-алкилпроизводных феноксилов была подробно изучена Лендом и Портером<sup>51</sup>. 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-этил-2,6-ди-*трет.*-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

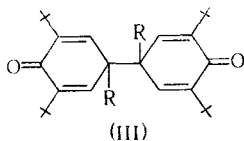
ТАБЛИЦА 4

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

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

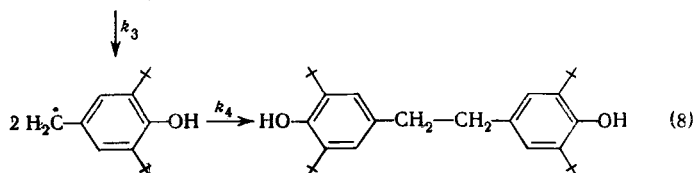
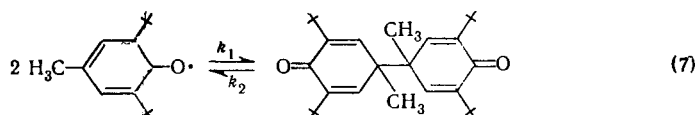
двух процессов, быстрой димеризации (реакция 7) и медленной изомеризации.

Пренебрегая процессом изомеризации на участке кривой, подчиняющемся 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)

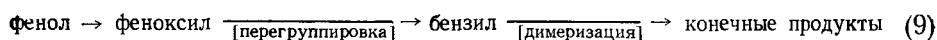


так как при образовании димера другой структуры стерический эффект пара-заместителя не имел бы места. Медленный процесс изомеризации феноксильного радикала в бензильный с константой скорости  $k_3$  завершается последующей быстрой димеризацией. Таким образом, процесс в

целом может быть представлен следующей схемой:



Изомеризации феноксильного радикала в бензильный посвящено много работ. Появление промежуточного бензильного радикала позволяет объяснить образование 3,5,3',5'-тетра-*трет*-бутилстильбен-4,4'-хинона (IV) при окислении 2,5-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (V) перекисью бензоила<sup>52</sup>. Преобладание (75%-ный выход) стильбенхинона (IV) в продуктах окисления (V) наблюдается и при действии других окислителей<sup>53, 54</sup>. Кук и сотр.<sup>55</sup> 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-*трет*-бутил-4-метилфеноксидом (I)<sup>56</sup>. Изучение кинетических закономерностей окисления пространственно-затрудненных фенолов методом ЭПР<sup>57</sup> обнаружило четкий первый порядок кинетической кривой расходования радикалов из 4-метил- и 4-этил-2,6-ди-*трет*-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 ско-

ТАБЛИЦА 5

Кинетические данные по окислению пространственно-затрудненных фенолов в различных средах<sup>57</sup>

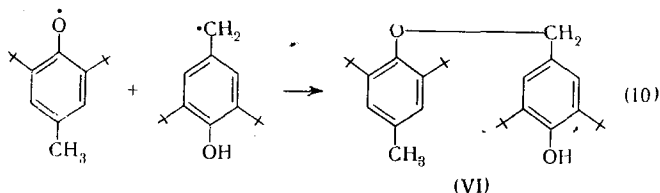
Фенол	Растворитель	$k$ , сек. <sup>-1</sup> ; $t=25^\circ$	$E$ , ккал/моль <sup>-1</sup>	$k_0$ (сек. <sup>-1</sup> )
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	бензол метилциклогексан ацетон	$1,33 \cdot 10^{-2}$ $1,23 \cdot 10^{-2}$ $0,35 \cdot 10^{-2}$	11,4	$3,1 \cdot 10^6$
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-этилфенол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

рости изомеризации заметно падает. Это может быть связано с сольватацией феноксильного радикала. Отмечалось<sup>58, 59</sup>, что сольватация приводит к делокализации неспаренного электрона по сфере растворителя.

Низкое значение  $k_0$  объясняется тем, что объемистый заместитель при внутримолекулярной перегруппировке препятствует образованию  $\pi$ -комплекса мигрирующей группы с кольцом. Однако в работе<sup>57</sup> не указан температурный интервал, в котором изучена реакция.

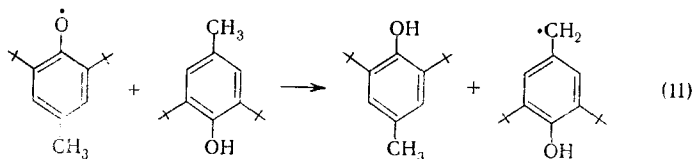
По данным Бродского и сотр.<sup>60</sup> исчезновение 2,6-ди-*трет*-бутил-4-этилфеноксила происходит по реакции первого порядка только при температурах, близких к комнатной. С повышением температуры первый порядок постепенно сменяется вторым. При комнатной температуре перегруппировка феноксийного радикала в бензильный действительно определяет направление процесса. Прямым доказательством внутримолекулярной перегруппировки является окисление дейтерированного по гидроксильной группе 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола  $\text{PbO}_2$  в растворе, не содержащем подвижных протонов<sup>61</sup>. В результате окисления образуется продукт, ИК-спектр которого обнаруживает полосу с  $\nu_{\text{OH}} = 3647 \text{ см}^{-1}$ , в то время как  $\nu_{\text{OH}}$  исходного фенола равно  $2692 \text{ см}^{-1}$ <sup>62</sup>. С другой стороны, при окислении ионола, дейтерированного по  $\text{CH}_3$ -группе, в ИК спектре продукта появляется полоса  $2692 \text{ см}^{-1}$ . Замена OD на OH и наоборот, возможна только при перегруппировке феноксийного 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 феноксийного и бензильного радикалов:



