

УДК 543.878; 547.52/59

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РАДИКАЛОВ $\dot{\text{O}}\text{H}$ , $\dot{\text{O}}^-$ , $\text{HO}_2$ И АТОМОВ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Н. А. Высоцкая*

В обзоре рассмотрены результаты работ, посвященных выяснению реакционной способности гидроксильных, пергидроксильных радикалов и атомов кислорода с ароматическими соединениями: производными бензола, пиридина и фурана. Сравнены константы скорости исследованных реакций и показана их связь со строением окисляемых соединений.

Библиография — 60 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1843
II. Реакции радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$ . . . . .	1843
III. Реакция радикал-ионов $\dot{\text{O}}^-$ . . . . .	1847
IV. Механизм гидроксирования радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$ . . . . .	1848
V. Реакции радикалов $\text{HO}_2$ . . . . .	1849
VI. Реакции атомарного кислорода . . . . .	1850

### I. ВВЕДЕНИЕ

Радикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\dot{\text{O}}^-$ ,  $\text{HO}_2$  и атомарный кислород образуются во многих окислительно-восстановительных процессах, лежащих в основе производства важных органических продуктов, биохимического окисления или очистки сточных вод от загрязнений. Из-за своей высокой активности эти радикалы быстро вступают в реакции с растворенными соединениями и друг с другом, поэтому концентрация их в растворах очень мала, а исследование реакций с их участием затруднительно. Для изучения таких реакций широкое распространение получили методы конкурирующих акцепторов, дающие возможность определить сравнительно простыми способами относительные константы скорости этих реакций, а также методы импульсного радиолиза, позволяющие определить абсолютные скорости.

В обзоре приведены данные, о кинетике реакций радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  и  $\dot{\text{O}}^-$  с ароматическими соединениями, полученные в последние годы и позволившие пересмотреть ряд общепринятых представлений о механизме этих реакций и свойствах самих радикалов. Рассмотрены пока еще немногочисленные результаты кинетических исследований реакций радикалов  $\text{HO}_2$  и атомарного кислорода в  $\text{O}$  ( $^3\text{P}$ ) состоянии.

### II. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ $\dot{\text{O}}\text{H}$

Для генерирования радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  в водных растворах используют реакции каталитического и фотохимического разложения перекиси водорода или радиолиз воды.

В последние годы установлено, что активные окислительные частицы, образующиеся при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  указанными способами и при радиолизе воды, идентичны. Этот вывод сделан на основании сравнения относительных скоростей окисления одних и тех же субстратов (бензола и ряда его производных, метилового и этилового спиртов, а также некоторых других соединений) при радиолизе воды и каталитическом или фотохимическом разложении перекиси водорода в присутствии одних и тех же ловушек радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$ . В качестве ловушек радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  использовали пара-нитрозодиметиланилин (НДМА) <sup>1, 2</sup>, тимин <sup>3</sup> или  $\text{H}_2\text{O}_2$  <sup>4</sup>. На основании полученных относительных констант скоростей были рассчитаны их абсолютные значения, которые приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

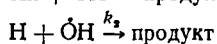
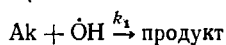
Сравнение констант скоростей окисления различных субстратов продуктами фотохимического или каталитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и радиолиза воды

Субстрат	$k \cdot 10^{-9}, \text{M}^{-1} \text{сек}^{-1}$			
	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ti}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\gamma^{60}\text{Co}}$
Бензол	4,2 <sup>5</sup>	4,1 <sup>5</sup>	—	4,3 <sup>3</sup> , 3,8 <sup>1</sup>
Бензиловый спирт	2,8 <sup>5</sup>	—	—	4,1 <sup>1</sup>
Бензоат ион	3,8 <sup>5</sup>	—	—	4,1 <sup>1</sup>
Анизол	5,0 <sup>5</sup>	—	—	4,9 <sup>1</sup>
Фенол	8,3 <sup>5</sup>	—	—	7,5 <sup>1</sup>
Метанол	—	0,8 <sup>5</sup> ; 0,89 <sup>4</sup>	0,77 <sup>4</sup>	0,75 <sup>3</sup> 0,69 <sup>4</sup>
Этанол	—	1,1 <sup>5</sup> ; 1,7 <sup>4</sup>	1,5 <sup>4</sup>	1,6 <sup>3</sup>
Муравьиная кислота	—	0,12 <sup>4</sup>	0,12 <sup>4</sup>	0,14 <sup>4</sup>
Щавелевая кислота	—	0,016 <sup>4</sup>	0,015 <sup>4</sup>	0,02 <sup>4</sup>

Из табл. 1 видно, что константы скорости окисления субстратов продуктами фотохимического и каталитического разложения перекиси водорода очень близки к значениям, полученным для радиационного окисления. Это согласуется с образованием свободных гидроксильных радикалов при фотохимическом и каталитическом разложении перекиси водорода, так как возникновение радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  при радиолизе воды не вызывает сомнений <sup>6</sup>. В случае систем  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{+n}$  в отсутствие органических добавок образующиеся свободные гидроксильные радикалы захватываются ионами металлов или их комплексами с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что приводит, согласно данным ЭПР-спектроскопии, к появлению новых парамагнитных комплексов <sup>7-10</sup>. Приведенные данные расширяют возможность исследования реакций радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$ .

