

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**

*H. A. 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 гидроксилирования 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 немногие численные 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  $\cdot\text{OH}$ . В качестве ловушек радикалов  $\cdot\text{OH}$  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

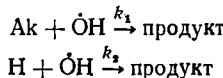
Сравнение констант скоростей окисления различных субстратов продуктами фотохимического или каталитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и радиолиза воды

Субстрат	$k \cdot 10^{-6}, \text{M}^{-1} \text{сек}^{-1}$			
	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ti}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\gamma^{60}\text{Co}}$
Бензол	4,2 <sup>6</sup>	4,1 <sup>5</sup>	—	4,3 <sup>3</sup> , 3,8 <sup>1</sup>
Бензиловый спирт	2,8 <sup>6</sup>	—	—	4,1 <sup>1</sup>
Бензоат ион	3,8 <sup>6</sup>	—	—	4,1 <sup>1</sup>
Анизол	5,0 <sup>6</sup>	—	—	4,9 <sup>1</sup>
Фенол	8,3 <sup>6</sup>	—	—	7,5 <sup>1</sup>
Метанол	—	0,85 <sup>6</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  $\cdot\text{OH}$  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  $\cdot\text{OH}$ .

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  $\text{Ak}$ —НДМА,  $\text{RH}$ —углеводород,  $G_{(\text{ак})}$  и  $G_{(\text{ОН})}$ —радиационно-химические выходы исчезновения  $\text{Ak}$  и образования радикалов  $\cdot\text{OH}$ , 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	$k_{\text{субстрата}}/k_{\text{акцептора}}$
Замещенные бензола	
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$1,04 \pm 0,04$
$\text{OH}(\text{O}^-)$	$0,68 \pm 0,02$
$\text{OCH}_3$	$0,45 \pm 0,04$
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	$0,35 \pm 0,03$
$\text{NO}_2$	$0,25 \pm 0,01$
Замещенные пиридина	
$\text{COO}^-$	$0,13 \pm 0,01$
Cl	$0,14 \pm 0,01$
H	$0,16 \pm 0,01$
Br	$\alpha$
$\text{CH}_3$	$0,19 \pm 0,01$
O <sup>-</sup>	$0,20 \pm 0,01$
NH <sub>2</sub>	$0,38 \pm 0,01$
CN	$0,67 \pm 0,12$
CONH <sub>2</sub>	$0,03 \pm 0,01$
Br	$\beta$
$\text{COO}^-$	$0,09 \pm 0,01$
$\text{CH}_3$	$0,18 \pm 0,02$
O <sup>-</sup>	$0,19 \pm 0,01$
CONH <sub>2</sub>	$0,43 \pm 0,02$
$\text{COO}^-$	$0,12 \pm 0,01$
$\text{O}^-$	$0,21 \pm 0,01$
Cl	$0,23 \pm 0,01$
NH <sub>2</sub>	$0,25 \pm 0,01$
2,6-CH <sub>3</sub>	$0,40 \pm 0,01$
2,4-CH <sub>3</sub>	$0,24 \pm 0,01$
$\alpha$ -Замещенные фурана	
$\text{CH}_2\text{OH}$	$1,19 \pm 0,10$
H	$1,16 \pm 0,05$
$\text{COO}^-$	$0,92 \pm 0,16$
CHO	$0,62 \pm 0,04$

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.

ТАБЛИЦА 3

Относительные константы скорости реакций замещенных фенолов с радикалами  $\cdot\text{OH}$  при pH 9

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

$k_{\text{RH}}/k_{\text{бензола}}$  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 оксициклогексадиенильных радикалов Дорфман и др.<sup>15</sup> определили абсолютные константы скорости гидроксилирования замещенных бензола. Корреляция логарифмов  $k_{\text{RH}}/k_{\text{бензола}}$  с  $\sigma$  константами Гамметта дала  $\rho = -0,5$ , что довольно