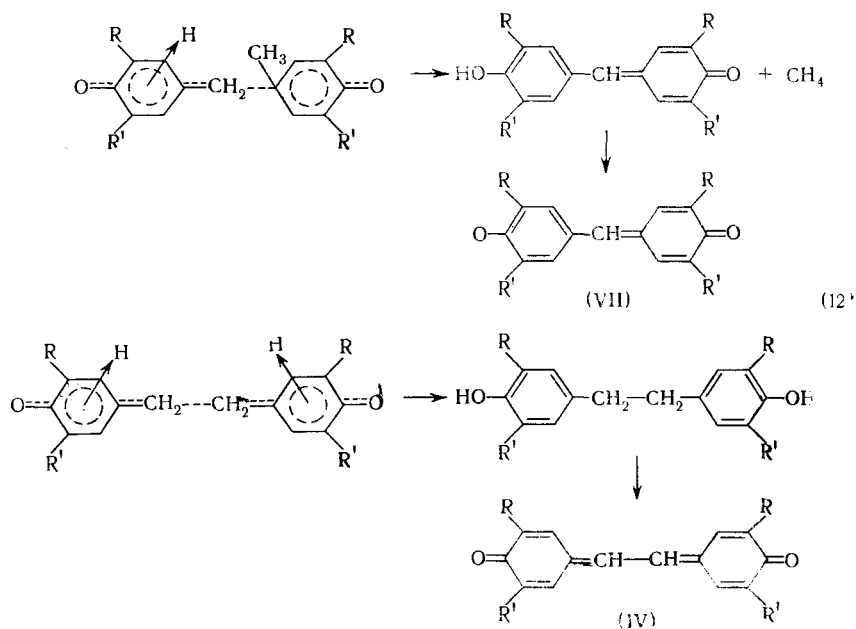
Однако VI не был обнаружен.

Отсутствие продукта перекрестной рекомбинации феноксийного и бензильного радикалов Беннет<sup>57</sup> объясняет низкой скоростью взаимодействия феноксийных радикалов с другими свободными радикалами<sup>63</sup>. К этому можно добавить, что для пространственно-затрудненных феноксийных радикалов вообще не характерна реакция по кислороду, за исключением реакции переноса протона (реакция с углеводородами<sup>64, 65</sup>, с собственной молекулой<sup>66</sup>, с оксимами и гидроперекисями<sup>67</sup>). 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 феноксилу (в ингибировании полимеризации стирола, например) происходит по общему правилу и только частично идет присоединение по кислороду с образованием эфира<sup>44, 45</sup>. По-видимому, отсутствие продукта перекрестной рекомбинации не может являться критерием при рассмотрении механизма окисления, как это предполагали ранее<sup>40</sup>. Маловероятным представляется также появление бензильного радикала по реакции (11)<sup>40</sup>,

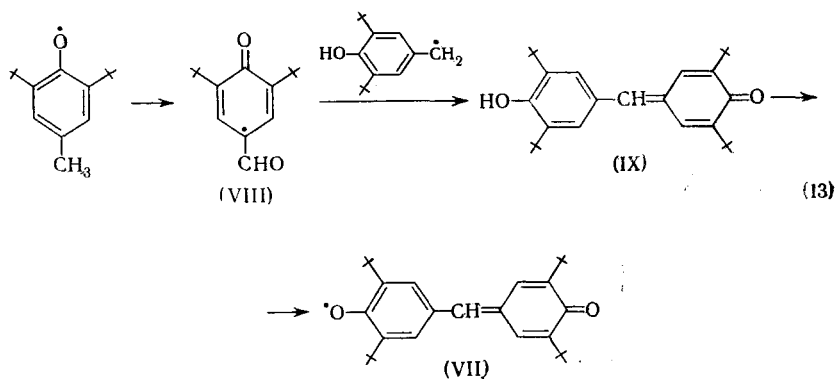


так как близкая по механизму реакция 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила с толуолом протекает с малой скоростью, энергия активации такой реак-

ции 23 ккал/моль и  $k_0 = 9,7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>65</sup>. Прямым доказательством в этом случае могло бы служить отсутствие зависимости константы скорости реакции от начальной концентрации фенола. Однако в литературе имеются только данные Беннета<sup>57</sup>, где начальная концентрация изменялась в пределах 5%. Интервал изменения концентрации в данном случае слишком узок, чтобы утверждать независимость полученной константы исчезновения 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфеноксила от концентрации фенола. Для объяснения появления среди продуктов реакции соединения (VII) в работе<sup>40</sup> предлагается следующая схема:

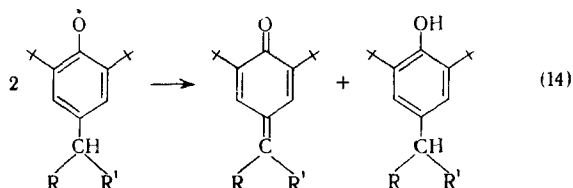


Эта схема действительно объясняет образование VII, найденного в работе<sup>68</sup>, однако с ней трудно согласиться, так как она противоречит четко установленному первому порядку расходования радикалов<sup>57, 59</sup>. Можно предполагать, что образованию радикала (VII) предшествует окисление феноксильного радикала, например, с образованием VIII. Последующий отрыв пара-заместителя в результате взаимодействия VIII с бензильным радикалом

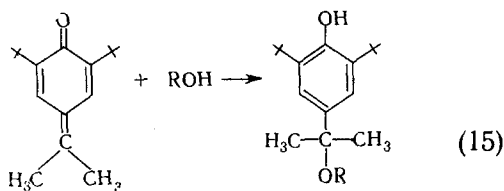


приводит к возникновению фенола (IX), при дальнейшем окислении которого образуется радикал (VII).

Характерной реакцией пространственно-затрудненных феноксилов с пара-заместителем, содержащим третичный  $\alpha$ -водородный атом в отсутствие кислорода, является реакция диспропорционирования с образованием соответствующего метиленхинона и исходного фенола <sup>45, 69</sup>.

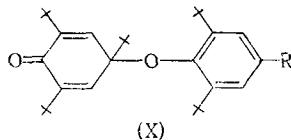


Подробно изучены свойства диметилметиленхинона, восстановление которого алюмогидридом лития приводит к регенерации исходного фенола, восстановление цинком в уксусной кислоте — к димерному продукту: 1,2-бис (3,5-ди-*трет.*-бутил-4-оксифенил) — 1,1', 2,2'-тетраметилэтану. В присутствии спирта идет реакция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

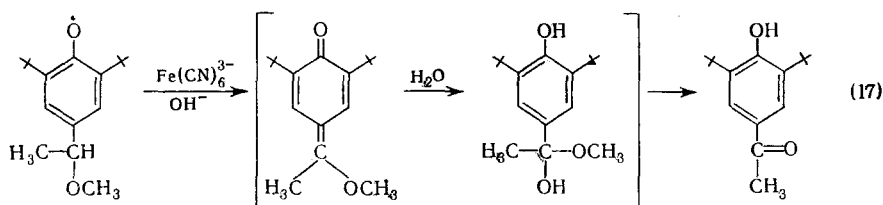
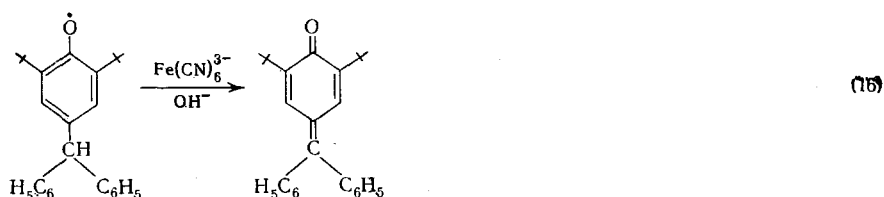


Образующиеся фенолы дают радикалы, близкие по стабильности к 2,4,6-три-*трет.*-бутилфеноксилу.

Характерные особенности обнаруживает реакция диспропорционирования 2,4,6-три-*трет.*-бутилфеноксила <sup>70</sup>. Продуктами такой реакции являются 2,4,6-три-*трет.*-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  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ - или  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OSn}_3$ -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-заместителем <sup>71</sup>. За расходом радикала следили по падению плотности при 630 *m*μ (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  $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > i\text{-C}_3\text{H}_7 > \text{циклогексил} > \text{втор.-C}_4\text{H}_9$  (что можно было ожидать, учитывая возрастающий объем заместителя в этом ряду). Энергия активации реакции повышается в последовательности  $i\text{-C}_3\text{H}_7 < \text{втор.-C}_4\text{H}_9 < \text{циклогексил}$ . Из полученных данных были вычислены параметры активации (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Константы скорости и параметры активации реакции диспропорционирования <sup>71</sup>

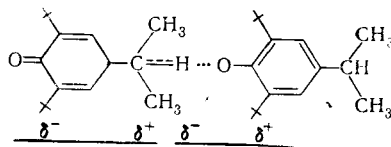
Радикал	Растворитель	$k$ , моль <sup>-1</sup> ·л·сек <sup>-1</sup> , 25°	$E$ , ккал/моль	$\Delta H^\ddagger$ , ккал/моль, 25°	$\Delta S^\ddagger$ , ккал/моль·град
2,6-Ди-трет.-бутил-4-изопропилфеноксил	Бензол	$2,17 \pm 0,01$	$6,23 \pm 0,15$	$5,74 \pm 0,14$	$-37,80 \pm 0,50$
	Циклогексан	$3,82 \pm 0,09$	$5,50 \pm 0,18$	$4,91 \pm 0,16$	$-39,46 \pm 0,59$
	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-трет.-бутил-4-втор.-бутилфеноксил	Бензол	$0,618 \pm 0,015$	$7,04 \pm 0,11$	$6,45 \pm 0,10$	
2,6-Ди-трет.-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  $\Delta H^\ddagger$  от  $\Delta S^\ddagger$  для различных растворителей (рис. 2), компенсационного эффекта с изокINETической температурой  $-9^\circ$ .