Изучению взаимодействия этих радикалов с различными органическими акцепторами посвящен ряд недавних работ <sup>1-3, 11-14</sup>. Подробно кинетика этих реакций с производными бензола и пиридина изучена в <sup>1</sup>, а с бензолом также в <sup>14-15</sup>. В работах <sup>1, 14</sup> использован метод конкурирующих реакций с применением в качестве акцептора гидроксильных радикалов НДМА <sup>2</sup>. Облучение производили  $\gamma$ -лучами <sup>60</sup>Со. Концентрацию НДМА до и после облучения определяли спектрофотометрически.

Для конкурирующих реакций



было показано, что

$$\frac{1}{G_{(-\text{Ak})}} = \frac{1}{G_{\text{OH}}} \left[ 1 + \frac{k_2 [\text{RH}]}{k_1 [\text{Ak}]} \right]$$

где Ак—НДМА, RH—углеводород,  $G_{(\text{Ак})}$  и  $G_{(\text{ОН})}$ —радиационно-химические выходы исчезновения Ак и образования радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , соответственно.

Это уравнение позволяет найти отношение  $k_2/k_1$ . В табл. 2 приведены полученные в работе<sup>1</sup> описанным методом относительные константы скоростей для замещенных бензола и пиридина. Логарифмы отношений

ТАБЛИЦА 2

Относительные константы скорости реакций замещенных бензола, фурана и пиридина с гидроксильными радикалами

Субстрат	$k_{\text{субстрата}}/k_{\text{акцептора}}$
<b>Замещенные бензола</b>	
$\text{NHC}_6\text{H}_5$	$1,04 \pm 0,04$
$\text{OH}(\text{O}^-)$	$0,68 \pm 0,02$
$\text{OCH}_3$	$0,45 \pm 0,04$
I	$0,40 \pm 0,02$
$\text{CH}_2\text{OH}$	$0,37 \pm 0,02$
$\text{COO}^-$	$0,37 \pm 0,01$
Cl	$0,36 \pm 0,05$
H	$0,35 \pm 0,01$
CHO	$0,35 \pm 0,03$
$\text{NO}_2$	$0,25 \pm 0,01$
<b>Замещенные пиридина</b>	
$\text{COO}^-$	$0,13 \pm 0,01$
Cl	$0,14 \pm 0,01$
H	$0,16 \pm 0,01$
Br	$0,19 \pm 0,01$
$\text{CH}_3$	$0,20 \pm 0,01$
$\text{O}^-$	$0,38 \pm 0,01$
$\text{NH}_2$	$0,67 \pm 0,12$
CN	$0,03 \pm 0,01$
$\text{CONH}_2$	$0,08 \pm 0,01$
Br	$0,09 \pm 0,01$
$\text{COO}^-$	$0,18 \pm 0,02$
$\text{CH}_3$	$0,19 \pm 0,01$
$\text{O}^-$	$0,43 \pm 0,02$
$\text{CONH}_2$	$0,12 \pm 0,01$
$\text{COO}^-$	$0,21 \pm 0,01$
$\text{O}^-$	$0,23 \pm 0,01$
Cl	$0,25 \pm 0,01$
$\text{NH}_2$	$0,40 \pm 0,01$
2,6- $\text{CH}_3$	$0,24 \pm 0,01$
2,4- $\text{CH}_3$	$0,25 \pm 0,01$
<b><math>\alpha</math>-Замещенные фурана</b>	
$\text{CH}_2\text{OH}$	$1,19 \pm 0,10$
H	$1,16 \pm 0,05$
$\text{COO}^-$	$0,92 \pm 0,16$
CHO	$0,62 \pm 0,04$

ТАБЛИЦА 3

Относительные константы скорости реакций замещенных фенолов с радикалами  $\dot{\text{O}}\text{H}$  при pH 9

Заместитель	$k_{\text{субстрата}}/k_{\text{акцептора}}$			
пара	$\left[ \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \\ \text{COO}^- \\ \text{H} \\ \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right]$	$1,49 \pm 0,26$ $1,15 \pm 0,23$ $1,04 \pm 0,09$ $0,82 \pm 0,2$ $0,70 \pm 0,06$ $0,68 \pm 0,02$ $0,61 \pm 0,08$ $0,44 \pm 0,12$		
	мета	$\left[ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]$	$0,97 \pm 0,12$ $0,58 \pm 0,05$ $0,57 \pm 0,05$	
		орто	$\left[ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{NO}_2 \\ \text{CHO} \\ \text{COO}^- \\ \text{Cl} \end{array} \right]$	$0,90 \pm 0,15$ $0,89 \pm 0,14$ $0,74 \pm 0,06$ $0,69 \pm 0,16$ $0,69 \pm 0,09$ $0,66 \pm 0,12$

$k_{\text{RH}}/k_{\text{бензола}}$  коррелируют с  $\sigma$  константами Гамметта. Для замещенных бензола в<sup>1</sup> найдена удовлетворительная корреляция с  $\rho = -0,31$ . Близкое к нему значение  $\rho = -0,41$  получено в работе<sup>14</sup> с использованием того же акцептора. Методом импульсного радиолиза из кривых образования оксидиклогексадиенильных радикалов Дорфман и др.<sup>15</sup> определили абсолютные константы скорости гидроксильирования замещенных бензола. Корреляция логарифмов  $k_{\text{RH}}/k_{\text{бензола}}$  с  $\sigma$  константами Гамметта дала  $\rho = -0,5$ , что доволь-

но близко к величинам  $\rho$ , полученным с помощью метода конкурирующих реакций.