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 гидроксилирования; это, в свою очередь, согласуется с данными о распределении образующихся изомеров<sup>17</sup> и свидетельствует об электрофильных свойствах радикалов OH. 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 реакций. 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 OH. Найдена удовлетворительная корреляция  $k_{\text{OH}}/k_{\text{фурана}}$  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 OH 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+0,2 ккал/моль,  $\beta$ -никотиновая кислота 1,6±0,3 ккал/моль,  $\beta$ -никотинамид 2,1±0,3 ккал/моль,  $\beta$ -оксипиридин 1,2±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  $\cdot\text{OH}$  с орто-, мета- и пара-замещенными фенолами<sup>22</sup> приведены в табл. 3. Для определения относительных констант скорости применяли акцептор НДМА при pH 9, а при более высоких значениях pH — изопропанол<sup>23</sup>. Логарифмы относительных констант скорости пара-замещенных фенола при pH 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 pH 9, но наблюдалась при pH 13 с  $\rho$ , равным —0,61. Этот факт может быть связан с влиянием диссоциации фенолов при pH 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  $\cdot\text{OH}$ .

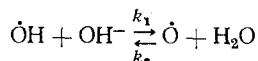
Введение в бензольное кольцо второй гидроксильной группы еще более активирует кольцо в отношении реакции с радикалами  $\cdot\text{OH}$ , однако введение третьей группы  $\cdot\text{OH}$  приводит к его дезактивации, что можно видеть из сопоставления следующих абсолютных констант скорости реакции ( $k \cdot 10^{-9}$ ,  $M^{-1}\text{сек}^{-1}$ )  $\text{C}_6\text{H}_6$ —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  $\cdot\text{OH}$  с бензольного кольца на атом водорода фенольной группы.

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

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

Известно, что радикалы  $\cdot\text{OH}$  при высоких pH диссоциируют по схеме:



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

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

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

Изучение кинетики гидроксилирования органических молекул в щелочных средах при возрастающих величинах pH позволило получить информацию об относительной активности радикала OH и сопряженного с ним основания, O<sup>-</sup>. В реакциях с фенолами было найдено<sup>22</sup>, что относительные скорости гидроксилирования уменьшаются с увеличением pH (см. табл. 4 и 5). Найдены следующие изменения относительных констант скорости для реакций радикалов OH с фенолами: pH 9—0,68±0,02; pH 12—0,46±0,10; pH 13—0,28±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-

ТАБЛИЦА 4

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

Заместитель	$k_{\text{фенола}} / k_{\text{акцептора}} (\text{pH 9})$	$k_{\text{фенола}} / k_{\text{акцептора}} (\text{pH 13})$
—COO <sup>-</sup>	0,69±0,09	0,32±0,05
—CHO	0,69±0,16	0,27±0,06
—CH <sub>3</sub>	0,90±0,15	0,33±0,03
—O <sup>-</sup> H <sub>3</sub>	1,18±0,15	0,46±0,09

первых, образование ионов фенолята ускоряло бы присоединение радикала OH, 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 OH 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

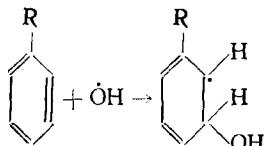
Сравнение относительных констант скорости реакций радикалов OH в кислых, нейтральных и щелочных средах<sup>23</sup>

Субстрат	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 6,98	0,1 M NaOH	1,0 M NaOH	Субстрат	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 6,98	0,1 M NaOH	1,0 M NaOH
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHONH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	1,15	1,20	0,79	—
CH <sub>3</sub> OH	0,29	0,36	0,39	0,47	I <sup>-</sup>	6,9	8,0	1,82	1,70
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	0,63	0,61	0,64	0,70	Br <sup>-</sup>	1,97	1,95	0,03	—
HC <sub>OO</sub> <sup>-</sup>	—	1,34	0,60	0,68	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,2	2,3	0,05	—
HCOOH	0,06	—	—	—	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> OH	4,4	5,2	0,75	—