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 изокINETической, не может быть обнаружена линейная зависимость константы скорости (а, следовательно, свободной энергии активации) от диэлектрической постоянной растворителя. Для температур, существенно отличных от изокINETической, различие в энергии выравнивания диполей в ориентацию «голова — хвост» в двух средах с различными диэлектрическими постоянными  $D_1$  и  $D_2$  определяется формулой:

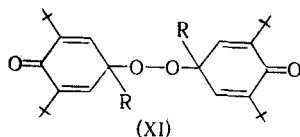
$$\Delta E = \frac{28,9\mu_A \mu_B \Delta D}{D_1 \cdot D_2 \cdot r^3}$$

где  $\mu_A$  и  $\mu_B$  — дипольные моменты двух диполей,  $r$  — расстояние между ними. Вблизи изокINETической температуры в данном случае обнаружена не вполне строгая (большой разброс) линейная зависимость  $\Delta H^\ddagger$  от  $\frac{D-1}{D}$ , что согласуется с результатами Лефлера и Альдера<sup>72</sup>. 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 кислорода<sup>42</sup>. Для соединений, имеющих  $\alpha$ -метиленовую группу, первичный радикал заменяется более стабильным вторичным радикалом, который образуется из первичного в результате окисления пара-заместителя. Спектр такого вторичного радикала представляет триплет 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, алкокси,  $C_6H_5$ ,  $C_6H_5CO$  и т. д.<sup>40, 44, 45, 73</sup>. Изучение свойств хинолидных перекисей показало, что перекись из 2,4,6-три-*трет.*-бутилфеноксила, например при  $100-120^\circ$ , разлагается с образованием неустойчивых радикалов<sup>40, 44</sup>, спектр которых представляет триплет с  $a_H = 1,2$  э. Предполагается, что распад перекиси идет по  $O-O$ -связи, с образова-

ТАБЛИЦА 7

Спектры ЭПР окисляющихся фенолов<sup>42</sup> (окислитель  $\text{PbO}_2$  в циклогексане)

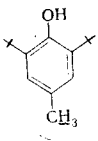
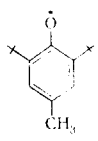
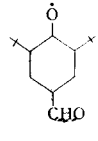
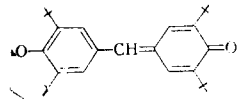
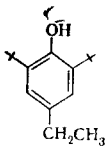
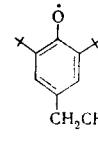
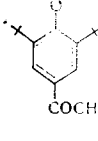
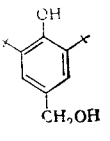
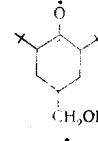
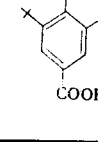
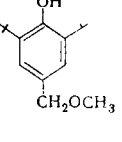
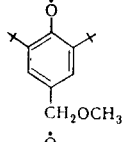
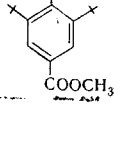
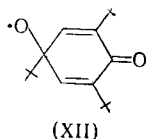
Фенол	Описание спектра	Время наблюдения	Константы расщепления, э					Радикал
			<i>o</i> -метиленовая группа	<i>m</i> -метиленовая группа	<i>p</i> -метиленовая группа	Н-кольца	Другие	
	а) квартет триплетов	немедленно	—	—	10,7	1,8	—	
	б) триплет	10 мин.	—	—	—	1,3	—	
	в) дублет квинтетов	несколько дней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

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

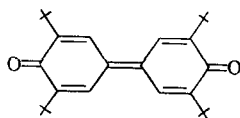
Фенол	Описание спектра	Время наблюдения	Константы расщепления, э					Радикал
			<i>o</i> -метиленовая группа	<i>m</i> -метиленовая группа	<i>p</i> -метиленовая группа	Н-кольца	Другие	
	а) триплет квинтетов	немедленно	—	—	10,4	1,9	1,9	
	б) триплет		—	—	—	1,2	—	
	а) триплет	немедленно	—	—	—	1,3	—	
	а) триплет	немедленно	—	—	—	1,8	—	

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



Сравнительное изучение реакции феноксила с кислородом проведено для ряда феноксилов, полученных окислением соответствующих фенолов щелочным феррицианидом калия<sup>70</sup>. Скорость реакции оценивалась по исчезновению окраски радикала. Было показано, что скорость исчезновения окраски убывает в ряду пара-заместителей *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO > CN. При переходе от C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> к CN скорость уменьшается в 10 раз, а при переходе от C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> к *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 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-циклогексацидиенов перекисей в случае, когда в пара-положении находятся C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO-группы. Окисление 2,6-ди-*трет*-бутил-4-нитрофенола и 3,5-ди-*трет*-бутил-4-

окисбензойной кислоты приводит к образованию димерного продукта (XIII), характерного для окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола<sup>17</sup>.

