

УДК 541.144.8

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

*И. В. Худяков, В. А. Кузьмин*

Обобщены результаты экспериментальных исследований окислительно-восстановительных реакций свободных радикалов с органическими донорами и акцепторами и соединениями переходных металлов, протекающих путем переноса одного электрона. Основное внимание уделено работам последних лет (до 1976 г. включительно), в которых реакции короткоживущих радикалов изучены с помощью методов импульсного радиолиза, остановленной струи, ЭПР, полярографии и импульсного фотолиза. Рассмотрена связь строения и реакционной способности радикалов в таких реакциях, методы измерения окислительно-восстановительных потенциалов радикалов. Приведены данные об образовании комплексов радикалов с соединениями металлов.

Библиография — 171 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	39
II. Реакции одноэлектронного окисления (восстановления) радикалов органическими соединениями . . . . .	40
III. Окислительно-восстановительные потенциалы свободных радикалов . . . . .	51
IV. Полярография свободных радикалов . . . . .	56
V. Реакция $R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow$ Продукты: рекомбинация, диспропорционирование или перенос электрона? . . . . .	59
VI. Реакции радикалов с соединениями металлов . . . . .	62

### I. ВВЕДЕНИЕ

Различные радикальные реакции протекают в присутствии соединений металлов, доноров и акцепторов электронов. Многие из этих реакций имеют важное биологическое значение и протекают в живых организмах. Свободные радикалы, обладая высоким сродством к электрону, в большинстве случаев выступают как энергичные окислители. Однако имеются данные, позволяющие заключить, что свободные радикалы в известном смысле амфотерны, т. е. способны как к захвату недостающего до карбаниона электрона, так и к передаче неспаренного электрона достаточно сильному акцептору с образованием соответствующего катиона<sup>1</sup>. Ион-радикалы активно участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, выступая как доноры или акцепторы электрона (реакции с органическими галогенидами, инициирование полимеризации, обменные реакции и т. д.).

В последние годы наблюдается повышенный интерес к реакциям окисления — восстановления и комплексообразования радикалов в связи с выяснением детального механизма и кинетики ряда гомогенно-катализитических процессов, в особенности реакций жидкофазного окисления\*. Эмануэлем с сотр. <sup>2-5</sup> показано ингибирующее или стимулирующее

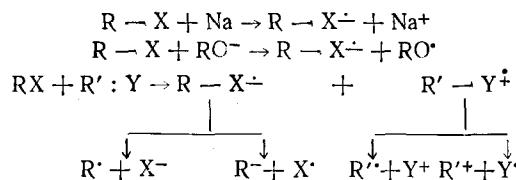
\* В октябре 1976 г. в Киеве состоялся I Всесоюзный симпозиум «Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов», организованный Научными советами по химической кинетике и строению АН СССР и АН УССР совместно с Институтом физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР (председатель оргкомитета — чл.-корр. АН УССР В. Д. Походенко) (см. Г. А. Ковтун, И. И. Мoiseев, Координац. химия, 3, 1439 (1977)).

(в зависимости от условий) действие соединений переходных металлов на цепные реакции жидкокомпозитного окисления углеводородов.

Взаимодействие радикалов с соединениями металлов, представляющее собой окислительно-восстановительные реакции или реакции комплексообразования, предполагалось довольно давно. Однако лишь в последние 5—10 лет благодаря развитию соответствующих экспериментальных методов было получено большое количество данных, убедительно доказывающих протекание радикальных реакций такого класса. В настоящем обзоре рассмотрены результаты исследований окислительно-восстановительных реакций и реакций комплексообразования радикалов, полученные главным образом путем непосредственной регистрации спектров радикалов и кинетики их гибели. Основное внимание уделено реакциям короткоживущих радикалов в жидкой фазе.

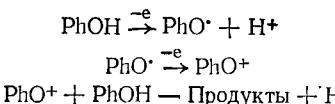
## II. РЕАКЦИИ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ОКИСЛЕНИЯ (ВОССТАНОВЛЕНИЯ) РАДИКАЛОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Предполагается, что перенос электрона является элементарным актом многих органических реакций<sup>4, 6</sup>. В последние годы накоплен большой экспериментальный материал, подтверждающий это предположение. Примерами реакций одноэлектронного восстановления органических соединений ( $R-X$ ) могут служить реакции с щелочными металлами, органическими анионами или другими органическими донорами электрона ( $R'-Y$ ):

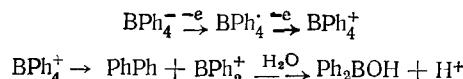


По-видимому, в некоторых случаях в окислительно-восстановительных реакциях могут передаваться несколько электронов в одну стадию<sup>7</sup>. В основе этой гипотезы лежит общее положение о том, что многоэлектронный процесс, проходящий в одну стадию, требует затраты энергии меньшей, чем суммарная энергия, необходимая для последовательного переноса нескольких электронов.