Необходимо отметить имеющиеся расхождения в величинах абсолютных значений констант скоростей, полученных методом импульсного радиолиза и рассчитанных из относительных констант, определенных методом конкурирующих реакций. Первые, как правило, выше в 2—3 раза.

Причина этого расхождения пока не ясна. Оно, по-видимому, связано с несовершенством методик в первом или во втором случае<sup>16</sup>, а возможно и в обоих. Однако приведенное сравнение коэффициентов линейных корреляций констант скоростей, полученных разными способами для рядов одинаковых производных, показывает довольно удовлетворительное согласие между ними.

Отрицательный знак величины  $\rho$  указывает на электрофильный характер исследованных реакций гидроксирования; это, в свою очередь, согласуется с данными о распределении образующихся изомеров<sup>17</sup> и свидетельствует об электрофильных свойствах радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$ . Небольшая величина  $\rho$  ниже, чем в обычных реакциях электрофильного замещения, говорит о высокой реакционной способности гидроксильных радикалов, в результате чего они менее чувствительны к полярным влияниям заместителей. Как видно из табл. 2, константы скорости реакций замещенных пиридинов в несколько раз меньше, чем бензолов, что согласуется с меньшей реакционной способностью пиридинового ядра по отношению к атаке электрофильными гидроксильными радикалами. В соответствии с этим абсолютное значение  $\rho$  выше, чем в ряду бензолов, и достигает величины 0,73. Однако эти реакции также ускоряются электронодонорными и замедляются электроноакцепторными заместителями. Хорошая корреляция была найдена только для  $\beta$ -замещенных пиридинов ( $\rho = -0,73$ ).

По-видимому, полученные данные о влиянии заместителей в  $\alpha$ -положении искажены соседством с электроотрицательным атомом азота. Константы скоростей реакций производных пиридина с электронодонорными заместителями в  $\alpha$ -положении больше, чем для  $\gamma$ -замещенных пиридина (см. табл. 2). В случае соединений с электроноакцепторными заместителями наблюдается обратное соотношение констант скоростей окисления  $\alpha$ - и  $\gamma$ -производных. Это, возможно, связано с тем, что гидроксильные радикалы, как показано в<sup>18</sup>, присоединяются не только к ядру, но частично и к атому азота пиридина. При этом на первый план выступает индуктивный эффект  $\alpha$ -заместителей, действие которого на атом азота приводит к наблюдаемым закономерностям в суммарных константах скоростей реакции. В противоположность ряду пиридина, производные фурана легко вступают в реакции электрофильного замещения и не склонны к реакциям с нуклеофильными частицами. Методом конкурирующих реакций, аналогичным использованному в работе<sup>1</sup>, с акцептором НДМА были получены относительные константы скорости реакций фурана и некоторых его замещенных<sup>19</sup>, которые оказались в 2—3 раза выше, чем соответствующие константы для производных бензола, и в 7 раз выше, чем для замещенных пиридина (см. табл. 2). Это указывает на повышенную чувствительность соединений ряда фурана к атаке радикалами  $\dot{\text{O}}\text{H}$ . Найдена удовлетворительная корреляция  $k_{\text{H}}/k_{\text{фурана}}$  с  $\sigma$ -константами Гамметта при отрицательном значении  $\rho$ , равном  $-0,81$ . Абсолютная величина  $\rho$  относительно невелика и не превышает величин, встречающихся в случае гомолитических реакций  $1,5 > \rho > 0$ . Однако она выше значений, найденных для реакций замещенных бензола и пиридина, что может указывать на более легкую передачу электронных эффектов заместителей в ряду фурана<sup>20</sup>.

Высокая реакционная способность гидроксильных радикалов согласуется с малыми величинами энергий активации их реакций. В работе<sup>21</sup> определены относительные константы скоростей реакции радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  с различными органическими субстратами в интервале температуры 20—70°. В качестве акцептора гидроксильных радикалов использовали тимин<sup>3</sup>. Найденные энергии активации для реакций отрыва атома водорода гидроксильными радикалами не превышали 5 ккал/моль, а для реакций

присоединения — 2 ккал/моль. В<sup>19</sup> были определены по отношению к НДМА изменения энергий активации в ряду бензола. Они имели порядок 0,08—0,56 ккал/моль и не превышали ошибки опыта. Энергии активации  $\beta$ -замещенных пиридина оказались на порядок выше: пиридин  $1,7 \pm 0,2$  ккал/моль,  $\beta$ -никотиновая кислота  $1,6 \pm 0,3$  ккал/моль,  $\beta$ -никотинамид  $2,1 \pm 0,3$  ккал/моль,  $\beta$ -оксипиридин  $1,2 \pm 0,1$  ккал/моль. Из приведенных данных видно, что значения энергий активации для соединения ряда пиридина возрастают с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей и понижаются с увеличением их электронодонорных свойств.

