

УДК 541.515

СТАБИЛЬНЫЕ ФЕНОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

В. Д. Походенко, В. А. Хижный и В. А. Бидзилия

Статья посвящена рассмотрению и анализу литературных данных о реакциях, приводящих к образованию феноксильных радикалов, а также строению и свойствам этих радикалов.

При описании способов получения феноксильных радикалов рассмотрено взаимодействие пространственно-затрудненных фенолов с органическими перекисями и неорганическими окислителями, механизм термического распада циклогексадиенона, автоокисление пространственно-затрудненных фенолов, а также действие на фенолы γ - и УФ облучения.

В разделе, посвященном рассмотрению свойств феноксильных радикалов, обсуждено влияние пространственного экранирования реакционного центра, а также степени делокализации неспаренного электрона на стабильность феноксильных радикалов.

Обобщены имеющиеся в литературе данные о химических превращениях замещенных феноксильных радикалов. Рассмотрены их реакции рекомбинации, диспропорционирования и изомеризации, взаимодействие с кислородом и галогенами. Проанализировано влияние пространственных и полярных свойств заместителей на кинетику и механизм реакций переноса водорода от органических соединений к стабильным феноксильным радикалам. Библиография — 180 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	998
II. Реакции, приводящие к образованию феноксильных радикалов:	999
1. Взаимодействие пространственно-затрудненных фенолов с перекисными соединениями	999
2. Взаимодействие пространственно-затрудненных фенолов с неорганическими окислителями	1001
3. Разложение циклогексадиенона	1002
4. Автоокисление пространственно-затрудненных фенолов	1005
5. Действие на фенолы γ - и УФ облучения	1007
III. Свойства феноксильных радикалов:	1007
1. Свойства пространственно-затрудненных фенолов	1007
2. Стабильность феноксильных радикалов	1009
3. Реакции феноксильных радикалов	1012

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время пространственно-затрудненные фенолы находят широкое применение в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции полимерных материалов, окисления моторных топлив, масел и пищевых жиров¹⁻³. Кроме того, как показали Эмануэль с сотр., пространственно-затрудненные фенолы могут быть применены в качестве физиологически активных веществ в некоторых направлениях биологических исследований⁴⁻⁶.

Защитное действие ингибиторов фенольного типа связано с выведением из окисляющегося субстрата радикалов RO_2 и $R\cdot$, ответственных за цепную реакцию: $RO_2 + PhOH \rightarrow ROOH + PhO\cdot$. В результате этой реакции на смену активным радикалам $RO_2(R\cdot)$ приходят малоактивные радикалы $PhO\cdot$, неспособные продолжать цепную реакцию автоокисления.

Тормозящее действие ингибитора, введенного в окисляющееся вещество, зависит^{1,3} от: 1) активности радикала PhO^{\cdot} (чем менее активен PhO^{\cdot} , тем сильнее эффект торможения); 2) скорости реакции радикалов RO_2 и R^{\cdot} с ингибитором.

Создание современной теории действия ингибиторов, которая дала бы возможность направленно их подбирать и применять, тесно связано с развитием химии свободных радикалов и нахождением закономерностей для зависимости их образования и поведения от строения. В этой области за последние годы получены значительные результаты, не получившие, однако, достаточного обобщения в химической литературе.

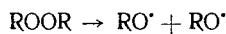
В настоящей работе рассмотрены реакции, приводящие к образованию стабильных феноксильных радикалов из пространственно-затрудненных фенолов, а также строение и поведение этих радикалов.

I. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

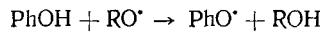
Основным методом получения феноксильных радикалов является взаимодействие фенолов с различными органическими и неорганическими окислителями, приводящее к отрыву атома водорода от гидроксильной группы. Феноксильные радикалы могут быть получены также при действии γ - и УФ излучения на фенолы, а также в результате гомолитического разрыва связи в некоторых органических молекулах. В данной главе будут рассмотрены реакции, приводящие к образованию стабильных феноксильных радикалов из пространственно-затрудненных фенолов, т. е. фенолов, содержащих различные объемистые заместители в орто-положении по отношению к гидроксильной группе.

1. Взаимодействие пространственно-затрудненных фенолов с перекисными соединениями

Термическое разложение органических перекисей в инертных растворителях представляет собой спонтанную мономолекулярную реакцию, протекающую с образованием свободных радикалов^{7, 8}:

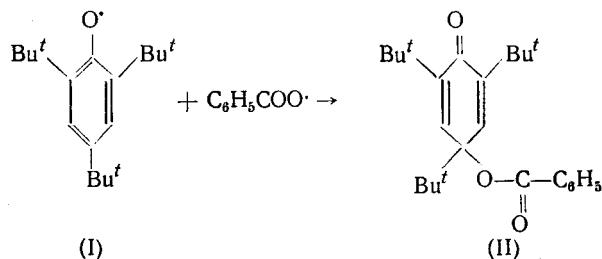


Образующиеся по этой реакции радикалы RO^{\cdot} способны атаковать молекулы фенолов, давая соответствующие феноксильные радикалы:



Аналогичным образом протекает реакция фенолов со свободными радикалами, которые образуются при разложении гидроперекисей, катализируемом нафтенатом кобальта^{9, 10}.

Взаимодействие 2,4,6-три-*трет.*-бутилфенола с перекисью бензоила приводит к окрашиванию раствора в синий цвет, характерный для 2,4,6-три-*трет.*-бутилфеноксильного радикала (I)¹¹. Спектрофотометрическое изучение этого процесса¹² показало, что реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка и включает в качестве промежуточной стадии образование соответствующего феноксильного радикала, который затем гибнет, по-видимому, по реакции:



Непосредственное обнаружение феноксильных радикалов в реакции пространственно-затрудненных фенолов с перекисными соединениями стало возможным с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Было обнаружено, что взаимодействие 2,6-ди-*тетр*-бутил-4-метилфенола^{13, 14}, 2,6-ди-(1,1'-диметилпропил)-4-метилфенола, 2,6-ди-(1,1'-диметилгексил)-4-метилфенола¹³ и 2,4,6-три-*тетр*-бутилфенола¹⁴ с перекисью бензоила, гидроперекисью *p*-*тетр*-бутилкумона или перкарбонатом циклогексила приводит к возникновению спектров ЭПР, хорошо согласующихся со строением соответствующих феноксильных радикалов. Интересно отметить, что в этих работах не отмечалось изменение структуры спектров ЭПР в ходе реакции. Это говорит о том, что радикалы, образующиеся при разложении перекисей, быстро реагируют с феноксильными радикалами, предотвращая тем самым их дальнейшие превращения. Характер алкильных заместителей в орто- и пара-положениях по отношению к феноксильному гидроксилу влияет не только на строение конечных продуктов реакции взаимодействия фенолов с перекисями, но и на ее скорость. Изучение зависимости скорости реакции перекисных радикалов с фенолами от строения заместителей в молекуле фенола, кроме чисто теоретического, имеет еще и важное практическое значение, так как тормозящее действие ингибиторов во многом определяется скоростью взаимодействия перекисных радикалов с молекулами ингибитора (эффективность ингибитора); причем при введении в реакцию различных ингибиторов в одинаковых концентрациях наиболее эффективным оказывается ингибитор, реагирующий быстрее.

Ингольд¹⁵ при исследовании окисления минерального масла в присутствии ряда 2,6-ди-трет.-бутил-4-замещенных фенолов обнаружил, что электронодонорные заместители в пара-положении фенола, если они малы по объему, увеличивают относительную активность ингибитора. При этом наблюдается линейная зависимость $\lg \frac{k}{k_0}$ (где k и k_0 — константы скорости исследуемого и стандартного ингибитора в данной реакции) от констант заместителей σ Гамметта. Такая же хорошая корреляция между ингибирующей активностью 2,6-ди-трет.-бутил-4-алкилфенолов и σ Гамметта наблюдалась и при окислении метилолеата¹⁶. В случае объемистых заместителей в пара-положении относительные ингибирующие активности хорошо коррелируются с константами заместителей Тафта¹⁵, которые учитывают пространственные факторы. При изучении взаимодействия трет.-бутиксильных радикалов с дейтерированными в OH группе 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенолом (ионолом) и 2,6-ди-трет.-бутилфенолом, а также стирилперокси-радикалов с 4-алкилфенолами были обнаружены кинетические изотопные эффекты (соответственно $k_H/k_D=6,14$ ¹⁷ и $k_H/k_D=10,5$ ¹⁸), указывающие на то, что стадией, лимитирующей скорость процесса, является перенос водорода от молекул фенола к атакующему радикалу. Для выяснения влияния заместителей на

легкость образования полярного переходного состояния в реакции стирилперокси-радикалов с мета-, пара-¹⁸ и орто-замещенными фенолами¹⁹, а также *трет*.-бутоксильного радикала с 2,4,6-триалкилфенолами²⁰ была сделана корреляция логарифмов констант скорости с константами σ^+ Брауна для электрофильных заместителей. При этом была обнаружена линейная зависимость между ними со значениями константы реакции ρ , равными 1,30 для 2,6-диметил- и 1,11 для 2,6-ди-*трет*.-бутилфенолов. Малая величина ρ для указанных фенолов свидетельствует о незначительном разделении зарядов в переходном состоянии этой реакции.

Подобно радикалам RO^\cdot и ROO^\cdot , гидроксильные радикалы, реагируя с фенолами, приводят к образованию перекисных соединений типа $\text{PhO}-\text{OPh}$ и $\text{PhO}-\text{OH}$ ^{21, 22}. В качестве источника радикалов $\cdot\text{OH}$ обычно применяли систему $\text{H}_2\text{O}_2+\text{FeSO}_4$ (реактив Фентона). Образование феноксильных радикалов при реакции 2,6-ди-*трет*.-бутил-4-метилфенола (ионола) с гидроксильными радикалами наблюдали Ершов и Злобина²³ с помощью метода ЭПР. В качестве источника гидроксильных радикалов в этом случае была использована перазотистая кислота, гомолитически расщепляющаяся в растворе с образованием радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{ONO} \rightleftharpoons \text{NO}_2$ ^{24, 25}. Аналогичные результаты получили Ершов с сотр.²⁶ при использовании в качестве окислителей алкилнитритов, легко расщепляющихся по гомолитическому механизму с образованием радикалов RO^\cdot и NO^\cdot . Разложение алкилнитритов в присутствии алкилфенолов приводит к появлению соответствующих феноксильных радикалов, что обнаруживается как по появлению характерной окраски, так и по спектрам ЭПР.