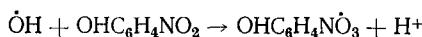
калов O<sup>-</sup> по сравнению с OH радикалами. Полученные для фенолов данные согласуются с выводами работы<sup>23</sup> (см. табл. 5) о том, что O<sup>-</sup> значительно менее активен в реакциях присоединения, а также переноса электрона, тогда как реакции отрыва атома водорода протекают одинаково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

#### IV. МЕХАНИЗМ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ РАДИКАЛАМИ OH

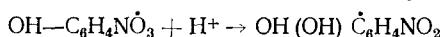
Можно считать установленным, что на первой стадии гидроксильные радикалы присоединяются к ароматическим ядрам с промежуточным образованием оксициклогексадиенильных радикалов<sup>27-33</sup> по схеме:



а не отрывают от них водород с образованием фенильных радикалов, как предполагали раньше<sup>34–38</sup>. В пользу этого свидетельствуют результаты работ по радиолизу водных растворов бензола в тяжелой воде  $\text{D}_2\text{O}^{29, 30}$ , а также непосредственное наблюдение спектров оксициклогексадиенильных радикалов при исследованиях с помощью метода импульсного радиолиза<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 радиолиза было показано, что радикалы  $\text{OH}$  реагируют с *p*-нитрофенолом, присоединяясь к нитрогруппе по схеме:

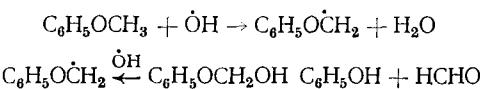


с  $k = (3,8 \pm 0,6) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ , с последующей изомеризацией образовавшегося ион-радикала в оксициклогексадиенильный радикал по реакции:

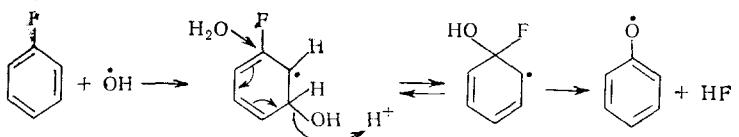


$pK_a$  которой равно  $14 \pm 2 \text{ сек}^{-1}$ .

Гидроксильные радикалы могут также вытеснять имеющийся в ядре заместитель. Например, при реакции радикалов  $\text{OH}$  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 оксициклогексадиенильного радикала<sup>7</sup> при низких pH.



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

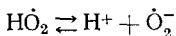
По-видимому, такая же реакция может происходить в случае бензола и ряда его замещенных. Для некоторых из них было установлено вхождение кислорода из воды в продукты их окисления реагентом Фентона<sup>40, 42</sup>. Переход кислорода из воды не связан с быстрым обменом гидроксильных радикалов с водой, 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 $\text{HO}_2^\cdot$

В ряде работ предполагается участие радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$  в гидроксилировании ароматического ядра<sup>47, 48</sup>. Полагают также, что они не обладают электрофильтыми свойствами<sup>47</sup> и в связи с этим приводят к отличному от радикалов  $\text{OH}$  распределению изомеров в продуктах гидроксилирования ароматического ядра и менее активны, чем радикалы  $\text{OH}$  в реак-

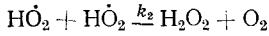
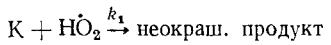
циях с ароматическими соединениями<sup>49</sup>. Количественно реакционная способность радикалов  $\text{HO}_2$  в водных растворах ароматических соединений исследована мало. Это связано с трудностью определения констант скоростей их реакций в присутствии более реакционноспособных и реагирующих сходным 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  $\text{OH}$ .

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 =  $1,66 \cdot 10^{-23}$  моль · мл/молек. л.

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	$8,5 \cdot 10^3$

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>.