Данные о реакциях радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  с орто-, мета- и пара-замещенными фенолами<sup>22</sup> приведены в табл. 3. Для определения относительных констант скорости применяли акцептор НДМА при рН 9, а при более высоких значениях рН — изопропанол<sup>23</sup>. Логарифмы относительных констант скорости пара-замещенных фенола при рН 9 удовлетворительно коррелируют с  $\sigma$  константами Гамметта, при  $\rho$ , равном — 0,32. Это значение  $\rho$  практически не отличается от величины, полученной для окисления производных бензола, что свидетельствует о сходстве механизма этих реакций. Корреляция констант скорости мета-замещенных фенола дала  $\rho$ , равное — 0,18. Для орто-замещенных корреляция практически отсутствовала при рН 9, но наблюдалась при рН 13 с  $\rho$ , равным — 0,61. Этот факт может быть связан с влиянием диссоциации фенолов при рН 13 на орто-эффект.

Сравнивая величины относительных констант скорости реакций замещенных фенолов с такими же константами для соответствующих производных бензола, можно видеть, что первые в 2—3 раза выше (ср. данные табл. 2 и 3). Это согласуется с сильным активирующим эффектом гидроксильной группы в реакциях с радикалами  $\dot{\text{O}}\text{H}$ .

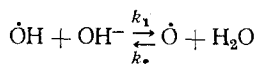
Введение в бензольное кольцо второй гидроксильной группы еще более активирует кольцо в отношении реакции с радикалами  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , однако введение третьей группы  $\dot{\text{O}}\text{H}$  приводит к его дезактивации, что можно видеть из сопоставления следующих абсолютных констант скорости реакции ( $k \cdot 10^{-9}$ ,  $\text{M}^{-1}\text{сек}^{-1}$ )  $\text{C}_6\text{H}_6$ —3,8<sup>1</sup>;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ —7,5<sup>1</sup>;  $1,3=\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ —10,7;  $1,3,5=\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ —5,7<sup>22</sup>.

Этот эффект может быть связан с изменением механизма гидроксилирования, например, с перемещением места атаки радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  с бензольного кольца на атом водорода фенольной группы.

В работах<sup>24, 25</sup> определены относительные константы скорости (акцептор НДМА) реакций радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  с углеводами, полисахаридами и некоторыми ароматическими соединениями. Авторы считают, что проявление защитных свойств соединений — радиопротекторов (инозит, пропилгаллат, производные триоксипиридина) объясняется высокой скоростью их взаимодействия с радикалами  $\dot{\text{O}}\text{H}$ .

### III. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ-ИОНОВ $\dot{\text{O}}^-$

Известно, что радикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$  при высоких рН диссоциируют по схеме:



$pK_a$  которой равно  $11,8 \pm 0,2$ <sup>11</sup>, причем скорость прямой реакции на три порядка выше, чем обратной<sup>26</sup>

$$k_1 = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$$

$$k_2 = (9,2 \pm 0,2) \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$$

Изучение кинетики гидроксилирования органических молекул в щелочных средах при возрастающих величинах pH позволило получить информацию об относительной активности радикала  $\dot{\text{O}}\text{H}$  и сопряженного с ним основания,  $\dot{\text{O}}^-$ . В реакциях с фенолами было найдено<sup>22</sup>, что относительные скорости гидроксилирования уменьшаются с увеличением

ТАБЛИЦА 4  
Сравнение относительных констант скорости орто-замещенных фенолов при pH 9 и 13

Заместитель	$k_{\text{фенола}}/k_{\text{акцептора}}$ (pH 9)	$k_{\text{фенола}}/k_{\text{акцептора}}$ (pH 13)
$-\text{COO}^-$	$0,69 \pm 0,09$	$0,32 \pm 0,05$
$-\text{CHO}$	$0,69 \pm 0,16$	$0,27 \pm 0,06$
$-\text{CH}_3$	$0,90 \pm 0,15$	$0,33 \pm 0,03$
$-\text{O}^-\text{H}_3$	$1,18 \pm 0,15$	$0,46 \pm 0,09$

pH (см. табл. 4 и 5). Найдены следующие изменения относительных констант скорости для реакций радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  с фенолами: pH 9— $0,68 \pm 0,02$ ; pH 12— $0,46 \pm 0,10$ ; pH 13— $0,28 \pm 0,04$ . Значения констант при pH 13 снижаются более чем в два раза по сравнению с pH 9 (см. табл. 4). Это не связано с диссоциацией самих орто-замещенных фенолов, так как, во