2. Взаимодействие пространственно-затрудненных фенолов с неорганическими окислителями

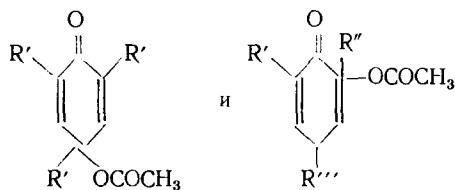
Описанные выше реакции пространственно-затрудненных фенолов с перекисными соединениями дают, как правило, кроме первичного феноксильного радикала различные продукты присоединения к нему перекисного остатка. Для изучения стабильности и поведения феноксильных радикалов необходимо проводить окисление фенолов таким образом, чтобы в субстрате, содержащем радикалы PhO^\cdot не было других активных радикалов, способных рекомбинировать с ними. Этим требованиям удовлетворяют такие окислители как двуокись свинца^{12, 14, 27-33, 35-37}, окись серебра, феррицианид калия³⁸⁻⁴² и сульфат церия^{43, 44}. Реакцию окисления фенолов под действием таких окислителей в общем виде можно представить следующим образом:



С помощью этих окислителей было установлено, что феноксильные радикалы, образующиеся при окислении фенолов, обладают разной стабильностью, что определяется их способностью к дальнейшим превращениям. Так, окисление 2,4,6-три-*трет*.-бутилфенола^{28, 45-48} и некоторых других фенолов приводит к образованию феноксильных радикалов, способных «жить» в отсутствие кислорода очень продолжительное время. В противоположность этому, при окислении ионола возникает менее стабильный феноксильный радикал, превращения которого дают разнообразные конечные продукты. Фенолы, не содержащие в орто-положениях объемистых заместителей, дают при окислении еще менее стабильные радикалы, время жизни которых сокращается до сотых долей секунды. Для изучения таких радикалов с помощью метода ЭПР необходимо соз-

дать достаточную для их обнаружения стационарную концентрацию. Для этого особенно плодотворно использование проточной системы, при которой растворы фенола и окислителя смешиваются непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. Используя такую методику, Стоун и Уотерс^{43, 44} изучили спектры ЭПР и строение радикалов, образующихся при окислении ряда неэкранированных или слабо экранированных фенолов. В некоторых случаях, когда окисление фенолов протекает слишком быстро, применяли более мягкий окислитель — окись ртути HgO ³⁷. Образование феноксильных радикалов при окислении ионола посредством HgO наблюдается лишь при нагревании раствора до 60° ⁵⁰, в то время как окисление с помощью PbO_2 и $K_3Fe(CN)_6$ мгновенно приводит к возникновению феноксильных радикалов уже при комнатной температуре⁵⁰⁻⁵³.

Окисление фенолов тетраацетатом свинца $[Pb(CH_3COO)_4]$ и перекисью ацетила приводит к образованию соответствующих *p*- и *o*-хинолацетатов⁵⁴⁻⁵⁸:



где $R' = CH_3$; $R'' = CH_3$ или H ; $R''' = CH_3$.

Радикальный механизм взаимодействия фенолов с $Pb(CH_3COO)_4$ был доказан Эмануэлем с сотр.⁵⁹ по возникновению в спектрах ЭПР сигналов первичных феноксильных радикалов из 2,4-три-*тетрет*-бутилфенола; 2,6-ди-*тетрет*-бутилфенола и 2,6-ди-*тетрет*-бутил-4-этилфенола. Эти авторы отметили также образование радикалов из неэкранированных фенолов, таких как *p*-крезол, *p*-этилфенол и фенол, что подтверждает радикальный механизм этой реакции также в случае неэкранированных фенолов. Обнаружение в этом случае радикалов из неэкранированных фенолов довольно удивительно, поскольку при использовании других окислителей эти радикалы не удавалось зарегистрировать из-за их крайне малой стабильности. По нашему мнению, можно предположить, что короткоживущие радикалы, образующиеся при окислении фенолов тетраацетатом свинца, могут образовывать комплекс с окислителем или с продуктами его распада, что приводит к их стабилизации.

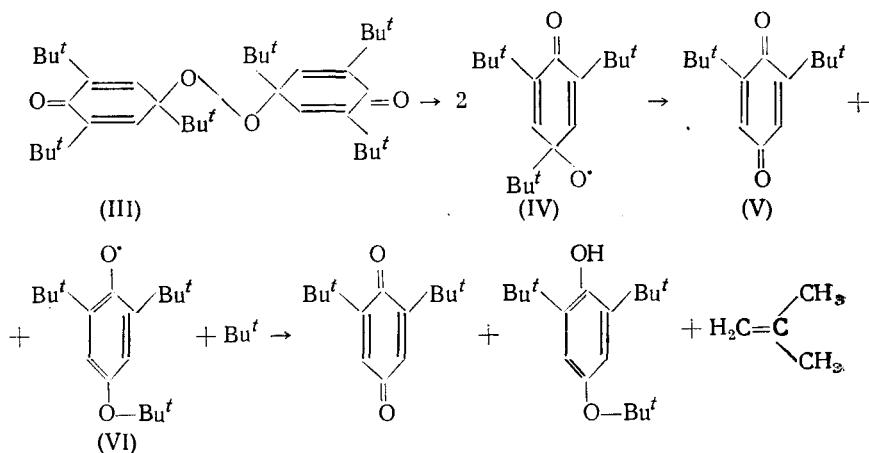
Окисление пространственно затрудненных фенолов солями карбоновых кислот, например, $Cu(OCOR)_2$, протекает, вероятно, также по радикальному механизму, так как основными продуктами реакции, как и в случае таких одноэлектронных окислителей как PbO_2 , $K_3Fe(CN)_6$, являются димеры, спаренные, в зависимости от строения исходного фенола, в орто- и пара-положениях⁶⁰.

Непосредственное обнаружение феноксильных радикалов методом ЭПР осуществили Разуваев с сотр.^{61, 62} при изучении окисления фенолов в присутствии комплексного катализатора $Cu^{+2} +$ амин.

3. Разложение циклогексадиенонон

Как уже указывалось, в настоящее время общепринят гомолитический механизм разложения органических перекисей типа $ROOR$ ³⁶. Возникновение радикалов при их разложении было подтверждено разными

способами, в частности, по инициированию реакций автоокисления и полимеризации в присутствии разлагающейся перекиси, по замедлению скорости распада перекиси при наличии ингибиторов свободно-радикальных реакций и др. Однако непосредственно наблюдать свободные радикалы при термическом разложении органических перекисей до последнего времени не удавалось, так как эти радикалы недостаточно стабильны для регистрации их методом ЭПР. Бродский и Походенко⁶³ предприняли попытку доказать гомолитический механизм распада перекисей с помощью метода ЭПР. Авторы исходили из предположения о том, что, если в молекуле перекиси ROOR остатки R представить в виде стабильных феноксильных радикалов, то разложение ее по гомолитическому механизму давало бы достаточно стабильные радикалы для их регистрации с помощью ЭПР. С этой целью была синтезирована перекись бис-(1,3,5-три-трит.-бутил-циклогексадиен-2,5-она) (III)^{27, 28, 46, 64}. Ранее было найдено^{28, 65}, что продуктами разложения этой перекиси являются 2,6-ди-трит.-бутил-4-трит.-бутилоксиленол, 2,6-ди-трит.-бутилбензохинон и изобутилен. Для объяснения возникновения этих продуктов Мюллер предположил⁶⁵, что разложение перекиси идет по ионному механизму с перемещением трит.-бутильного остатка от атома углерода к атому кислорода. Однако при нагревании этой перекиси до 200° было обнаружено⁶³ возникновение интенсивного сигнала ЭПР, состоящего из трех компонент 1:2:1 и расщеплением между ними 1,3 Гц. При изучении ИК спектров продуктов разложения перекиси было найдено⁶³, что в них, в отличие от спектра исходной перекиси, появляется полоса 3650 см⁻¹, отвечающая OH-группе пространственно-затрудненных фенолов. На основании этого был предложен следующий механизм разложения перекиси (III), объясняющий возникновение конечных продуктов реакции:

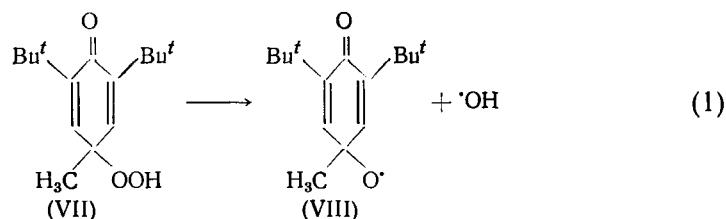


Наблюдаемый спектр ЭПР продуктов разложения перекиси принадлежит феноксильному радикалу (VI), в котором неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными *m*-атомами водорода. Константа расщепления между компонентами этого сигнала имеет величину, близкую к полученной ранее⁵³ для этого радикала, образованного при окислении соответствующего фенола. Предположение о том^{66, 67}, что наблюдаемый при разложении перекиси триплетный сигнал ЭПР принадлежит радикалу (IV), в котором наличие атома кислорода в пара-положении приводит к уменьшению константы расщепления, обычно равной 1,7 *gs* в случае 2,4,6-три-*тетр*-бутилфеноксильного радикала до 1,3 *gs*,

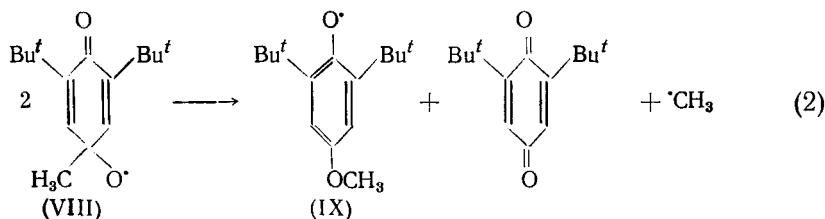
кажется ошибочным, если учесть малую вероятность наблюдения такого радикала в спектрах ЭПР ввиду его малой стабильности, объясняющейся невозможностью делокализации неспаренного электрона по бензольному кольцу и отсутствием объемистых групп, экранирующих реакционный центр.

Радикальный механизм разложения перекиси (III) был доказан позднее с помощью ЭПР также при проведении реакции в растворе ксиола при 80° ⁶⁸.

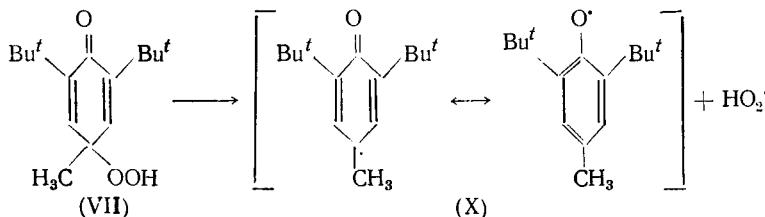
Термическое разложение 4-гидроперокси-4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-она (VII) также сопровождается образованием феноксильных радикалов⁶⁹. Исходя из общепринятых представлений, этот процесс следовало бы представить следующим образом:



Последующее диспропорционирование радикалов (VIII) должно было бы привести к феноксильному радикалу (IX), как описано выше:



Однако наблюдаемый в этой работе сигнал ЭПР (квадруплет 1:3:3:1, тройной 1:2:1, $a_1 = 11$ Гц, $a_2 = 1,7$ Гц) нельзя приписать ни радикалу (VIII), ни радикалу (IX), образующимся по схемам (1) и (2). Параметры этого спектра (число линий, соотношение интенсивностей и константы расщепления) полностью отвечают 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфеноксильному радикалу (X)^{51, 52, 66}. На основании этого было сделано предположение⁶⁹, что первичным актом разложения гидропероксида является отщепление гидроперокси-радикала с образованием феноксильного радикала:



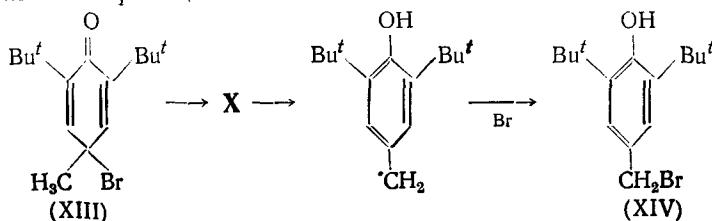
Подобный необычный путь термического разложения органических перекисных соединений без разрыва связей О—О был обнаружен также при нагревании 4-*трет*-бутилперокси-4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-она (XI), приводящем к 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфено-

ксильным радикалам⁷⁰, и *бис*-(1-фенил-3,5-ди-*трет*-бутилциклогексадиен-2,5-он)-перекиси (XII), сопровождающееся образованием 2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенилфеноксильных радикалов⁷¹.