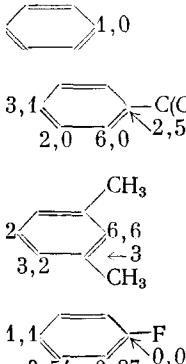
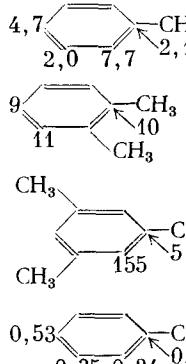
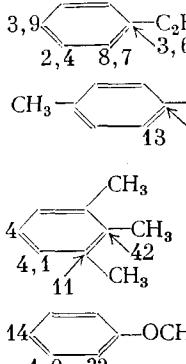
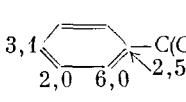
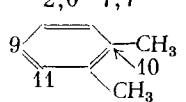
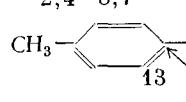
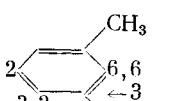
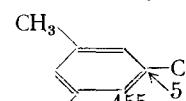
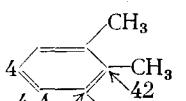
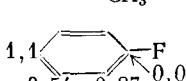
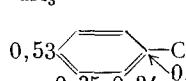
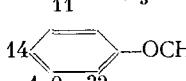
Были проведены также некоторые исследования реакционной способности  $\text{O}({}^1\text{D})$  атомов в растворах. Эти атомы генерировались фотолизом озона при 2537 Å<sup>55, 56</sup>. Но так как реакция  $\text{O}({}^1\text{D})$  с водой является очень быстрой, требуются высокие концентрации ловушек.

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

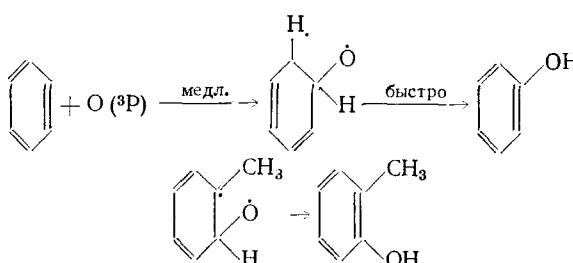
ющих акцепторов<sup>57</sup>, разработанного в<sup>58</sup>.  $\text{O}(\text{P}^3)$  атомы производились импульсным фотолизом  $\text{BrO}_3^-$ -ионов в присутствии кислорода  $\text{O}_2$ , игравшего роль ловушки  $\text{O}(\text{P}^3)$ . В этой работе были определены факторы парциальных скоростей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

ТАБЛИЦА 7

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

Эти данные свидетельствуют об электрофильном характере атомарного кислорода  $\text{O}(\text{P}^3)$ . Орто-положение более реакционноспособно, чем пара-положение, что характерно для радикальных реакций, например, для радикалов  $\text{OH}$ . 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  $\text{O}(\text{P}^3)$ , а довольно значительная абсолютная величина  $\rho$  по сравнению с такой же для радикалов  $\text{OH}$  говорит о большей избирательности атомарного кислорода по сравнению с гидроксильными радикалами. Для механизма гидроксилирования атомарным кислородом предложена схема, аналогичная схеме гидроксилирования радикалами  $\text{OH}$ :



Незначительная величина изотопного эффекта, найденная при окислении эквимолярной смеси бензола и дейтеробензола  $k_H k_D = 1,14 \pm 0,04$ , говорит о том, что в стадии, определяющей скорость реакции, не происходит разрыва С—Н-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  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\dot{\text{O}}^-$ ,  $\text{HO}\cdot$  и  $\text{O}^{(3P)}$  показало, что наиболее активными из них оказались гидроксильные радикалы (см. табл. 8). Несколько ниже активность их диссоциированной формы  $\text{O}^-$  (в три-четыре раза). Примерно в триста раз меньше, чем ра-

ТАБЛИЦА 8  
Сравнение констант скорости радикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\dot{\text{O}}^-$ ,  $\text{HO}\cdot$  и  $\text{O}^{(3P)}$

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

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

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

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

29. Л. И. Карташева, З. С. Булановская, Е. В. Барелко, Я. М. Варшавский, М. А. Проскурин, 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. Bühlner, 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. Сегек, 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. Реггу, Cand. 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. Hj. 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. Wiggle, 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. Groenstein, 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. Netta, Intern. J. Appl. Radiat. and Isotopes, **16**, 227 (1965).

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