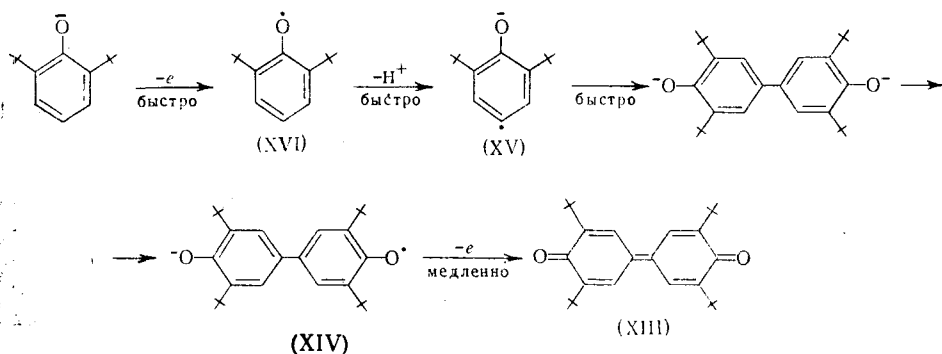


(XIII)

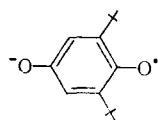
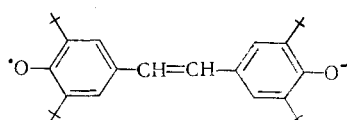
#### V. ОКИСЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

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 — хинолы.

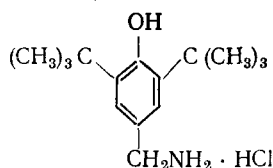
Рассмотрим с помощью метода ЭПР окисление простейшего представителя пространственно-затрудненных фенолов — 2,6-ди-*трет*-бутилфенола<sup>17</sup>. Продуктом его окисления в щелочной среде является дибензохинон (XIII). Если в ампулу с насыщенным воздухом спиртовым раствором фенола прибавить спиртовую 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 подрастается 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  $a_H = 1,5$  э. Спектр в виде триплета сохраняется несколько часов. Широкая синглетная линия, вероятно, принадлежит 2,6-ди-*трет*-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 дибензохинона (XIII). Спектр в виде триплета можно приписать 2,6-ди-*трет*-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  $KMnO_4$  в ацетоне сначала появляется широкая синглетная линия, которая затем расщепляется, давая квинтет. На основании анализа спектра может быть предложена следующая схема окисления:



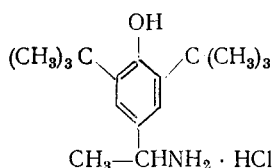
При окислении 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ионола) воздухом в щелочном ацетоне образуется радикал, спектр ЭПР которого состоит из 8 линий<sup>18</sup>. При недостатке кислорода спектр из 8 линий исчезает и появляется триплет с расщеплением 1,3 э и соотношением интенсивностей 1:2:1. Этот спектр может принадлежать либо радикалу (XVII), либо радикалу (XVIII)<sup>40</sup>. 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 радикалов<sup>40</sup>. Проведенное нами<sup>41</sup> изучение окисления четырех 2,6-ди-*трет*-бутил-4-аминосалкилфенолов (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 1:2:1<sup>42</sup>. Структура спектра сохраняется десятки минут при 45—67°. Кинетическая кривая радикала, имеющего триплетный спектр ЭПР, проходит через максимум, ниспадающая ветвь кривой представляет собой кривую распада радикалов. Большая часть кривой формально может быть описана уравнением первого порядка.

(XVII),  $a_H = 1,5 \text{ э}$ (XVIII),  $a_H = 1,6 \text{ э}$ 

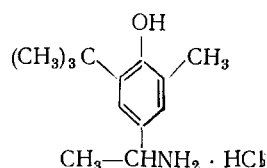
Радикалы, возникающие при окислении фенолов (XIX), (XX), (XXI) и (XXII), исчезают с одинаковой энергией активации 23 ккал/моль.



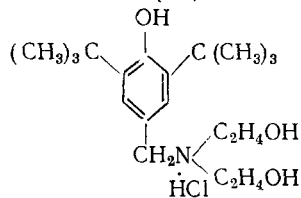
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