Радикалы, образующиеся при термическом разложении органических перекисей, являются хорошими инициаторами процессов полимеризации^{7, 8}. Было показано⁵⁰, что термическое разложение перекиси (III), идущее, как указано выше, с разрывом перекисной связи O—O, дает радикалы, инициирующие полимеризацию метилметакрилата. В противоположность этому разложение гидроперекиси (VII) в присутствии метилметакрилата и винилацетата не вызывает полимеризацию последних⁶⁹, в согласии с обнаруженным ранее⁷¹ отсутствием инициирования полимеризации акрилонитрила продуктами распада перекиси (XII), разложение которой также осуществляется без разрыва перекисной связи.

Из изложенного видно, что перекисные соединения, образованные из пространственно-затрудненных фенолов, могут разлагаться при нагревании двояким образом: с расщеплением либо перекисной связи [перекись (III)], либо связи C—O группы C—O—O—R [перекиси (VII), (XI), и (XII)]. В том случае, когда расщепление идет по O—O-связи, образуются активные радикалы типа (IV), инициирующие полимеризацию мономеров. В отличие от этого, феноксильные и перокси-радикалы, возникающие при разложении перекисей с разрывом связи C—O группы C—O—O—R, не обладают способностью инициировать полимеризацию мономеров из-за своей сравнительно высокой стабильности.

Одним из примеров реакций разложения циклогексадиеноидных структур с образованием феноксильных радикалов является хино-бензильная перегруппировка хинобромида ионола (XIII)⁷², нагревание которого приводит к соответствующему оксибензилбромиду (XIV). Имеющиеся в литературе данные позволяли приписывать этому процессу как ионный⁷³, так и радикальный механизм⁷⁴. Согласно результатам недавней работы⁷², нагревание XIII в резонаторе спектрометра ЭПР приводит к возникновению сигнала ЭПР, отвечающего 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфеноксильному радикалу (X)^{51, 52}. На основании этого была предложена⁷² следующая схема реакции:



Феноксильный радикал (X) образуется также при обработке (XIII) перекисью бензоила, металлической ртутью и при УФ облучении. Возникновение соответствующего феноксильного радикала зарегистрировано также при подобной обработке хинобромида 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола⁷².

4. Автоокисление пространственно-затрудненных фенолов

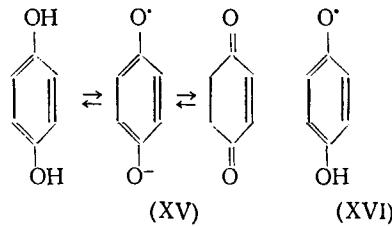
Автоокисление органических соединений сопровождается образованием свободных радикалов^{1, 3}, зарегистрированных в ряде случаев с помощью метода ЭПР⁶⁶.

При окислении пространственно-затрудненных фенолов было обнаружено образование в качестве конечных продуктов соединений типа

PhO—OH и PhO—OPh^{75–80}, аналогичных продуктам радикального взаимодействия пространственно-затрудненных фенолов с органическими перекисями (см. разд. 1 этой главы). Радикальный механизм автоокисления фенолов получил в последние годы экспериментальное подтверждение с помощью метода ЭПР.

Адамс с сотр. наблюдали возникновение восьми линий (1:1:3:3:3:3:1:1) в спектре ЭПР при автоокислении ионола в щелочной среде⁸¹. Объяснение такого строения спектра ЭПР в этой работе не приводится. Более тщательно реакция автоокисления была изучена позднее⁸² на примере ряда 2,6-ди-трет.-бутил-4-R-фенолов. Было показано, что в ходе реакции образуются радикал-ионы семихинона замещенного пирокатехина, зарегистрированные с помощью метода ЭПР.

Реакция автоокисления *p*-оксифенолов (гидрохинонов) также сопровождается образованием радикал-ионов семихинона, что было доказано еще в 30-х годах Михаэлисом с сотр.^{83, 84}:



Образующийся по этой реакции радикал-ион стабилизирован резонансом, что позволяет наблюдать его с помощью метода ЭПР. Спектр ЭПР **XV**^{85, 86}, представляющий квинтиплет $1:4:6:4:1$ ($a=2,37$ Гц), согласуется с равнотенностью всех четырех протонов бензольного кольца.

Радикал-ион семихинона оказался удобным объектом для изучения влияния заместителей на распределение спиновой плотности в кольце⁸⁷, для выяснения индуктивного действия заместителей^{88, 89} и для экспериментальной проверки теории сверхсопряжения⁹⁰.

В отличие от **XV** недиссоциированный семихинон (**XVI**) малостабилен и его не удавалось обнаружить прямым методом.

В недавней работе Походенко и Хижного⁹¹ зарегистрированы незаряженные семихионные радикалы в нейтральной среде (бензол) с помощью метода ЭПР при окислении гидрохинонов, содержащих в орто-положениях объемистые алкильные заместители. Так, при окислении раствора 2,6-ди-*трет*.-бутилгидрохинона в бензоле PbO_2 возникает тройной сигнал (1:2:1) с константой расщепления 1,75 gc , отвечающий незаряженному семихионному радикалу. Автоокисление этого же соединения в щелочной среде также дает тройной сигнал, но с уменьшенной константой сверхтонкого расщепления (1,2 gc), приписанный радикал-иону семихиона. По стабильности незаряженный и заряженный радикалы семихиона сильно отличаются друг от друга: удаление окислителя (PbO_2) в первом случае приводит к мгновенному исчезновению сигнала ЭПР, в то время как тщательная откачка окислителя (кислорода) во втором случае не вызывает быстрого исчезновения сигнала ЭПР.

5. Действие на фенолы γ - и УФ облучения

Как видно из сказанного, большинство реакций, приводящих к образованию феноксильных радикалов, связано с отщеплением водорода от гидроксильной группы фенола под действием окисляющих реагентов. В последние годы было показано, что разрыв связи О—Н фенолов с образованием радикалов может проходить под действием ионизирующего облучения. Так, воздействие рентгеновского или УФ излучения на 2,4,6-три-*трит*-бутилфенол в твердом виде или в растворе бензола приводит к образованию стабильного радикала, спектр ЭПР которого имеет вид одиночной линии шириной 3 $g\text{c}$ ⁹². Облучение 2,4,6-триизопропилтиофенола вызывает образование соответствующего дисульфида⁹², однако спектр ЭПР при этом зарегистрировать не удалось, что связано, по нашему мнению, с малой стабильностью образующегося радикала. Обнаружение нестабильных радикалов при облучении облегчается применением низких температур. Так, были изучены спектры ЭПР радикалов, полученных фотолизом ряда тиофенолов при 77° К⁹³, γ -облучением твердого *бис*-фенола⁹⁴. Используя УФ облучение для инициирования разложения перекиси *трит*-бутила в присутствии ряда фенолов при температурах до —30°, было обнаружено с помощью метода ЭПР образование первичных феноксильных радикалов⁹⁵.

III. СВОЙСТВА ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

1. Свойства пространственно-затрудненных фенолов

Пространственно-затрудненные фенолы, окисление которых приводит к феноксильным радикалам, обладают рядом специфических свойств. Наличие экранирующих алкильных заместителей в орто-положениях по отношению к гидроксильной группе фенола вызывает потерю таких типичных фенольных свойств как растворимость в воде и щелочах, способность давать цветную реакцию с FeCl_3 и способность реагировать с металлическим Na , RMgBr или диазометаном^{96, 97}.

Объемистые орто-заместители затрудняют связывание водорода группы О—Н с другими молекулами, что сказывается на скорости реакций и способности к образованию водородной связи. Ранее уже отмечалось тормозящее действие объемистых заместителей на скорость реакции фенолов с перекисями. Так, при изучении взаимодействия радикалов RO_2 с 2,6-ди-алкил-4-метилфенолами было найдено, что скорость процесса снижается с увеличением объема заместителей в положениях 2 и 6 в следующей последовательности: 2,6-диметил > 2,6-диизопропил > 2-*трит*-амил > 2-*трит*-октил > 2,6-ди-*трит*-бутил > 2,6-ди-*трит*-амил > 2,6-ди-*трит*-октил > 2-*трит*-бутил-6-*трит*-октил^{19, 20}. Аналогичное влияние заместителей отмечено также при изучении скорости окисления фенолов тетраацетатом свинца⁵⁵, ацетилировании⁹⁸ и алкилировании алкилгалогенидами⁹⁹.

Пространственное экранирование гидроксильной группы фенола приводит к резкому снижению его кислотности, так же как это имеет место в случае карбоновых кислот¹⁰⁰⁻¹⁰². Большие группы препятствуют сольватации образующегося в результате диссоциации аниона и, таким образом, уменьшают его стабильность. Кроме этого, возможно, что алкильные заместители в молекуле фенола, как и в случае экранированных уксусных кислот, понижают эффективную диэлектрическую постоянную вокруг ОН-группы, что увеличивает электростатическую энергию аниона и посредством этого уменьшает константу диссоциации^{100, 101}.

Естественно предположить, что пространственное экранирование гидроксильной группы ответственно и за снижение электропроводности растворов замещенных фенолов. Отношение величины удельной электропроводности *p*-алкилфенола к удельной электропроводности *o*-изомера в растворе равно 14 для крезолов, 336 для изопропилфенолов и 136 для *трет*.-бутилфенолов¹⁰³.

Как уже сказано, экранирование гидроксильной группы объемистыми заместителями в орто-положениях препятствует образованию ассоциатов замещенных фенолов с другими молекулами. В большом числе работ было показано, что в отличие от незамещенного фенола¹⁰⁴⁻¹⁰⁶, пространственно-затрудненные фенолы не имеют склонности к образованию межмолекулярной водородной связи¹⁰⁷⁻¹¹⁰. Для ионола появление в ИК спектрах слабых полос, отвечающих водородной связи, наблюдается лишь в сильно основных растворителях¹¹¹. Группы менее объемистые, чем *трет*.-бутильная, оказывают меньшее влияние на образование водородной связи^{109, 112, 113}.

Исследование растворов фенолов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) также подтверждает решающее влияние стерических факторов на возможность образования водородной связи¹¹⁴⁻¹¹⁷, при этом наблюдается хорошая корреляция между величиной химического сдвига от водородной связи¹¹⁷ и сдвигом частот в ИК спектрах¹⁰⁷.

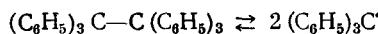
Частоты валентных колебаний гидроксильной группы в феноле изменяются с введением алкильных заместителей в орто-положения, причем увеличение частоты в 2,6-ди-*трет*.-алкилфенолах по сравнению с незамещенным фенолом ($\Delta\nu = 34 \text{ см}^{-1}$)¹¹⁸⁻¹²⁰ слишком велико для того, чтобы его можно было объяснить только индуктивным влиянием алкильных заместителей.