первых, образование ионов фенолята ускоряло бы присоединение радикала  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , поскольку фенолят-анионы более сильные доноры электронов, чем недиссоциированные фенолы, а, во-вторых, при pH 12 и 13 фенолы полностью ионизированы, в то время как радикал  $\dot{\text{O}}\text{H}$  при pH 9 практически недиссоциирован, при pH 12—диссоциирован наполовину, а при pH 13—почти полностью. Следовательно, уменьшение констант скорости можно объяснить только меньшей реакционной способностью ион-ради-

ТАБЛИЦА 5

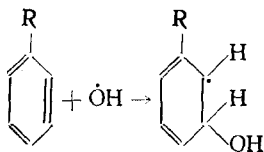
Сравнение относительных констант скорости реакций радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  в кислых, нейтральных и щелочных средах<sup>23</sup>

Субстрат	0,05 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	pH 6,98	0,1 M NaOH	1,0 M NaOH	Субстрат	0,05 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	pH 6,98	0,1 M NaOH	1,0 M NaOH
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	1,00	1,00	1,00	1,00	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,15	1,20	0,79	—
$\text{CH}_3\text{OH}$	0,29	0,36	0,39	0,47	$\text{I}^-$	6,9	8,0	1,82	1,70
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0,63	0,61	0,64	0,70	$\text{Br}^-$	1,97	1,95	0,03	—
$\text{HCOO}^-$	—	1,34	0,60	0,68	$\text{C}_6\text{H}_6$	2,2	2,3	0,05	—
$\text{HCOOH}$	0,06	—	—	—	$\text{C}_9\text{H}_5\text{OH}$	4,4	5,2	0,75	—

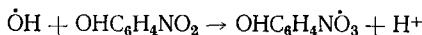
калов  $\dot{\text{O}}^-$  по сравнению с  $\dot{\text{O}}\text{H}$  радикалами. Полученные для фенолов данные согласуются с выводами работы<sup>23</sup> (см. табл. 5) о том, что  $\dot{\text{O}}^-$  значительно менее активен в реакциях присоединения, а также переноса электрона, тогда как реакции отрыва атома водорода протекают одинаково эффективно с участием обеих частиц.

#### IV. МЕХАНИЗМ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ РАДИКАЛАМИ $\dot{\text{O}}\text{H}$

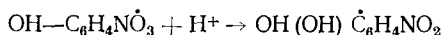
Можно считать установленным, что на первой стадии гидроксильные радикалы присоединяются к ароматическим ядрам с промежуточным образованием оксиклогексациденильных радикалов<sup>27-33</sup> по схеме:



а не отрывают от них водород с образованием фенильных радикалов, как предполагали раньше<sup>34-38</sup>. В пользу этого свидетельствуют результаты работ по радиолizu водных растворов бензола в тяжелой воде  $\text{D}_2\text{O}$ <sup>29, 30</sup>, а также непосредственное наблюдение спектров оксикиклогексациенильных радикалов при исследованиях с помощью метода импульсного радиолiza<sup>33</sup> или ЭПР-спектроскопии в проточных системах<sup>32</sup>. Гидроксильные радикалы могут также первоначально присоединяться к заместителю с последующей перегруппировкой в кольцо. В<sup>39</sup> с помощью метода импульсного радиолiza было показано, что радикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$  реагируют с *p*-нитрофенолом, присоединяясь к нитрогруппе по схеме:

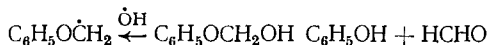


с  $k = (3,8 \pm 0,6) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ , с последующей изомеризацией образовавшегося ион-радикала в оксикиклогексациенильный радикал по реакции:

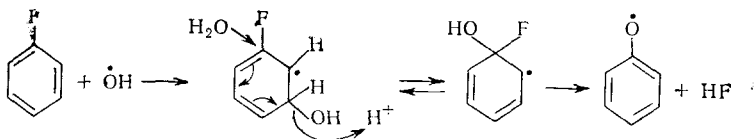


$pK_a$  которой равно  $14 \pm 2 \text{ сек}^{-1}$ .

Гидроксильные радикалы могут также вытеснять имеющийся в ядре заместитель. Например, при реакции радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  с анизолом замещение метокси-группы происходит с сохранением в образующемся феноле кислорода из анизола<sup>40</sup>, что согласуется со схемой, предложенной в работе<sup>41</sup>.



Однако такое замещение может происходить и с вхождением в образующуюся фенольную группу кислорода из воды, например, путем кислотной фрагментации образовавшегося оксикиклогексациенильного радикала<sup>7</sup> при низких  $p\text{H}$ .



с дальнейшим превращением образовавшегося феноксильного радикала в фенол, содержащий кислород из воды.

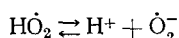
По-видимому, такая же реакция может происходить в случае бензола и ряда его замещенных. Для некоторых из них было установлено вхождение кислорода из воды в продукты их окисления реактивом Фентона<sup>40, 42</sup>. Переход кислорода из воды не связан с быстрым обменом гидроксильных радикалов с водой, предположения о котором неоднократно высказывались в литературе<sup>43-45</sup>. Действительно, результаты расчета верхнего предела скорости обмена гидроксильных радикалов с водой показали, что она на три-четыре порядка ниже скорости взаимодействия этих радикалов с органическими молекулами<sup>46</sup>:  $0 \leq k < 7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ .

## V. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ $\text{NO}_2^\bullet$

В ряде работ предполагается участие радикалов  $\text{NO}_2^\bullet$  в гидроксировании ароматического ядра<sup>47, 48</sup>. Полагают также, что они не обладают электрофильными свойствами<sup>47</sup> и в связи с этим приводят к отличному от радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  распределению изомеров в продуктах гидроксирования ароматического ядра и менее активны, чем радикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$  в реак-

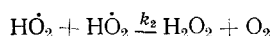
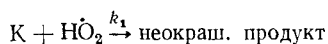
циях с ароматическими соединениями<sup>49</sup>. Количественно реакционная способность радикалов  $\text{HO}_2$  в водных растворах ароматических соединений исследована мало. Это связано с трудностью определения констант скоростей их реакций в присутствии более реакционноспособных и реагирующих сходным образом гидроксильных радикалов. Имеются лишь данные об окислении сульфонатов индиго и некоторых других красителей, полученные методом конкурирующих акцепторов<sup>50, 51</sup>. При этом были определены относительные константы скорости реакции исследуемых красителей с  $\text{HO}_2$  радикалами, генерируемыми  $\gamma$ -радиолизом воды.

Эти реакции проводили в присутствии кислорода для перевода всех восстановительных частиц в  $\text{HO}_2$  радикалы, при pH 0,4, чтобы избежать диссоциации радикалов  $\text{HO}_2$  ( $pK=4$ ):



и в присутствии добавок 2,5-дихлоргидрохинона, который количественно захватывал радикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$ .

Из конкуренции между реакциями



(где K — краситель)  
по уравнению

$$k_1 = \frac{0,693}{D_{1/2}^0} \sqrt{\frac{2k_2 I}{\alpha \cdot G_{\text{HO}_2}}}$$

где  $k_2 = 2,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ <sup>52</sup>;  $I$  — мощность дозы;  $G_{\text{HO}_2}$  — радиационный выход образования радикалов  $\text{HO}_2$ , равный — 3,6<sup>53</sup>;  $\alpha$  — фактор пересчета =  $1,66 \cdot 10^{-23} \text{ моль} \cdot \text{мл}/\text{молек. л.}$ .  $D_{1/2}^0$  — доза, при которой концентрация красителя уменьшается наполовину, рассчитывали константу скорости реакции  $\text{HO}_2$  с красителем.

ТАБЛИЦА 6  
Константы скорости реакций радикалов  
 $\text{HO}_2$  с сульфонатами индиго

Краситель	$k_1 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
Индиготетрасульфонат	$7,7 \cdot 10^2$
Индиготрисульфонат	$4,5 \cdot 10^3$
Индигодисульфонат	$8,5 \cdot 10^3$

В табл. 6 приведены полученные таким способом значения констант скорости.

Их величины примерно на шесть порядков меньше, чем константы скорости реакций радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  с

ароматическими соединениями, что указывает на значительно меньшую реакционную способность радикалов  $\text{HO}_2$  по сравнению с гидроксильными радикалами.

## VI. РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА

Предположение о промежуточном образовании и участии атомарного кислорода в основном  $\text{O}(^3\text{P})$  состоянии в химических и радиационно-химических процессах в водных растворах уже высказывались в литературе<sup>47, 54</sup>.

Были проведены также некоторые исследования реакционной способности  $\text{O}(^1\text{D})$  атомов в растворах. Эти атомы генерировались фотолизом озона при 2537 Å<sup>55, 56</sup>. Но так как реакция  $\text{O}(^1\text{D})$  с водой является очень быстрой, требуются высокие концентрации ловушек.


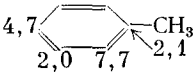
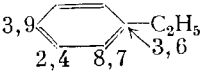
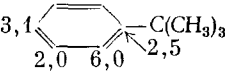
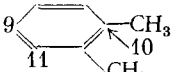
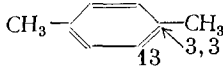
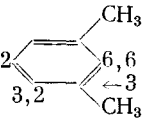
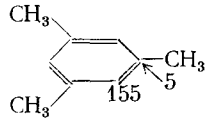
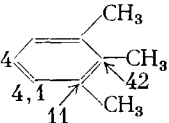
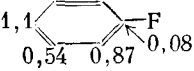
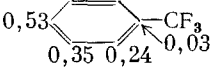
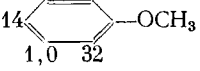
Реакции кислорода  $\text{O}(^3\text{P})$  в основном состоянии с водными растворами ароматических соединений изучены с помощью метода конкуриру-