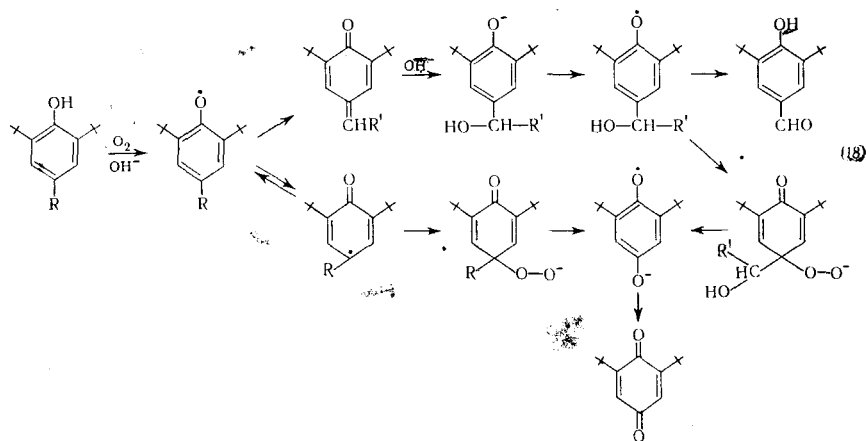
Все это позволяет утверждать, что мы имеем дело с одним и тем же радикалом во всех четырех случаях и что этот радикал не является первичным феноксильным радикалом. В спектрах первичных феноксильных радикалов из этих фенолов должны наблюдаться существенные различия. Так, первичный феноксильный радикал из 2,6-ди-*трет*-бутил-4-аминометилфенола (XIX), полученный при окислении этого фенола  $\text{PbO}_2$  в бензоле, имеет спектр ЭПР в виде триплета квинтетов с расщеплением в триплете 10,4 э и расщеплением в квинтете 1,9 э<sup>43</sup>, тогда как спектр феноксильного радикала из 2,6-ди-*трет*-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-*трет*-бутил-1,4-бензосемихинону (XVII). Отсутствие расщепления на *o*-заместителях в этих условиях приводит к идентичности спектров семихинонных ион-радикалов из 2-метил-6-*трет*-бутил-4-аминоэтилфенола (XXI) и из фенолов, имеющих две *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-группы в орто-положении.

Радикал, обнаруженный в работах <sup>17</sup> и <sup>40</sup> при окислении ионола в полярной среде, имеющий спектр ЭПР в виде триплета с расщеплением 1,3 э, также является 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензосемихиноном (XVII). В работе <sup>74</sup> нами показано, что образование 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензосемихинона является характерным для окисления в водно-спиртовом щелочном растворе молекулярным кислородом 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов, содержащих электронодонорные заместители в пара-положении. Окисление алкилфенолов кислородом в водно-спиртовом щелочном растворе, вероятно, начинается со стадии образования соответствующих фенокисильных радикалов, которые в условиях опыта крайне не устойчивы и способны либо диспропорционировать до соответствующих метиленхинонов, либо взаимодействовать с кислородом с образованием 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензосемихинона, что приводит к отрыву пара-заместителя независимо от структуры исходного 4-замещенного 2,6-ди-*трет*-бутилфенола.

В наших опытах при окислении некоторых 4-замещенных фенолов были выделены метиленхиноны, устойчивые в водно-спиртовом щелочном растворе. К таким метиленхинонам относятся  $\alpha$ -N,N-диметиламино-2,6-ди-*трет*-бутилметиленхинон и  $\alpha$ -метокси-2,6-ди-*трет*-бутилметиленхинон, которые под действием кислоты превращались в 4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегид (XXIII). Бензальдегид (XXIII) был обнаружен также в продуктах окисления 4-( $\beta$ -оксизтил) амин-2,6-ди-*трет*-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-*трет*-бутилфенола поглощение реакционной смеси в области 340 *m* $\mu$  связано с аминометиленхиноном <sup>75</sup>,  $\alpha$ -метокси-2,6-ди-*трет*-бутилметиленхинон дает полосу поглощения с максимумом при 325 *m* $\mu$ .

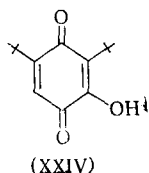
2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензосемихинон (XXII) образуется из промежуточной гидроперекиси пара-хинолидной структуры. На основании данных <sup>41, 74</sup> и литературных данных окисление алкилфенолов с электронодонорными заместителями в пара-положении молекулярным кислородом в полярных средах можно представить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



где  $R = CH_3$ ;  $C_2H_5$ ;  $CH(CH_3)_2$ ;  $CH_2OCH_3$ ;  $CH_2OC_2H_5$ ;  $CH_2NH_2$ ;  $CH_2N(CH_3)_2$ ;  $CH_3-CH(CH_2)$ ;  $CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ .

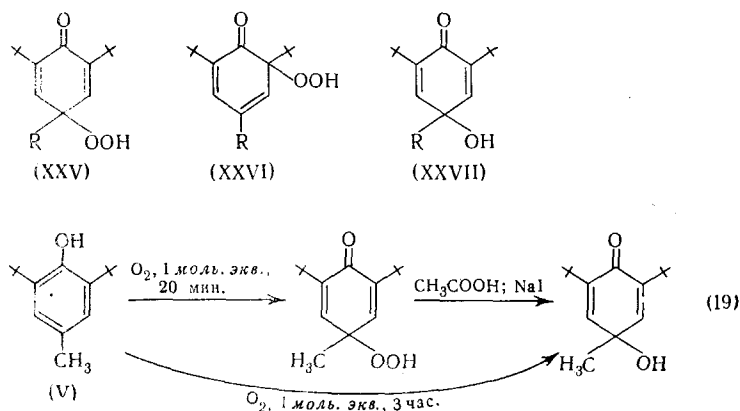
Соотношение продуктов реакции связано с условиями ее проведения. Образующийся в процессе реакции 4-окси-3,5-трет.-бутилбензальдегид не окисляется кислородом в условиях опыта и не взаимодействует ни с одним из продуктов реакции, поэтому по количеству оксиальдегида можно оценить направление реакции диспропорционирования фенокисильного радикала. При достаточной концентрации кислорода в системе фенокисильный радикал быстро превращается в семихинонный ион-радикал. Это приводит к тому, что процесс окисления будет определяться закономерностями окисления семихинона. 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 семихинона по реакции восстановления хинона в щелочной среде<sup>76, 77</sup> 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) обнаружен<sup>74</sup> оксихинон структуры (XXIV), структура его доказана ИК, ЭПР и ЯМР спектрами. Показано, что этот оксихинон образуется при непосредственном взаимодействии 2,6-ди-трет.-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<sup>74, 76, 77</sup>.