На первый взгляд такое увеличение частоты валентных колебаний гидроксильной группы можно приписать нарушению копланарности группы OH с кольцом, что привело бы к уменьшению сопряжения и увеличению частоты. В литературе имеются доказательства такого влияния заместителей на копланарность отдельных групп молекул¹²¹⁻¹²⁴. Однако исследование частот валентных колебаний группы OH в 4-замещенных и 2,6-ди-алкил-4-замещенных фенолах показывает, что частоты и интенсивности полос хорошо коррелируются с σ константами заместителей Гамметта^{108, 118-120}. Наклон прямых в обоих случаях одинаков¹¹⁸ и равен $13,7 \text{ см}^{-1}$. На этом основании был сделан вывод, что группа OH в 2,6-ди-алкилфенолах, так же как и в незамещенных в орто-положениях фенолах, копланарна с кольцом. Наблюдаемое возрастание частоты Ингольд¹²⁰ объяснило взаимодействием электронных облаков гидроксильной и орто-алкильной групп. Подобное объяснение было применено для интерпретации результатов исследования химических сдвигов сигнала ЯМР от группы OH ряда моно- и ди-орто-замещенных фенолов, показавших, что с увеличением объема орто-заместителей экранирование гидроксильного протона увеличивается¹²⁵. При сопоставлении значений ν и τ обнаруживается корреляция этих величин, свидетельствующая, по-видимому, об общности причин, вызывающих их изменение. Хотя описанные результаты подтверждают копланарность группы OH с кольцом, точность опытов не исключает возможности того, что она слегка повернута. Энергия сопряжения данной группы с кольцом изменяется как $\cos^2 \theta$ (где θ — угол поворота)^{121, 126}, т. е. даже довольно значительный поворот связи под действием объемистых заместителей не уничтожает полностью сопряжения. В силу этого, при малых величинах θ можно и не обнаружить подобного отклонения в ИК спектрах.

Рассмотренные в данном разделе факты свидетельствуют о большой специфичности пространственно-затрудненных фенолов, благодаря наличию в орто-положениях по отношению к гидроксильной группе объемистых алкильных заместителей. Пространственное экранирование обусловливает ряд необычных свойств и у радикалов, образующихся при отрыве водорода из гидроксильной группы таких фенолов, и, прежде всего, их высокую стабильность.

2. Стабильность феноксильных радикалов

Наиболее полно причины, приводящие к стабилизации радикалов, рассмотрены на примере трифенилметильных радикалов, образующихся при диссоциации гексафенилэтана^{7, 127-129}:



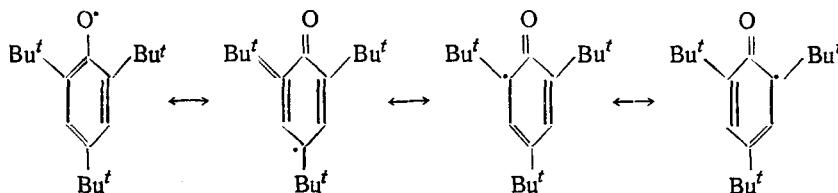
Основными факторами, определяющими стабильность свободных радикалов, являются: 1) степень пространственного экранирования атома, формально несущего неспаренный электрон; 2) степень делокализации неспаренного электрона.

Введение в пара-положения бензольных ядер трифенилметильного радикала фенильных групп приводит к увеличению стабильности радикала¹³⁰⁻¹³¹, что объясняется дополнительными возможностями для делокализации неспаренного электрона¹³². Аналогичное влияние наблюдается при замене фенильных колец на нафтильные. С другой стороны, заместители в орто-положениях фенильных колец приводят к большей стабилизации радикала, чем те же заместители в пара-положении^{133, 134}.

По мнению Разуваева и сотр.¹³⁵, устойчивость радикала может быть обусловлена его внутри- и межмолекулярной стабилизацией. При изучении кинетики гибели замещенных нафтоксильных радикалов была показана важность как пространственных, так и энергетических факторов. Увеличение стабильности радикалов происходит также за счет образования комплексов с электронодонорными растворителями. Возможность взаимодействия свободных радикалов со средой была доказана¹³⁷ с помощью метода ЭПР и на примере азотокисных радикалов, образующих водородную связь с участием непарного электрона с полярными растворителями.

Рассмотрим теперь факторы, приводящие к стабилизации феноксильных радикалов.

Для пространственно-затрудненных феноксидов, как показали ИК спектры и спектры ЭПР*, характерна делокализация неспаренного электрона¹³⁸:



В ИК спектрах феноксильных радикалов имеется дублетная полоса в области 1600—1660 cm^{-1} . Наличие этой полосы, характерной для связи C—O в 2,5-циклоидиенонах и замещенных дифенохинонах^{80, 142-146} сви-

* В настоящее время изучены спектры ЭПР большого числа феноксильных радикалов^{52, 53, 66, 181}.

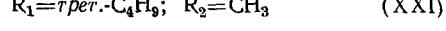
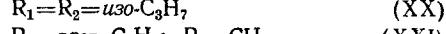
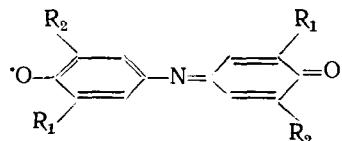
действует о большом вкладе хиноидной структуры в общее состояние радикала. Указанная делокализация неспаренного электрона приводит к увеличению стабильности феноксильного радикала.

При замене *трет*-бутильной группы в пара-положении радикала на метокси- или *трет*-бутокси-группу стабильность радикала не меняется. Это происходит, по-видимому, вследствие участия эфирного кислорода в общем сопряжении, которое в достаточной мере стабилизирует радикал, хотя эфирная группа в пара-положении занимает меньшее пространство, чем *трет*-бутильная группа¹³⁸.

Однако наиболее важным фактором, ответственным за стабилизацию феноксильных радикалов, является пространственное экранирование феноксильного кислорода объемистыми алкильными заместителями. Так, 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильный радикал в отсутствие кислорода может существовать сколь угодно долго, в то время как 2,4,6-три-метилфеноксильный радикал мало устойчив и претерпевает различные изменения. Как уже указывалось, замена в пара-положении *трет*-бутильной группы на *трет*-бутоксильную не меняет стабильности радикала. В противоположность этому, замещение орто-*трет*-бутильной группы на орто-*трет*-бутокси-группу приводит к резкому снижению его стабильности. Получаемый за счет эфирного кислорода выигрыш энергии сопряжения недостаточен для стабилизации пространственно менее затрудненного радикала.

В последние годы был предпринят ряд попыток количественного изучения стабильности феноксильных радикалов. Так, Кук с сотр.³³ исследовали гибель 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропил-, -4-циклогексил-, -4-*втор*-бутил-феноксильных радикалов по изменению оптической плотности их растворов при 630 мк. Полученные кинетические результаты показывают, что скорость гибели указанных радикалов уменьшается в следующем ряду заместителей в положении 4 фенола: изопропил > циклогексил > *втор*-бутил. Скорости гибели 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил и -4-этил-феноксилов оказались настолько большими, что авторам не удалось их измерить, применяя спектрофотометрическую методику.

Большие возможности для изучения стабильности свободных радикалов открываются в связи с применением метода ЭПР. Используя его, удалось определить влияние степени пространственного экранирования феноксильного кислорода ряда индофеноксильных радикалов на их стабильность¹⁴⁷:

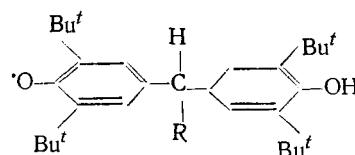


При этом было показано, что радикалы (XVII) и (XVIII), не содержащие в орто-заместителях α -атомов водорода, обладают чрезвычайно высокой стабильностью; их концентрация в растворах бензола или ксиола не меняется в заметной степени вплоть до 70°. В противоположность этому, радикалы (XIX), (XX) и (XXI), содержащие α -атомы водорода в орто-заместителях, обладают гораздо более низкой стабильностью.

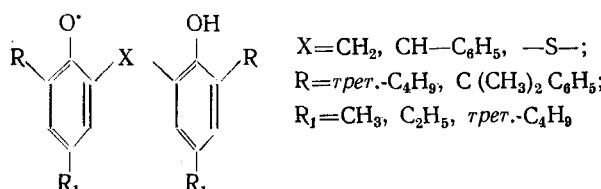
Сравнение констант скорости гибели трех индофеноксильных радикалов (XIX), (XX) и (XXI) показывает, что стабильность их сильно зависит от строения орто-заместителей. Отношение констант скорости гибели изученных радикалов окруженно равно:

$$K_{XIX} : K_{XX} : K_{XXI} = 1 : 2 : 50.$$

Резкое увеличение скорости гибели при переходе от радикалов (XIX) и (XX) к радикалу (XXI) связано с возрастанием на 4 порядка значения предэкспоненциального множителя, что свидетельствует о гораздо меньшем экранирующем влиянии орто-заместителей на реакционный центр в радикале (XXI) по сравнению с радикалами (XIX) и (XX). Интересно сравнение стабильности радикалов, образующихся при окислении *p*- и *o*-бис-фенолов¹⁴⁸. При изучении с помощью метода ЭПР окисления *p*-бис-фенолов:



где $R = -H$; $-C_6H_5$ было обнаружено, что образующиеся в ходе реакции феноксильные радикалы обладают большой стабильностью (для радикала с $R = C_6H_5$ $\tau_{1/2}^{49} = 1050$ сек.). Причиной этого является чрезвычайно низкое значение предэкспоненциального множителя ($K_0 = 3,2 \cdot 10^3$ сек⁻¹, $\Delta S^\ddagger = 60$ э. е), что связано со значительными ограничениями в элементарном акте гибели феноксильного радикала. В противоположность этому, феноксильные радикалы, образующиеся при окислении *o*-бис-фенолов, обладают настолько малой устойчивостью, что авторам работы¹⁴⁸ не удалось количественно оценить ее с помощью метода ЭПР.



Причиной такого резкого падения стабильности при переходе от *p*- к *o*-бис-феноксильным радикалам может быть, по-видимому, заметное снижение пространственного экранирования феноксильного кислорода орто-заместителями. Если в рассмотренных *p*-бис-феноксилах кислород окружен объемистыми *o*-терт.-бутильными группами, то в *o*-бис-феноксилах одно из орто-положений по отношению к кислороду занято группами $-CH_2-$, $-CH-C_6H_5$ или атомами серы, обладающими меньшим экранирующим влиянием, чем *o*-терт.-бутильные группы. Уменьшение же степени экранирования феноксильного кислорода орто-заместителями, как это было показано выше для замещенных индофеноксильных радикалов, приводит к резкому снижению стабильности образующегося радикала.

На стабильность феноксильных радикалов заметным образом влияет также степень разветвленности атома углерода алкильного заместителя в пара-положении.

Сравнение констант скоростей гибели и полупериодов превращений 2,6-ди-терт.-бутил-4-*R*-феноксильных радикалов ($R = CH_3$, C_2H_5 ¹⁴⁹, $i-C_3H_7$ ³³) свидетельствует о том, что их стабильность повышается в ряду пара-заместителей: $CH_3 < C_2H_5 < i-C_3H_7 < \text{терт.}-C_4H_9$.

Интересно отметить, что стабильность радикалов, образующихся при окислении 2,6-ди-терт.-бутил-4-алкилфенолов намного ниже стабильно-

сти *p*-бис-феноксильных радикалов, что связано с дополнительными возможностями для делокализации непарного электрона во втором случае. 2,4,6-три-*трит*-бутилфеноксильный радикал, не содержащий в пара-заместителе *α*-атомов водорода, исключительно стабилен и может существовать в отсутствие кислорода длительное время.

Рассмотренные в данной главе примеры указывают на то, что, как и в случае трифенилметильных радикалов, основными факторами, ответственными за стабильность феноксильных радикалов, являются делокализация неспаренного электрона и сильное пространственное экранирование атома, несущего большую часть заряда непарного электрона. Наличие этих двух эффектов является причиной своеобразного поведения феноксильных радикалов в химических реакциях. Рассмотрим некоторые из них.