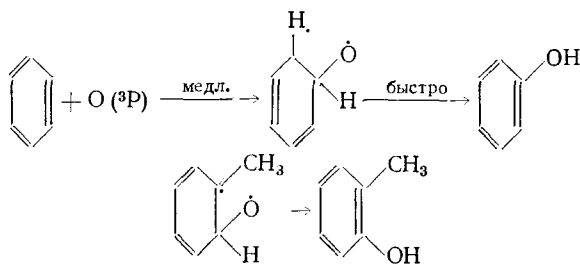
ющих акцепторов<sup>57</sup>, разработанного в<sup>58</sup>.  $\text{O}(^3\text{P})$  атомы производились импульсным фотолизом  $\text{BrO}_3^-$ -ионов в присутствии кислорода  $\text{O}_2$ , игравшего роль ловушки  $\text{O}(^3\text{P})$ . В этой работе были определены факторы парциальных скоростей образования фенолов в реакциях  $\text{O}(^3\text{P})$  с замещенными бензолами. В табл. 7 приведены полученные результаты.

ТАБЛИЦА 7

Факторы парциальных скоростей образования фенолов в реакциях замещенных бензола с  $\text{O}(^3\text{P})$ , при  $30^\circ$

 1,0	 4,7 2,0 7,7	 3,9 2,4 8,7
 3,1 2,0 6,0	 9 11 10	 13 3,3 13
 2 3 6,6	 155 5 155	 42 11 4,1
 1,1 0,54 0,87	 0,53 0,35 0,24	 14 1,0 32

Эти данные свидетельствуют об электрофильном характере атомарного кислорода  $\text{O}(^3\text{P})$ . Орто-положение более реакционноспособно, чем пара-положение, что характерно для радикальных реакций, например, для радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$ . Получена удовлетворительная корреляция ( $r=0,95$ ) логарифмов факторов парциальных скоростей в мета- и пара-положениях с  $\sigma^+$  константами Гамметта при  $\rho=-1,15$ . Отрицательный знак  $\rho$  свидетельствует об электрофильной природе  $\text{O}(^3\text{P})$ , а довольно значительная абсолютная величина  $\rho$  по сравнению с такой же для радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$  говорит о большей избирательности атомарного кислорода по сравнению с гидроксильными радикалами. Для механизма гидроксилирования атомарным кислородом предложена схема, аналогичная схеме гидроксилирования радикалами  $\dot{\text{O}}\text{H}$ :



Незначительная величина изотопного эффекта, найденная при окислении эквимольной смеси бензола и дейтеробензола  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=1,14 \pm 0,04$ , говорит о том, что в стадии, определяющей скорость реакции, не происходит разрыва  $\text{C}-\text{H}$ -связи. Это согласуется с предполагаемым механизмом реакции.

Абсолютная константа скорости окисления бензола атомарным кислородом, определенная в<sup>57</sup>, равна:  $k_{25^\circ}=1,2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ .

Сравнение реакционной способности радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\dot{\text{O}}^-$ ,  $\text{HO}_2$  и  $\text{O}(^3\text{P})$  показало, что наиболее активными из них оказались гидроксильные радикалы (см. табл. 8). Несколько ниже активность их диссоциированной формы  $\dot{\text{O}}^-$  (в три-четыре раза). Примерно в триста раз меньше, чем ра-

ТАБЛИЦА 8

Сравнение констант скорости радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\dot{\text{O}}^-$ ,  $\text{HO}_2$  и  $\text{O}(^3\text{P})$ 

Радикал	$k, \text{M}^{-1}\text{сек}^{-1}$		
	Окисляемое соединение		
	бензол	фенол	индигодисульфат
$\dot{\text{O}}\text{H}$	$3,8 \cdot 10^9$ <sup>1</sup>	$7,5 \cdot 10^7$ <sup>1</sup>	—
$\dot{\text{O}}^-$	—	$2,1 \cdot 10^7$ <sup>22</sup>	—
$\text{O}(^3\text{P})$	$1,2 \cdot 10^7$ <sup>57</sup>	—	—
$\text{HO}_2$	—	—	$8,5 \cdot 10^3$ <sup>51</sup>

дикалы  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , активны атомы кислорода и на 5—6 порядков еще ниже — радикалы  $\text{HO}_2$ .