Гидроперекиси структуры (XXV) и (XXVI) являются характерными продуктами окисления пространственно-затрудненных фенолов молекулярным кислородом<sup>78-80</sup>. 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%<sup>78</sup>. Медленное поглощение (ограниченное поступление газа) того же количества кислорода приводит к образованию соответствующего хинола<sup>19</sup>:



Окисление 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола в аналогичных условиях в качестве основного продукта дает *о*-гидроперекись наряду с небольшим количеством *р*-гидроперекиси.

Интересны свойства этих гидроперекисей<sup>79</sup>. Восстановление *р*-гидроперекисей иодистым водородом приводит к соответствующим хинолам. Нагревание *р*-гидроперекиси (XXV, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) в течение 2 час. при 40° и pH 14 в спирте в присутствии кислорода приводит к изомерной *о*-гидроперекиси (XXVI, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) и соответствующему хинолу (XXVII, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). В тех же условиях *о*-изомер дает *р*-гидроперекись и соответствующий хинол, но с другим соотношением между ними (см. табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Изомеризация гидроперекисей (XXV) и (XXVI)  
(R=*трет*.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>75</sup>

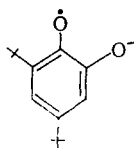
Гидроперекись	% образовавшегося при нагревании		Изомер хинола
	изомера	хинола	
<i>р</i> -Гидроперекись	19,5	30,5	0,64
<i>о</i> -Гидроперекись	21	29	0,72

Как видно из табл. 8, изомеризация сопровождается разложением гидроперекисей. На примере разложения *р*-гидроперекиси (XXV, R=CH<sub>3</sub>) было показано, что нагревание в указанных выше условиях приводит через 4 часа к разложению перекиси на 80%, основной продукт хинол (XXVII, R=CH<sub>3</sub>); 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 спирте<sup>80</sup> 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



*р*-Гидроперекись (XXV, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) обнаруживает подобную реакцию, однако выход в этом случае меньше.

Изучение разложения *р*-гидроперекиси (XXV, R=CH<sub>3</sub>) в щелочной среде методом ЭПР<sup>78</sup> обнаруживает через 4 часа нагревания характерный спектр семихинона пирокатехола (XXVIII); методом газо-жидкостной хроматографии и масс-спектроскопии идентифицирован изобутилен.



(XXVIII)

Если слить эквимольные растворы *р*-гидроперекиси (XXV, R=CH<sub>3</sub>) и ионола или гидроперекиси кумола и хинола (XXVII, R=CH<sub>3</sub>), то такой



ТАБЛИЦА 9

Свойства ЭПР спектров *О*-семихинонов, наблюдаемых при окислении 2,6-ди-*трет*-бутил-4-*Р*-фенолов

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

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

Герсман и Бикель<sup>80, 81</sup> предположили, что *о*-хинон или *о*-семихиноновый ион-радикал, образующиеся при разложении *о*-гидроперекиси, могут катализировать окисление фенолов. Данные<sup>82</sup> показывают, что *о*-хинон определенно образуется при окислении фенолов.

Подробное исследование кинетических закономерностей окисления пространственно-затрудненных фенолов в полярных средах проведено в работах<sup>80, 81</sup>. Кинетическая кривая поглощения кислорода имеет автокаталитический характер. Автокатализ окисления пространственно-затрудненных фенолов авторы объясняют каталитическим эффектом *о*-гидроперекиси (рис. 3); *р*-гидроперекиси каталитическим действием не обладают. Каталитический эффект *о*-гидроперекиси, по всей вероятности, связан с ее разложением, сопровождающимся образованием активного катализатора: *о*-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 ( $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изобутиронитрила) 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-диметоксиэтан (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 фенолятиону сохраняется до 80% превращения, при одинаковой концентрации

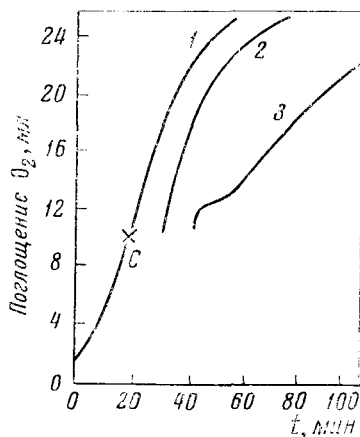


Рис. 3. Автоокисление 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола 1 — фенол, исходная концентрация  $4 \cdot 10^{-2}$  М; 2 — фенол, смешанный с *о*-гидроперекисью в отношении, соответствующем содержанию обоих компонентов в реакционной смеси в точке С; 3 — фенол, исходная концентрация равна концентрации фенола в реакционной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