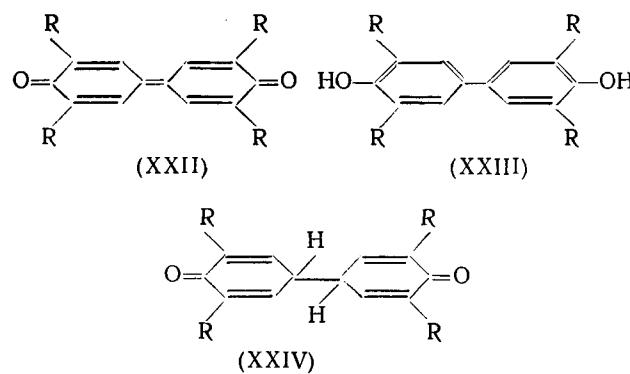
3. Реакции феноксильных радикалов

а. Рекомбинация

Как уже указывалось, феноксильные радикалы, образующиеся при окислении 2,4,6-три-алкилфенолов, не имеющих подвижных α -атомов водорода в своих заместителях, как правило, стабильны и не подвержены заметным изменениям в отсутствие кислорода. Рекомбинация таких радикалов предотвращается объемистыми заместителями в орто- и пара-положениях. В противоположность этому, 2,6-ди-трит.-алкилфеноксильные радикалы, в пара-положения которых введены заместители, способные к сопряжению с непарным электроном, существуют в равновесии со своими димерами^{53, 150}. Такой димер существует, например, для 2,6-ди-трит.-бутил-4-цианфеноксильного радикала, неспаренный электрон которого способен к сопряжению с заместителем и может находиться на атоме азота.

Существование димера показано¹⁵¹ также для 2,4,6-три-фенилфеноксильного радикала, однако строение его остается невыясненным¹⁵².

Окисление 2,6-ди-алкилфенолов, в пара-положении которых находится атом водорода, сопровождается образованием феноксильных радикалов и приводит к конечным димерным продуктам. Так, при окислении 2,6-ди-метилфенола или 2-метокси-6-трет.-бутилфенола двуокисью свинца⁶⁴, феррицианидом калия в щелочной среде^{141, 153, 154, 156}, органическими перекисями^{21, 22, 79, 157} и кислородом⁶² основными продуктами реакции являются дифенохинон (XXII) и его дигидроксипроизводное (XXIII), строение которых подтверждено ИК и УФ спектрами:



Промежуточный продукт (XXIV) сравнительно устойчив лишь в неполярных растворителях и быстро изомеризуется в соответствующее дигидропроизводное в полярных средах^{64, 141}.

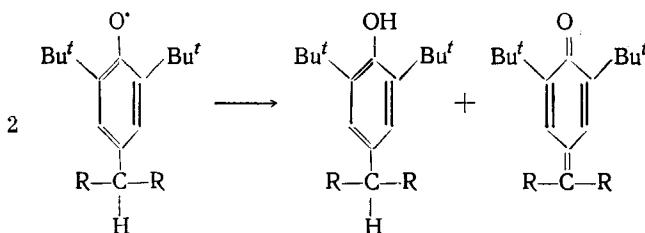
Аналогичные димерные продукты образуются и при окислении 2,6-ди-*трет*-бутил-4-хлор (бром)-фенолов³⁶.

Исследование окисления фенолов, у которых одно или оба орто-положения остались незамещенными, показало^{21, 22, 60, 62, 71, 154-156}, что в этом случае образуются димеры, соединенные в орто-положениях. Описанные реакции рекомбинации феноксильных радикалов свидетельствуют о важности влияния пространственных факторов на направление процесса. Во всех случаях рекомбинация осуществляется по наименее экранированным положениям радикала, несущим неспаренный электрон.

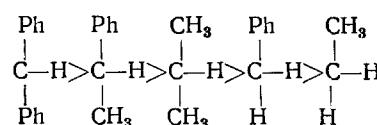
б. Диспропорционирование феноксильных радикалов

Введение вторичных алкильных заместителей в пара-положение 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов приводит к снижению стабильности соответствующих радикалов по сравнению с радикалами, пара-положение которых занято третичными алкильными заместителями.

При исследовании гибели синих 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропил- и 4-*втор*-бутил-феноксильных радикалов было обнаружено, что они превращаются не в димерные продукты, а в соответствующие хинометиды желтого цвета. Спектрофотометрическое изучение кинетики этой реакции показало, что скорость гибели описывается уравнением второго порядка по радикалу. На основании этого была предложена схема реакции:



Образование хинометидов и исходных фенолов было обнаружено также при изучении гибели ряда других феноксильных радикалов^{158, 159}. Изучение скорости гибели феноксилов по реакции диспропорционирования позволило качественно оценить влияние заместителя в пара-положении на стабильность радикалов^{158, 159}. При этом было найдено, что устойчивость феноксильных радикалов падает в следующем ряду заместителей:

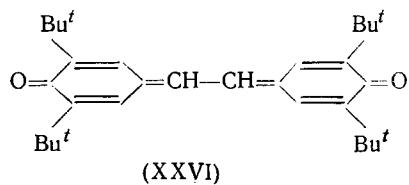
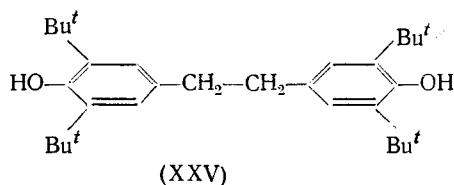


Рассмотрение приведенного ряда заместителей подтверждает стабилизирующее влияние фенильной группы на радикал.

в. Изомеризация феноксильных радикалов

Увеличение числа α -атомов водорода в пара-заместителе 2,6-ди-*трет*-бутилфенола приводит к тому, что продукты окисления таких фенолов имеют иной характер, чем в случае *p*-втор.-алкилфенолов.

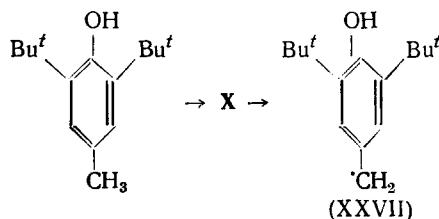
Так, основными продуктами окисления ионола являются 3,5,3',5'-тетра-*тетр*-бутил-4,4'-ди-оксидифенилэтан (XXV) и 3,5,3',5'-тетра-*тетр*-бутилстильбен-4,4'-хинон (XXVI):



Образование этих продуктов позволило ряду авторов^{27, 79, 80} предположить, что первичный акт окисления ионола заключается в отрыве атома водорода метильной группы с образованием оксибензильного радикала (XXVII), димеризация которого приводит к **XXV**. Последующее окисление **XXV** дает конечный стильбенхинон (XXVI).

С другой стороны, образование циклогексадиенонных структур при окислении ионола органическими перекисями предполагает существование феноксильных радикалов, присутствие которых в окисляющем ионоле было позднее достоверно установлено спектральными методами, включая и метод ЭПР^{51, 52, 141}. Образование феноксильных радикалов в качестве первичных продуктов окисления ионола затруднило объяснение возникновения димеров (XXV) и (XXVI), перейти к которым непосредственно от феноксильного радикала невозможно.

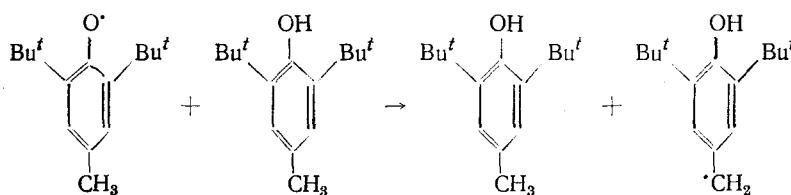
Для согласования этих противоречий Кук²⁹ предположил, что первоначально образующийся феноксильный радикал (X) изомеризуется *за гем* в оксибензильный, согласно схеме:



Радикал (XXVII) затем димеризуется в 4,4'-ди-оксидибензил и окисляется до стильбенхинона.

Экспериментальное подтверждение изомеризации феноксильного радикала в оксибензильный получили Бродский и Походенко^{49, 160, 161}, изучавшие окисление ионола, содержащего дейтерий в метильной группе. Было обнаружено, что окисление ионола — OD приводит к димерному продукту, в ИК спектре которого вместо полосы 2690 см^{-1} валентных колебаний OD-группы имеется полоса 3650 см^{-1} группы OH. Этот результат показывает, что первичный акт окисления ионола состоит в отрыве водорода от гидроксильной группы, так как первичный отрыв водорода из метильной группы приводил бы к димеру, содержащему группу OD исходного фенола. Аналогичный результат был получен¹⁶¹ при

окислении ионола — CD_3 . В ИК спектре димерного продукта была обнаружена полоса валентных колебаний группы OD вместо полосы 3650 cm^{-1} , имевшейся в исходном ионоле — CD_3 . Полученные в этих работах результаты свидетельствуют об изомеризации первичнообразующегося феноксильного радикала в оксибензильный с переносом водорода от метильной группы к кислороду. Одновременно эти данные позволяют отвергнуть возможность образования бензильных радикалов при взаимодействии феноксильных радикалов с молекулами исходного фенола по схеме, предложенной Беконселлом⁵¹:



Интересно протекает взаимодействие триалкилфенолов, содержащих метильную группу в пара-положении, с органическими перекисями. Реакция 2,4,6-триметилфенола (XXVIII) и 2-трет.-бутил-4,6-диметилфенола (XXIX) с перекисными соединениями дает в качестве конечного продукта соответствующие стильбенхиноны⁹. В противоположность этому, ионол при реакции с перекисями дает циклодиенонные структуры типа (II)¹⁰.

Образование стильбенхинона наблюдается в реакции ионола лишь с гидроперекисью трифенилметила. По нашему мнению, такое различие в поведении указанных фенолов, описанное в работах^{9, 10}, можно объяснить следующим образом.

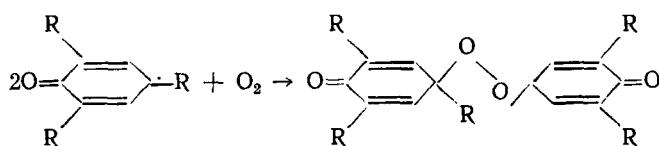
Феноксильный радикал, образующийся в результате первичной атаки перекисного остатка на фенол, содержащий в пара-положении метильную группу, может реагировать двояким образом: во-первых, изомеризоваться в нестабильный оксибензильный радикал, димеризация которого и дальнейшее окисление димерных продуктов дает конечный стильбенхинон, или, во-вторых, вступать в реакцию с новым перекисным остатком, давая циклодиенонное производное.

Исходя из того, что при реакции фенолов (XXVIII) и (XXIX) с перекисями образуются стильбенхиноны, можно полагать, что в этом случае изомеризация протекает гораздо быстрее и легче, чем их взаимодействие с перекисными остатками. Феноксильный радикал, образующийся при окислении ионола, гораздо более стабилен, чем феноксильные радикалы, образующиеся при окислении фенолов (XXVIII) и (XXIX), так как оба его орто-положения заняты объемистыми трет.-бутильными группами. В силу этого скорость его изомеризации снижается настолько, что основным процессом, приводящим к гибели радикала, становится взаимодействие с перекисными остатками с образованием циклогексадиенонных структур типа (II). Однако в случае взаимодействия с гидроперекисью трифенилметила скорость реакции между феноксильным радикалом из ионола и перекисным остатком понижается из-за сильного пространственного экранирования реакционного центра перекисного остатка фенильными группами, что препятствует протеканию реакции. Скорость такого взаимодействия оказывается меньше скорости изомеризации феноксильного радикала в оксибензильный, что проявляется в образовании стильбенхинона в качестве конечного продукта реакции.