Реакции одноэлектронного восстановления (окисления) молекул с неизбежностью приводят к образованию радикалов (ион-радикалов), которые в присутствии тех же доноров (акцепторов) могут далее восстанавливаться (окисляться). В ряде случаев было убедительно доказано, что окисление органических соединений приводит к образованию радикала, который затем также окисляется. Так, в определенных условиях окисление фенолов протекает по реакциям \*<sup>8</sup>:



Окисление  $\text{BPh}_4^-$  протекает следующим путем<sup>9</sup>:



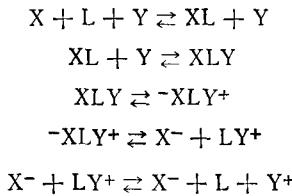
\* Здесь и далее Ph означает  $C_6H_5$ .

В связи с этим возникает вопрос о количественной оценке способности неустойчивых радикалов окисляться или восстанавливаться.

В настоящее время благодаря развитию импульсных методов исследования быстрых реакций и в особенности широкому распространению установок импульсного радиолиза удается достаточно точно измерять константы скоростей реакций переноса электрона с участием радикалов. Такие данные важны как для химической кинетики, химии свободных радикалов, так и для проверки положений теории переноса электрона.

### 1. Теория переноса электрона

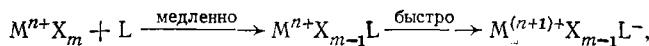
В последние три десятилетия интенсивно изучались реакции переноса электрона (окислительно-восстановительные реакции) между комплексами металлов. В настоящее время их принято разделять на реакции внутрисферного и внешнесферного типа (см., например, <sup>10, 11</sup>). Внутрисферный перенос электрона между реагентами X и Y в общем виде можно представить следующим образом:



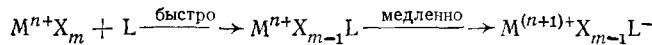
Здесь L — третья частица, являющаяся связующим лигандом (обычно — анион).

В реакциях внутрисферного переноса электрона переходное состояние образуется так, что частица L играет роль «мостика» между двумя металлическими центрами, обеспечивающего путь для переноса электрона. При этом может происходить одновременный разрыв (или образование) связи между внутренними орбиталями иона металла (обычно между *d*-орбиталями). Альтернативный механизм переноса электрона не требует наличия связывающего лиганда и образования (разрыва) новых связей и называется внешнесферным\*.

В некоторых случаях (см., например, <sup>13</sup>) различают реакции во внутренней сфере, в которых лимитирующей стадией является либо замещение:



либо перенос электрона:

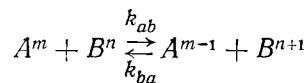


Представления, развитые для переноса электрона между комплексами металлов, были перенесены на реакции переноса электрона между комплексами металлов и органическими соединениями и между органическими молекулами.

\* В <sup>12</sup> было предложено называть первый механизм «механизмом с образованием связей» (bonded mechanism), а второй — «без образования связей», чтобы избежать некоторой путаницы в терминологии в связи с внутри- и внешнесферной ассоциацией частиц. Однако в настоящем обзоре используется общепринятая терминология.

В работах<sup>12, 14</sup> предлагаются критерии установления механизма переноса электрона. Вероятно, что реакция является внешнесферной, если наблюдаемая скорость реакции выше, чем скорость, с которой в восстановливающемся (окисляющемся) агенте происходит замещение лигандов. Существуют также косвенные методы выявления механизма переноса электрона<sup>14</sup>. Необходимость знания механизма переноса электрона определяется тем, что изменение структуры иона металла или лиганда приводит к различному влиянию на скорость переноса электрона в зависимости от механизма реакции.

С теоретической точки зрения механизм внешнесферных реакций переноса электрона является более простым, и теория таких реакций успешно развивается<sup>15, 16</sup>. Для анализа экспериментальных данных по кинетике переноса электрона во внешней сфере в настоящее время широко используется теория Маркуса<sup>17-21</sup>. Согласно этой теории константа скорости реакции, определяющей внешнесферный перенос электрона:



выражается следующим уравнением:

$$k_{ab} = Z_{ab} \exp(-\Delta G^*/RT), \quad (1)$$

где  $Z_{ab}$  — частотный фактор ( $\sim 10^{11} M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ),  $\Delta G^*$  — свободная энергия активации. Для  $\Delta G^*$  выполняется соотношение

$$\Delta G^* = W + \frac{1}{4} \lambda + \frac{1}{2} \Delta G_{ab}^0 + \frac{1}{4\lambda} (\Delta G_{ab}^0)^2, \quad (2)$$