ТАБЛИЦА 10

Автоокисление ионола (0,5—1,0  $\mu$ моль/30 мл)<sup>81</sup>

№	Молярность основания	Растворитель*	O <sub>2</sub> , см	t, °C	k, мин <sup>-1</sup>
1	0,10	A	76	25	0,92
2	0,10	A	76	0	0,12
3	0,25	A	76	0	0,12
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 <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	76	0	0,0024
9	0,10	100% CH <sub>3</sub> OH	76	0	0,0005

\* A—смесь трет.-бутиловый спирт—1,2-диметоксиэтан (1:1); в опыте № 6 была сделана добавка 20 мг 2,6-ди-трет.-бутилбензохинона, в опытах №№ 7, 8—20 мг *m*-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—диметоксиэтан 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 CH<sub>3</sub>OH, содержащем метилат калия.

ТАБЛИЦА 11  
Энергия активации катализированного окисления 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенола в 90%-ном C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>80</sup>

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

Эффективными катализаторами окисления пространственно-затрудненных фенолов оказались, как упоминалось выше, 2,6-ди-трет.-бутилбензохинон, дурохинон, *m*-динитробензол (табл. 11).

Изучение кинетических закономерностей катализа хиноном и полинитробензолами обнаружило

различия, которые авторы приписали различию в механизме катализа. Так окисление, катализируемое *m*-динитробензолом, 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 авторов<sup>81</sup>, указывает на обычный каталитический 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 каталитическом окислении полифенолов называется насыщением хинонного катализа<sup>83, 84</sup>. Независимость каталитического эффекта от концентрации хинона связана<sup>80</sup> с образованием комплекса между фенолом и хиноном, при этом взаимодействие с другой молекулой хинона становится маловероятным.

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

Было показано<sup>80</sup>, что *m*-динитробензол и хинон катализируют разложение *p*-гидроперекиси.

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

Поскольку каталитический эффект *m*-динитробензола на разложение *p*-гидроперекиси слабее, чем эффект, вызванный 2,6-ди-*трет*-бутилбензохиноном, то каталитический 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 каталитического 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 автокаталитического протекания процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
2. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Ляскофская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
3. Н. М. Эмануэль, в сб. Тр. симпозиума по фенольным соединениям, М., 1966 (в печати).
4. J. L. Bolland, P. ten Haave, Disc. Faraday Soc., 2, 252 (1948).
5. D. S. Davies, H. L. Goldsmish, A. K. Gupta, G. R. Lester, J. Chem. Soc., 1956, 4926.
6. P. Venker, H. Herzmann, Naturwiss., 47, 133 (1960).
7. J. S. Hogg, D. H. Lohmann, K. E. Russel, 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. Depatie, 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. Mayer, 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. Fairbourn, 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. Eyring, J. Phys. Chem., **63**, 1940 (1959).
22. К. Морокита, 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. Гейдерих, ЖФХ, **33**, 1516 (1959).
26. H. O. Hooger, P. J. Bray, J. Chem. Phys., **33**, 334 (1960).
27. G. E. Penketh, J. Appl. Chem., **1957**, 512.
28. H. Mauser, B. Nickkel, Elektrochemische Methoden und Prinzipien in der Molekular-Biologie, III Symposium, 1965, Akademie-Verlag, Berlin, **1966**, 401.
29. E. W. Steuber, K. Dimroth, Chem. Ber., **99**, 258 (1966).
30. L. F. Fiesser, J. Am. Chem. Soc., **52**, 5204 (1930).
31. Е. Коллин, Быстрые реакции в растворе, «Мир», М., 1966, стр. 287.
32. J. D. S. Goulden, 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. Taylor, 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. Beconsall, 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. Beconsall, S. Clough, G. Scott, Trans. Faraday Soc., **56**, 459 (1960).
43. Л. Г. Булавин, М. С. Постникова, А. И. Прокофьев, В. А. Шабалкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 408.
44. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд. АН СССР, 1963, стр. 56—94.
45. E. R. Altwick, Chem. Rev., **67**, 475 (1967).
46. R. Symons, Adv. Phys. Org. Chem., **1**, 283 (1963).
47. J. C. Schug, T. H. Brown, M. Karplus, J. Chem. Phys., **37**, 330 (1962).
48. N. M. Alterton, E. J. Land, G. Porter, Trans. Faraday Soc., **59**, 818 (1963).
49. H. H. Dearmann, 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. Pedroti, 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. Bennett, 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. Калибачук, 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. Norcross, Там же, **78**, 3797 (1956).
70. C. D. Cook, N. D. Gilmour, *J. Org. Chem.*, **25**, 1428 (1960).
71. C. D. Cook, B. E. Norcross, *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-Свешникова, 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