Взаимодействие ионола с алкилнитритами, легко распадающимися в растворе на радикалы, RO^\cdot и NO^\cdot , приводит к соответствующему хинонитролу (XXX) и оксибензальдегиду (XXXI)²⁶. Для объяснения образования этих продуктов был предложен²⁶ вполне корректный, по нашему мнению, механизм реакции. Образующийся после атаки RO^\cdot радикала на молекулу фенола радикал (X) либо реагирует с NO^\cdot с последующим образованием хинонитрола, либо изомеризуется в оксибензильный радикал и затем рекомбинирует с NO^\cdot , образуя оксим соотвествующего оксибензальдегида, который под действием алкилнитрита легко превращается в альдегид.

г. Взаимодействие с кислородом

При контакте с кислородом воздуха ярко окрашенные обычно в синий или красный цвет триалкилфеноксильные радикалы постепенно изменяют свою окраску на желтую, что связано с образованием бис-(1,3,5-триалкилциклогексадиен-2,5-он)-перекисей (XXXII)^{27, 28, 30, 46, 64, 65}. Образование подобных перекисей наблюдается также при окислении фенолов PbO_2 или $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в присутствии кислорода воздуха:



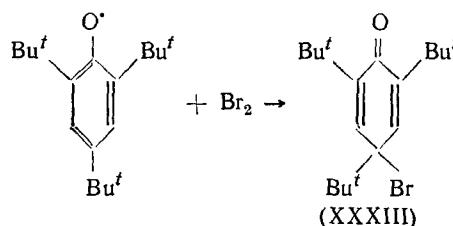
Доказательством такого строения перекисных соединений является наличие в ИК спектрах дублетной полосы 6,0 и 6,2 μ , отвечающей хинолидной структуре, и отсутствие полосы гидроксильной группы исходных фенолов.

При обработке продуктов взаимодействия феноксилов с кислородом иодистоводородной кислотой или иодистым натрием в уксусной кислоте наблюдается выделение свободного иода, что свидетельствует о наличии в них перекисной группы $\text{O}-\text{O}^\cdot$ ⁵⁰.

Легкость образования бис-перекисей из феноксильных радикалов зависит от типа заместителей в пара-положении радикала. Так, скорость реакции 2,6-ди-*трет*-бутилфеноксилов с кислородом в зависимости от заместителя падает в ряду³⁶: $\text{C}_6\text{H}_5 > (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} > \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Замедление скорости взаимодействия феноксилов с кислородом наблюдается также при замене *трет*-бутильной группы в пара-положении радикала на метилфенильную или нафтильную, что связано с дополнительной стабилизацией радикала за счет делокализации неспаренного электрона^{36, 163}. Интересно отметить, что скорость взаимодействия с кислородом радикала, у которого в пара-положении находится *p*-метилфенильная группа, вдвое меньше скорости взаимодействия радикала с *o*-метилфенильной группой в пара-положении¹⁶³. Такое увеличение скорости реакции связано, по-видимому, с уменьшением стабильности радикала с *p*-метилфенильной группой за счет выхода ее из копланарного состояния, что приводит к убыткам энергии сопряжения.

д. Взаимодействие с галогенами

При добавлении к раствору 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильного радикала раствора брома в отсутствие кислорода воздуха выпадает желтый кристаллический осадок²⁸. В его ИК спектре⁴⁶ отсутствует полоса гидроксильной группы, вместо которой наблюдается двойная полоса 6,0 и 6,2 μ , отвечающая хинолидной структуре (XXXIII):

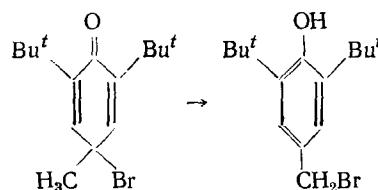


Соединение (XXXIII) образуется и при реакции самого фенола с бромом¹⁶⁴. Исследование бромирования ряда фенолов показало, что во всех случаях образуются *p*-хинолидные структуры, даже если доступ в орто-положение менее затруднен, чем в пара-положение. Это явление обусловлено тем¹⁶⁴, что реакция электрофильного замещения в ряду фенолов протекает в пара-положение с меньшей энергией активации, чем в орто-положение.

Все выделенные хинобромиды имеют максимум поглощения в области 248—251 $\text{m}\mu$, что подтверждает образование *p*-хинолидной структуры (*o*-хинолидные структуры имеют максимум поглощения в области 320—360 $\text{m}\mu$ ¹⁶⁴).

Устойчивость хинобромидов в сильной степени зависит от объема заместителей. Так, хинобромид мезитола существует при 20° только 8 мин., тогда как хинобромид ионола — несколько дней¹⁶².

Неустойчивость хинобромидов с метильной группой в пара-положении связана, в первую очередь, с их самопроизвольной перегруппировкой с перемещением брома из бензольного кольца в метильную группу



которая при повышенных температурах в твердом виде и в неполярных растворителях имеет радикальный характер⁷².

При реакции феноксилов с фенилиодхлоридом или со свободным хлором образуются хинохлориды, подобные вышеописанным хинобромидам. Эти соединения нестойки и при нагревании выделяют хлор и исходные феноксины.

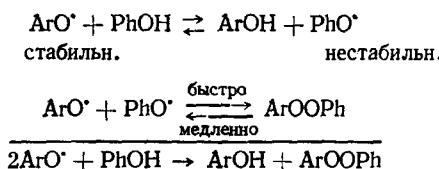
е. Реакции дегидрирования феноксильными радикалами

Для феноксильных радикалов, как и для ряда других свободных радикалов, весьма характерны реакции отрыва водорода от органических соединений; при этом водород присоединяется к атому кислорода феноксила, а образовавшийся радикал из молекулы-донара водорода часто рекомбинируется с исходным феноксилем с образованием хинолового эфира^{165, 166}. Так, например, протекает реакция феноксильных радикалов с ароматическими альдегидами¹² и оксимами различного строения¹⁶⁷.

Взаимодействие феноксильных радикалов с гидроперекисями приводит к разрушению последних с образованием стабильных продуктов, что имеет важное значение для процессов ингибиированного окисления. Гидроперекиси в этом случае уже не могут инициировать новые цепи окисления. Исследование кинетики гибели 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(3'-5'-ди-

трет-бутил-4-оксидиклогекса-2',5'-диенилиденметил) -феноксильного радикала в присутствии гидроперекиси пропилена показало¹⁶⁸, что реакция имеет первый порядок по каждому компоненту. Бимолекулярный механизм реакции при первом порядке по каждому компоненту найден¹⁶⁹ также при изучении взаимодействия 2,4,6-три-трет-бутилфеноксила с гидроперекисью трет-бутила. 2,4,6-Три-трет-бутилфеноксильный радикал отрывает также атом водорода от молекул диэтилфосфата. На основании кинетических данных было показано⁷⁰, что реакция с диэтилфосфатом происходит путем отрыва водорода от Р—Н связи мономерной формы фосфата.

Стабильные феноксильные радикалы легко дегидрируют фенолы. Примером такой реакции является взаимодействие 2,4,6-три-трет-бутилфеноксила (ArO^\cdot) с 4-трет-бутилфенолом (PhOH)¹⁷¹. Наблюдаемому соотношению реагирующих компонентов (2 моля ArO^\cdot на 1 моль PhOH) отвечает следующая схема реакции:

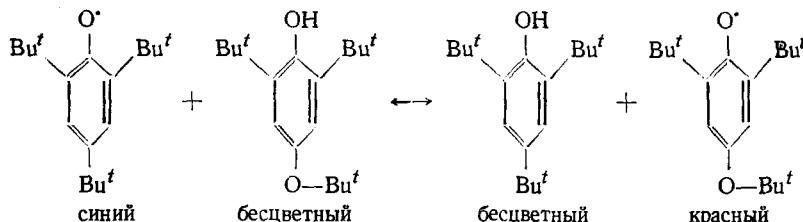


Образование хинолового эфира наблюдалось¹⁷² также при взаимодействии 2,6-ди-трет-бутил-4-фенилфеноксила с β -нафтолом.

Все полученные хинолэфиры являются нестабильными веществами. При нагревании в органических растворителях они обратимо диссоциируют на исходные радикалы. Скорость диссоциации тем больше, чем сильнее экранирована гидроксильная группа фенола. Так, хиноловый эфир окиси дифенилазота и 2,4,6-три-трет-бутилфеноксила, образующийся при отрыве атома водорода при 20° 2,4,6-три-трет-бутилфеноксилом обратимо диссоциирован на 1%⁶⁶.

Взаимодействие стабильных феноксильных радикалов с пространственно-затрудненными фенолами, у которых пара-положение или свободно или содержит галогены, приводит к другим продуктам реакции¹⁷³. Например, реакция между 2,4,6-три-трет-бутилфеноксилом и 2,6-ди-трет-бутилфенолом ведет к конденсации бензольных ядер последнего с дальнейшим дегидрированием димерных продуктов с образованием соответствующего дифенохинона. Аналогичным образом реагирует со стабильными радикалами и ионол¹⁴³.

Взаимодействие стабильных феноксильных радикалов с фенолами, также дающими при дегидрировании стабильные радикалы, представляет собой равновесную реакцию типа:

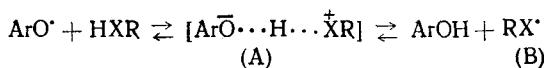


Константа равновесия этой реакции при 25° равна $51,7 \pm 4,1$ ³⁵, т. е. при одинаковых начальных концентрациях компонентов равновесие сдвигается в сторону образования более стабильного аллоксифеноксила.

В такую же равновесную реакцию с 2,4,6-три-*трит*-бутилфеноксилем могут вступать также 2,6-ди-*трит*-бутил-4-метоксиленол¹⁷⁴ и 2,4,6-три-фенилфенол¹⁵¹.

Крейлик и Вейсман¹⁷⁵ определили с помощью метода ЯМР константу скорости взаимодействия 2,4,6-три-*трит*-бутилфеноксильного радикала с молекулой отвечающего ему фенола по уширению сигнала протонов гидроксильной группы. Найденная таким образом константа скорости при 30° в CCl₄ равна 300 л/моль·сек, а энергия активации 1,0±0,5 ккал/моль.

На основании изучения большого числа реакций дегидрирования Мюллер с сотр. высказали предположение¹⁷⁶, что первой стадией дегидрирования органических соединений феноксильными радикалами является образование ионной пары (A), стабилизирующейся с образованием нового радикала (B), который подвергается затем дальнейшим превращениям:



Дегидрирование различных органических соединений стабильными радикалами представляет удобный способ исследования реакционной способности этих соединений. Кинетическое исследование реакций дегидрирования стабильными радикалами позволяет оценить роль энергетических и стерических факторов в кинетике и сделать выводы относительно механизма реакции. Большие возможности открывает при этом метод ЭПР.

Этим методом Бучаченко с сотр¹⁷⁷ исследовал реакционную способность С—Н связей в различных углеводородах по отношению к 2,4,6-три-*трит*-бутилфеноксилю.

При этом было обнаружено, что в ряду углеводородов *n*-декан — trimetilгептан и толуол — этилбензол — кумол прослеживается влияние метильных групп на реакционную способность атакуемой связи С—Н, а в ряду толуол — дифенилметан — влияние фенильных групп. Полученные данные свидетельствуют, что для реакции 2,4,6-три-*трит*-бутилфеноксила с углеводородами характерны сравнительно большие энергии активации, что связано с эндотермичностью реакции отрыва водорода, причем энергия активации закономерно падает с понижением прочности атакуемой связи С—Н от *n*-декана к дифенилметану. Сравнение энергий активации в ряду толуол — дифенилметан показывает, что введение фенильных групп значительно сильнее оказывается на кинетике процесса, чем введение метильных. При рассмотрении значений предэкспоненциального множителя (K_0) и энтропии активации (ΔS^\ddagger) было отмечено экранирующее влияние метильных и особенно фенильных групп, приводящее к уменьшению вероятности образования активированного комплекса.