В заключение укажем, что сводку констант скорости реакций гидроксильных радикалов с органическими соединениями в водных растворах можно найти в работах<sup>48, 59, 60</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Шевчук, В. С. Жихарев, Н. А. Высоцкая, ЖОрХ, **5**, 1655 (1969).
2. J. Kraljic, C. N. Trumbore, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 2547 (1965).
3. G. Scholes, R. L. Willson, Trans. Faraday Soc., **63**, 2983 (1967).
4. W. A. Armstrong, Canad. J. Chem., **47**, 3737 (1969).
5. Л. Г. Шевчук, Н. А. Высоцкая, ДАН, **191**, 1099 (1970).
6. А. К. Пикаев, Импульсный радиолиз воды и водных растворов, «Наука», М., 1965.
7. C. R. E. Lefcoate, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., (B) **1968**, 45.
8. J. S. Chiang, J. Croddock и др., J. Phys. Chem., **70**, 3509 (1966).
9. F. Sicilio, R. E. Florin, L. A. Well, J. Phys. Chem., **70**, 47 (1966).
10. Takeshi Shiga, J. Phys. Chem., **69**, 3805 (1965).
11. J. Rabani, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3175 (1964).
12. L. M. Dorfman, I. A. Taub, D. A. Harter, J. Chem. Phys., **41**, 2954 (1964).
13. J. R. Lindsay, S. R. O. Norman, J. Chem. Soc., **1963**, 2897.
14. M. Anbar, D. Meyerstein, P. Neta, J. Phys. Chem., **70**, 2660 (1966).
15. P. Neta, L. M. Dorfman, Radiation Chemistry. I advances in chemistry series, **81**, 222 (1968).
16. F. S. Dainton, B. Wiseal, Trans. Faraday Soc., **64**, 694 (1968).
17. R. O. C. Norman, I. K. Radda, Proc. Chem. Soc., **1962**, 138.
18. B. Cercek, M. Ebert, Trans. Faraday Soc., **63**, 1687 (1967).
19. О. С. Савельева, Л. Г. Шевчук, Н. А. Высоцкая, ЖОрХ **9**, 737 (1973).
20. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 1966, стр. 257.
21. L. B. Alfassi, H. Reisler, M. Anbar, Israel Atomic Energy Commission, **1968**, 91.
22. О. С. Савельева, Л. Г. Шевчук, Н. А. Высоцкая, ЖОрХ, **8**, 283 (1972).
23. G. Haghies, H. A. Makada, Trans. Faraday Soc., **64**, 3276 (1968).
24. Н. В. Закатова, Д. Р. Минхаджиддинова, В. А. Шарпаты, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1633.
25. В. А. Шарпаты, Н. В. Закатова, Г. А. Бродская, Химия высоких энергий, **2**, 473 (1968).
26. G. V. Buxton, Trans. Faraday Soc., **66**, 1656 (1970).
27. Е. В. Барелко, Л. И. Карташева, П. Д. Новиков, М. А. Проскурнин, Тр. I Всес. совещ. по радиац. химии, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 89.
28. М. А. Проскурнин, Е. В. Барелко, Сб. работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 99.

29. Л. И. Каргашева, З. С. Булановская, Е. В. Барелко, Я. М. Варшавский, М. А. Проскурнин, ДАН, **136**, 143 (1961).
30. И. П. Грагеров, А. Ф. Левит, Ю. А. Зонов, М. Я. Туркина, ДАН **150**, 109 (1963).
31. J. Loeff, G. Stein, *Nature*, **184**, 901 (1959).
32. W. T. Dixon, R. O. C. Norman, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 97.
33. L. M. Dorfman, J. A. Taub, R. E. Bühler, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3051 (1962).
34. G. Stein, J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 3245.
35. P. V. Phung, M. Burton, *Radiation Res.*, **7**, 199 (1957).
36. M. A. B. Manzitti, P. L. Bertolaccini, L. Puccini, *Energia nucleare (Milan)*, **8**, 445 (1961).
37. J. H. Merz, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2427.
38. J. H. Baxendale, J. Magge, *Disc. Faraday Soc.*, **14**, 160 (1953).
39. B. Cercek, M. Ebert, *Radiation Chemistry-1*, 1968, v-1, 210.
40. Л. Г. Шевчук, Н. А. Высоцкая, *ЖОрХ*, **2**, 1229 (1966).
41. B. Fraser-Reid, J. K. Jones, M. B. Perry, *Can. J. Chem.*, **39**, 555 (1961).
42. Л. Г. Шевчук, Н. А. Высоцкая, *ЖОрХ*, **4**, 1936 (1968).
43. И. А. Казарновский, Н. П. Липихин, М. В. Тихомиров, ДАН, **120**, 1038 (1958).
44. O. L. Forheimer, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3705 (1952).
45. O. L. Forheimer, H. Taube, Там же, **76**, 2099 (1954).
46. В. С. Жихарев, Кандид. диссерт., Киев, 1969, ИФХ АН УССР.
47. H. Staudinger, V. Ullrich, *Naturforsch.*, **19b**, 877 (1964).
48. Д. И. Метелица, *Усп. хим.*, **40**, 1175 (1971).
49. J. R. Smith, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2897.
50. N. Th. Rakintzis, *Ztschr. phys. Chem.*, **44**, 257 (1965).
51. N. Th. Rakintzis, Там же, **57**, 99 (1968).
52. G. Czapski, B. H. Bielski, *J. phys. Chem.*, **67**, 2180 (1963).
53. E. Hagon, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 723 (1965).
54. M. Daniels, E. Wigg, *Science*, **153**, 1533 (1966).
55. H. Taube, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 656 (1956).
56. W. B. Demore, *J. Phys. Chem.*, **73**, 391 (1969).
57. E. Grovenstein, Jr. Arthrir, J. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3810 (1970).
58. O. Amichai, A. Treinin, *Chem. Phys. Letters*, **3**, 611 (1969).
59. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», М., 1971.
60. M. Anbar, P. Neta, *Intern. J. Appl. Radiat. and Isotopes*, **16**, 227 (1965).

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