С помощью 2,4,6-три-*трит*-бутилфеноксила также была исследована реакционная способность связей OH в нитрофенолах и влияние растворителей на эту реакцию¹⁷⁸.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при введении в молекулу фенола нитрогрупп энергия активации реакции отрыва водорода от гидроксильной группы фенола увеличивается, причем при введении нескольких нитрогрупп этот эффект неаддитивен. Измерение констант скорости отрыва водорода от *o*-нитрофенола в среде гексана, бензола, ацетона и метилового спирта показало, что константа скорости не зависит от природы среды. По мнению авторов¹⁷⁸, это свидетельствует о

том, что участвующий в реакции фенол не сольватирован, по-видимому, из-за стерических препятствий, в отличие от *t*-нитрофенола, образующего прочные, водородные связи с растворителем.

Как уже указывалось, термическое разложение перекиси замещенного циклодиенона (III) и гидроперекиси ионола (VII) сопровождается образованием феноксильных радикалов. С помощью метода ЭПР было показано, что эти радикалы способны отрывать водород от групп OH и NH пространственно-затрудненных фенолов.

Недавно^{179, 180} была изучена кинетика взаимодействия стабильного тетра-*трет*-бутилиндофеноксильного радикала (XVII) с некоторыми ароматическими аминами и фенолами. Указанные соединения были выбраны с целью исследовать влияние пространственных факторов на скорость реакции переноса водорода, а также изучить влияние заместителей и применимость уравнения Гамметта к радикальным реакциям такого типа.

Сравнение энергий активации, предэкспоненциальных множителей и энтропии активации реакции (XVII) с дифениламином (ДФА) и анилином показывает, что замена одного атома водорода в группе NH₂ анилина на фенильную группу не меняет существенно прочности атакуемой связи: энергия активации при переходе от анилина к ДФА меняется незначительно. Однако предэкспоненциальный множитель при этом снижается на два порядка (энтропия активации, являющаяся мерой вероятности образования активного комплекса, снижается на 8 э. е.), что свидетельствует о сильном экранирующем влиянии фенильной группы. Таким образом, понижение константы скорости реакции с ДФА по сравнению с анилином обусловлено пространственным экранированием реакционного центра молекулы ДФА двумя фенильными группами. Подобное сильное экранирующее действие фенильной группы обнаружено¹⁷⁷ также при изучении отрыва водорода 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксильным радикалом от толуола и дифенилметана.

Для исследования влияния заместителей на реакционную способность связи NH в анилинах была изучена¹⁸⁰ кинетика реакции радикала (XVII) с анилином и его пара-производными. Найденные значения констант скорости этой реакции показывают, что электронодонорные заместители в пара-положении анилина увеличивают скорость отрыва водорода, а электроноакцепторные — уменьшают. Значения логарифмов констант скоростей реакции как функции соответствующих значений σ Гамметта хорошо ложатся на прямую, из наклона которой найдено значение ρ , равное — 2,58. Большая величина ρ свидетельствует о важности полярных влияний заместителей на скорость отрыва водорода от связи NH аминов. При изучении скорости отрыва водорода от ДФА и анилина, меченых дейтерием, в аминогруппе было обнаружено наличие изотопных эффектов k_H/k_D , свидетельствующих о том, что стадией, определяющей скорость радикальной реакции отрыва водорода, является разрыв связи NH в амине.

Для выяснения влияния полярных и пространственных факторов на реакционную способность фенолов было изучено¹⁷⁹ взаимодействие радикала (XVII) с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-R-фенолами и фенолами, не содержащими в орто-положениях алкильных заместителей.

Реакцию проводили при концентрациях фенола 10⁻⁴—10⁻³ моль/л, при которых не наблюдается сдвига полосы мономерной формы группы OH фенола в ИК спектрах. На этом основании результаты исследования были отнесены к неассоциированным молекулам фенолов.

Из полученных данных следует, что при переходе от орто-незамещенных фенолов к 2,6-ди-*трет*-бутил-4-R-фенолам предэкспоненциаль-

ный фактор снижается более чем на два порядка, что соответствует снижению энтропии активации на 6 э. е. Это свидетельствует о сильном экранировании группы О—Н фенолов двумя орто-трет.-бутильными группами. Несмотря на это, скорость переноса водорода к радикалу (XVII) от 2,6-ди-трет.-бутил-4-R-фенолов гораздо выше, чем от *o*-незамещенных фенолов. Сравнение показывает, что энергия активации реакции радикала (XVII) с пространственно-затрудненными фенолами в 3 раза ниже, чем с орто-незамещенными фенолами. Таким образом, в реакции радикала (XVII) с пространственно затрудненными фенолами имеет место большой компенсационный эффект, выражающийся в том, что несмотря на сильное экранирующее действие, которое оказывают две орто-трет.-бутильные группы на связь OH пространственно-затрудненных фенолов, они в то же время настолько изменяют свойства атакуемой связи OH, что переходное состояние реакции осуществляется с меньшей затратой энергии в случае 2,6-ди-трет.-бутил-4-R-фенолов, чем в случае *o*-незамещенных фенолов. По этой причине реакционная способность пространственно-затрудненных фенолов в реакции переноса водорода к стабильному радикалу оказывается большей по сравнению с орто-незамещенными фенолами.

В ряду 2,6-ди-трет.-бутилфенол — 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол — 2,6-ди-трет.-бутил-4-этилфенол скорость переноса водорода к радикалу (XVII) падает, и в такой же последовательности увеличиваются электронодонорные свойства заместителей в пара-положении.

Сравнение констант скорости реакции радикала (XVII) с дифениламином и фенолами показывает, что с дифениламином реакция идет в 100—1000 раз медленнее, чем с фенолами. Это связано с сильным экранированием реакционного центра в ДФА и его производных, что выражается в более низких значениях предэкспоненциальных множителей по сравнению с фенолами. Подобные заниженные значения предэкспоненциальных множителей были обнаружены ранее в реакции ДФПГ с рядом аминов⁶⁶.

Потребности практики в создании новых эффективных фенольных ингибиторов радикальных реакций должны обратить внимание исследователей прежде всего на изучение влияния пространственных и полярных свойств заместителей на стабильность и реакционную способность радикалов, образующихся при окислении пространственно-затрудненных фенолов, поскольку детальные сведения в этой области откроют новые перспективы в научном подборе веществ, замедляющих нежелательные изменения в органических соединениях, главным образом в полимерах, в процессе их эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
3. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
4. Н. М. Эмануэль, Л. П. Липчина, ДАН, 121, 141 (1958).
5. Н. М. Эмануэль, Л. Б. Горбачева, И. С. Соколова, ДАН, 134, 1475 (1966).
6. Н. М. Эмануэль, К. Е. Круглякова, Н. А. Захарова, И. И. Сапежинский, ДАН, 131, 1451 (1960).
7. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960.
8. А. В. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxides, N. Y., 1954.

9. A. F. Bickel, E. C. Coouman, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3211.
10. T. W. Campbell, G. M. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1469 (1952).
11. C. Walling, R. B. Hodgton, *Там же*, **80**, 228 (1953).
12. C. D. Cook, C. B. Depatie, *J. Org. Chem.*, **24**, 1144 (1959).
13. В. Д. Походенко, Автореф. кандид. диссерт., ИФХ АН УССР, Киев, 1963.
14. А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, М. Б. Нейман, *Ж. структ. химии*, **3**, 558 (1961).
15. K. U. Ingold, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1636 (1960).
16. Г. П. Богданов, А. А. Болдин, *Нефтехимия*, **3**, 594 (1963).
17. K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2807 (1963).
18. J. A. Howard, K. U. Ingold, *Там же*, **41**, 1744 (1963).
19. J. A. Howard, K. U. Ingold, *Там же*, **41**, 2800 (1963).
20. K. U. Ingold, *Там же*, **41**, 2816 (1963).
21. S. L. Gosgrove, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1726.
22. G. M. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2758 (1958).
23. В. В. Ершов, Г. А. Злобина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 1269.
24. W. A. Waters, *Disc. Faraday Soc.*, **14**, 247 (1953).
25. Н. А. Высоцкая, *ДАН*, **148**, 344 (1953).
26. В. В. Ершов, Г. А. Злобина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 2235.
27. C. D. Cook, *J. Org. Chem.*, **18**, 261 (1953).
28. C. D. Cook, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6442 (1953).
29. C. D. Cook, N. G. Nash, H. R. Flanagan, *Там же*, **77**, 1783 (1955).
30. C. D. Cook, B. E. Norcross, *Там же*, **78**, 3797 (1956).
31. C. D. Cook, D. A. Kuhn, P. Fianci, *Там же*, **78**, 2002 (1956).
32. C. D. Cook, E. S. Englisch, B. I. Wilson, *J. Org. Chem.*, **23**, 755 (1958).
33. C. D. Cook, B. E. Norcross, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1176 (1959).
34. E. Muller, A. Rieker, A. Schick, *Ann.*, **673**, 40 (1964).
35. C. D. Cook, C. B. Depatie, E. S. Englisch, *J. Org. Chem.*, **24**, 1356 (1959).
36. C. D. Cook, N. D. Gilmour, *Там же*, **25**, 1429 (1960).
37. А. И. Бродский, В. Д. Походенко, Л. Н. Ганюк, *Ж. структ. химии*, **4**, 216 (1963).
38. R. Pummerer, *E. Cherbulier, Ber.*, **47**, 2957 (1914).
39. R. Pummerer, *F. Frankfurter, Ber.*, **47**, 1472 (1914).
40. G. W. Porter, F. H. Thurner, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1194 (1921).
41. S. Goldschmidt, W. Schmidt, *Ber.*, **55**, 3197 (1922).
42. R. Pummerer, G. Schmidutz, H. Seifert, *Ber.*, **85**, 535 (1952).
43. T. J. Stone, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2847.
44. T. J. Stone, W. A. Waters, *Там же*, **1964**, 408.
45. K. Scheffler, *Ztschr. Analyt. Chem.*, **181**, 456 (1961).
46. E. Muller, K. Ley, W. Kiedaisch, *Ber.*, **87**, 922 (1954).
47. E. Muller, K. Ley, W. Kiedaisch, *Ber.*, **87**, 1605 (1954).
48. E. Muller, K. Ley, *Naturforsch.*, **86**, 694 (1953).
49. А. И. Бродский, В. Д. Походенко, Л. Н. Ганюк, *Roczn. Chem.*, **33**, 105 (1964).
50. В. Д. Походенко, Кандид. диссерт., ИФХ АН УССР, Киев, 1963.
51. J. Becconsall, S. Glough, G. Scott, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 308.
52. J. Becconsall, S. Glough, G. Scott, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 459 (1960).
53. E. Muller, K. Ley, K. Scheffler, R. Mayeur, *Ber.*, **91**, 2682 (1958).
54. F. Wessely, F. Sinwell, *Monatsh. Chem.*, **81**, 1055 (1950).
55. F. Wessely, F. Zbiral, *J. Jorg.*, *Там же*, **94**, 227 (1963).
56. F. Zbiral, F. Wessely, H. Sturm, *Там же*, **93**, 15 (1962).
57. G. Cavill, E. Cole, P. Gilham, D. McHugh, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2785.
58. F. Wessely, E. Schinzel, *Monatsh. Chem.*, **84**, 426 (1953).
59. Г. Н. Богданов, М. С. Постникова, Н. М. Эмануэль, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 173.
60. W. W. Kaeding, *J. Org. Chem.*, **28**, 1063 (1963).
61. Л. В. Горбунова, М. Л. Хидекель, Г. А. Разуваев, *ДАН*, **147**, 368 (1962).
62. В. В. Карпов, М. Л. Хидекель, Л. В. Горбунова, Г. А. Разуваев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1717.
63. В. Д. Походенко, Л. Н. Ганюк, А. И. Бродский, *ДАН*, **149**, 321 (1963).
64. H. S. Blanshard, *J. Org. Chem.*, **25**, 264 (1960).
65. E. Muller, K. Ley, W. Schidhuber, *Ber.*, **89**, 1738 (1956).
66. А. Л. Бучаченко, *Стабильные радикалы*, Изд. АН СССР, М., 1963.
67. А. Л. Бучаченко, Сб. Старение и стабилизация полимеров, гл. II, «Наука», М., 1964.
68. В. Д. Походенко, В. А. Бидзилия, *Ж. теорет. и эксперим. химии*, **2**, 97 (1966).
69. В. Д. Походенко, В. А. Бидзилия, *Там же*, **I**, 801 (1965).
70. J. M. Turner, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2114 (1961).
71. E. R. Altwicker, C. D. Cook, N. B. Gilmour, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 721.

72. В. Д. Погоценко, Н. Н. Калибабчук, ЖОрХ, **2**, 1397 (1966).
73. M. J. S. Dewar, Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford, 1949.
74. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Г. Н. Богданов, Усп. химии, **32**, 154 (1963).
75. A. F. Bickel, H. R. Germsmann, Proc. Chem. Soc., **1957**, 231.
76. H. R. Germsmann, A. F. Bickel, J. Chem. Soc., **1959**, 2711.
77. S. J. Metro, J. Am. Chem. Soc., **77**, 901 (1955).
78. R. F. Moore, W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1954**, 243.
79. G. R. Yohe, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2688 (1953).
80. K. Ley, Angew. Chem., **70**, 74 (1958).
81. M. Adams, M. S. Blois, R. H. Sands, J. Chem. Phys., **28**, 774 (1958).
82. J. J. Conradi, C. A. McLaren, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4745 (1960).
83. L. Michaelis, M. P. Shubert, R. K. Reber, J. A. Kuck, S. Granick, Там же, **60**, 1678 (1938).
84. L. Michaelis, S. Granick, J. Am. Chem. Soc., **70**, 624 (1948).
85. B. Venkataraman, G. Fraenkel, Там же, **77**, 2707 (1955).
86. R. Bersohn, J. Chem. Phys., **24**, 1066 (1958).
87. B. Venkataraman, B. Segal, G. Fraenkel, Там же, **30**, 1006 (1959).
88. E. Lucken, J. Chem. Soc., **1964**, 4240.
89. Y. Matsunaga, C. McDowell, Canad. J. Chem., **38**, 1158 (1960).
90. L. M. Stock, J. Suzuki, Proc. Chem. Soc., **1962**, 136.
91. В. Д. Погоценко, В. А. Хижный, Ж. теор. и экспер. химии, **2**, 724 (1966).
92. W. Rundell, K. Scheffler, Naturforsch., **186**, 984 (1963).
93. U. Schmidt, As. Muller, K. Markan, Tetrahedron Letters, **17**, 1091 (1963).
94. E. Muller, R. Mayer, K. Scheffler, Ann., **845**, 68 (1961).
95. J. Rappaport, Chem. a Ind., **1962**, 1797.
96. G. H. Stillson, D. W. Sawyer, G. K. Hunt, J. Am. Chem. Soc., **67**, 303 (1945).
97. C. D. Cook, J. Chem. Educ., **32**, 312 (1955).
98. Л. А. Хейфиц, С. И. Вирезуб, ЖОХ, **34**, 120 (1964).
99. N. Kornblum, R. Seltzer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3668 (1961).
100. G. S. Hammond, D. H. Nogle, Там же, **77**, 3384 (1955).
101. Дж. Хэммонд, Пространственные эффекты в органической химии, гл. 9, ИЛ, М., 1960.
102. M. Crawford, M. Woodhead, Tetrahedron Letters, **1962**, 1189.
103. R. Perrin, N. Brondle, C. r., **260**, 2809 (1965).
104. E. A. Allan, L. W. Reeves, J. Phys. Chem., **66**, 613 (1962).
105. L. W. Reeves, Canad. J. Chem., **38**, 748 (1960).
106. L. W. Reeves, E. A. Allan, K. O. Strom, Там же, **38**, 1249 (1960).
107. N. A. Puttnam, J. Chem. Soc., **1960**, 486.
108. N. A. Puttnam, Там же, **1960**, 5100.
109. L. J. Bellamy, G. H. Engleton, J. E. Morgan, Там же, **1961**, 4762.
110. M. Coggeshall, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1620 (1947).
111. J. J. Wren, P. M. Lenthen, J. Chem. Soc., **1961**, 2557.
112. W. C. Sears, L. J. Kitchen, J. Am. Chem. Soc., **71**, 4110 (1949).
113. L. J. Bellamy, R. L. Williams, Proc. Roy. Soc., **A254**, 119 (1960).
114. E. A. Allan, L. W. Reeves, J. Phys. Chem., **67**, 591 (1963).
115. B. D. Nageswara, Rao and Putcha Venkateswarly, Canad. J. Chem., **40**, 963 (1962).
116. I. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 451, 744, 1602 (1961).
117. В. Ф. Быстров, К. М. Дюмаев, В. П. Лезина, Г. А. Никифоров, ДАН, **148**, 1077 (1963).
118. K. U. Ingold, Canad. J. Chem., **38**, 1092 (1960).
119. K. U. Ingold, Там же, **40**, 1111 (1962).
120. K. U. Ingold, D. R. Taylor, Там же, **39**, 471, 481 (1961).
121. R. W. Taft, H. D. Evans, J. Chem. Phys., **27**, 1427 (1957).
122. J. Trotter, Acta Cryst., **12**, 605 (1959).
123. J. Dale, Ber., **94**, 2821 (1961).
124. W. A. Gibbons, Tetrahedron Letters, **1964**, 43.
125. В. Ф. Быстров, В. В. Ершов, В. П. Лезина, Оптика и спектроск., **17**, 538 (1964).
126. G. H. Beavean, D. M. Hall, M. S. Lesslie, E. Turner, J. Chem. Soc., **1952**, 854.
127. M. Gomberg, Ber., **33**, 3150 (1900).
128. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, ГНТИ, Л., 1962.
129. L. Ferguson, Modern Structure in Organic Chemistry, N. Jersey, 1964.
130. G. S. Marvel, M. B. Mueller, E. Ginsburg, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2008 (1939).

131. G. S. Marvel, J. W. Shackleton, C. M. Himmel, J. Whitson, Там же, **64**, 1824 (1942).
132. E. Hückel, Ztschr. Electrochem., **45**, 752, 827 (1937).
133. R. Preckel, P. Selwood, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3397 (1941).
134. J. B. Conant, R. F. Schultz, Там же, **55**, 2098 (1933).
135. Г. А. Разуваев, М. Л. Хидекель, Корреляционные уравнения в органической химии, Тарту, 1962, т. 1, стр. 365.
136. М. Л. Хидекель, Г. А. Разуваев, Е. Н. Новикова, Л. А. Смирнова, А. П. Хруш, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1530.
137. Л. А. Бучаченко, О. Н. Суханова, Ж. структ. химии, **6**, 32 (1965).
138. Е. Мюллер, Новые взгляды в органической химии, ИЛ, М., 1960.
139. E. Muller, K. Ley, W. Kiedaisch, Ber., **88**, 1819 (1955).
140. C. D. Cook, B. E. Norcross, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3797 (1956).
141. M. S. Kharash, B. S. Joshi, J. Org. Chem., **22**, 1435 (1957).
142. T. W. Campbell, G. M. Coppinger, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1469 (1952).
143. E. Muller, A. Schick, K. Scheffler, Ber., **93**, 2649 (1960).
144. G. M. Coppinger, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2758 (1957).
145. C. R. Bohn, T. W. Campbell, J. Org. Chem., **22**, 458 (1957).
146. I. M. Gordon, I. W. Forbes, Appl. Spectroscopy, **15**, 1 (1961).
147. В. Д. Походенко, В. А. Хижный, В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, Ж. теор. и экспер. химии, **2**, 240 (1966).
148. В. А. Хижный, В. Д. Походенко, Доповіді АН УРСР, **1966**, 912.
149. А. И. Бродский, В. Д. Походенко, В. А. Хижный, Н. Н. Калибабчук, ДАН, **169**, 339 (1966).
150. K. Scheffler, Ztschr. Electrochem., **65**, 439 (1961).
151. K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell, K. Scheffler, Ann., **624**, 51 (1959).
152. K. Dimroth, K. J. Kraft, Angew. Chem., **76**, 433 (1964).
153. F. R. Hewgill, G. S. Middleton, J. Chem. Soc., **1965**, 2914.
154. F. R. Hewgill, B. R. Kennedy, Там же, **1965**, 2921.
155. F. R. Hewgill, B. R. Kennedy, D. Kilpin, Там же, **1965**, 2904.
156. C. G. Haupes, A. H. Tigray, W. A. Waters, Там же, **1956**, 2828.
157. S. L. Cosgrove, W. A. Waters, Там же, **1951**, 388.
158. E. Muller, R. Mayer, U. Heilmann, K. Scheffler, Ann., **645**, 66 (1961).
159. A. Hubele, H. Suhr, M. Heilmann, Ber., **95**, 6369 (1962).
160. В. Д. Походенко, Л. Н. Ганюк, А. И. Бродский, ДАН, **145**, 815 (1962).
161. В. Д. Походенко, Л. Н. Ганюк, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, А. И. Бродский, ДАН, **148**, 1314 (1963).
162. А. А. Володькин, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 1292.
163. Г. Н. Богданов, В. В. Ершов, Там же, **1963**, 1516.
164. А. А. Володькин, В. В. Ершов, Там же, **1962**, 1108.
165. E. Muller, K. Schüttg, K. Scheffler, Ann., **627**, 132 (1959).
166. E. Muller, R. Mayer, B. Narr, A. Rieker, K. Scheffler, Ann., **645**, 25 (1961).
167. E. Muller, R. Mayer, B. Narr, A. Schick, K. Scheffler, Ann., **645**, 1 (1961).
168. Е. Г. Склярова, А. Ф. Луковников, Н. Л. Хидекель, В. В. Карпов, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 1093.
169. У. С. Mc Cowan, T. Powell, J. Chem. Soc., **1960**, 238.
170. А. Л. Бучаченко, Е. И. Сдобнов, С. П. Рафиков, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, III-18.
171. E. Muller, K. Ley, K. Scheffler, Ber., **90**, 2660 (1957).
172. E. Muller, A. Schick, K. Scheffler, Ber., **92**, 474 (1959).
173. K. Ley, E. Muller, R. Mayer, K. Scheffler, Ber., **91**, 2670 (1958).
174. E. Muller, K. Ley, W. Kiedaisch, Ber., **88**, 601 (1955).
175. R. Kreilick, S. Weismann, J. Am. Chem. Soc., **84**, 306 (1962).
176. A. Rieker, E. Muller, Naturforsch., **17**, 718 (1962).
177. М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, П. Бленке, А. Л. Бучаченко, ДАН, **144**, 392 (1962).
178. А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, О. П. Суханова, Ю. Г. Мамедова, ЖФХ, **37**, 221 (1963).
179. В. А. Бидзилля, В. Д. Походенко, А. И. Бродский, ДАН, **166**, 1099 (1966).
180. В. Д. Походенко, В. А. Бидзилля, Ж. теор. и экспер. химии, **2**, 715 (1966).