где  $W$  — кулоновский член, выражающий разницу работ, необходимых для соединения и для разделения реагентов  $A^m$  и  $B^n$ ,  $\lambda$  — свободная энергия перестройки поляризованного растворителя, связанная с изменением характера пространственного распределения зарядов при переносе электрона,  $\Delta G^0$  — стандартная свободная энергия реакции. В реакциях переноса одного электрона между радикалами и органическими молекулами в большинстве случаев один из реагентов не заряжен, и  $W$  можно считать равной нулю. Тогда уравнение (2) упрощается:

$$\Delta G^* = \frac{1}{4} \lambda (1 + \Delta G_{ab}^0/\lambda)^2.$$

Для реакций окисления (восстановления) ион-радикалов исходными молекулами имеем:

$$\Delta G_{ab}^0 = 0 \quad \text{и} \quad \Delta G^* = \frac{1}{4} \lambda. \quad (3)$$

Если скорость реакции приближается к диффузионной, используется следующее выражение для наблюдаемой  $k_{ab}$ :

$$k_{ab} = k_{\text{дифф.}} \cdot k_{\text{акт}} / (k_{\text{акт}} + k_{\text{дифф.}}), \quad (4)$$

где  $k_{\text{акт}}$  — константа скорости реакции по уравнению (1). Если допустить, что вклад в параметр  $\lambda$  обусловлен только переориентацией молекул растворителя, можно оценить радиус реакции  $r_{ab}$ , используя уравнение<sup>17-21</sup>:

$$\lambda_0 = \left( \frac{1}{2r_a} + \frac{1}{2r_b} - \frac{1}{r_{ab}} \right) \left( \frac{1}{D_0} - \frac{1}{D_s} \right) (\Delta z e)^2, \quad (5)$$

где  $\Delta z$  — число переносимых электронов,  $r_a$  и  $r_b$  — поляризационные радиусы реагентов,  $D_o$  — оптическая диэлектрическая проницаемость растворителя (квадрат коэффициента преломления),  $D_s$  — статическая. Обычно полагают<sup>22</sup>:

$$r_a = r_b = \frac{1}{2} r_{ab}.$$

## 2. Реакции радикалов с нитросоединениями и другими окислителями

Известно, что свободные радикалы реагируют с различными акцепторами электрона — хинонами, красителями, нитросоединениями и др. Исследование реакций радикалов с органическими нитросоединениями представляет несомненный интерес для выяснения механизма инициированных радиацией процессов в химических и биологических системах. Предполагается, что соединения, обладающие достаточным средством к электрону, в частности нитроароматические и нитрогетероциклические, являются радиационными сенсибилизаторами даже при низких концентрациях из-за протекания вторичных реакций с участием радикалов, образующихся в биологических «мишениях»<sup>23, 36</sup>. Реакции органических радикалов с нитробензолом, нитрометаном и др. исследовались с использованием импульсного радиолиза и метода ЭПР в сочетании с импульсным облучением или струевой системой  $\text{Ti}^+ - \text{H}_2\text{O}_2$ <sup>29-32</sup>. Показано, что при таких взаимодействиях могут протекать как реакции присоединения, так и переноса электрона, причем соотношение между ними зависит от природы органического радикала, нитросоединения и от pH среды. Так, например, оксиалифатические радикалы в щелочной среде ионизированы и доминирует перенос электрона; в нейтральных растворах наряду с переносом электрона наблюдается присоединение к ароматическому кольцу или нитрогруппе<sup>24</sup>.

Методом ЭПР показано, что  $\alpha$ -окси- и  $\alpha$ -алкоксизамещенные радикалы отдают электрон под подходящим акцептором<sup>28-30, 32</sup>. Алкильные радикалы,  $\beta$ -оксизамещенные радикалы,  $\text{OH}^\cdot$  и  $\text{NH}_2^\cdot$  реагируют с акцепторами электрона в основном путем присоединения<sup>29, 33-35</sup>.

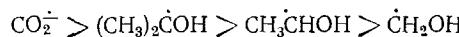
В общем случае радикалы участвуют в реакциях окисления и присоединения к ацептору. Изменение соотношения между этими реакциями в зависимости от структуры радикала объясняется изменением электронодонорной способности радикала. Считается, что электронодонорная способность характеризуется стабильностью получающихся из радикалов карбониевых ионов, которая увеличивается в ряду<sup>30</sup>:



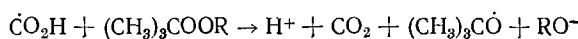
При этом тенденция к переносу электрона изменяется в последовательности<sup>24</sup>:



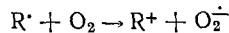
Восстанавливающая способность радикалов уменьшается в последовательности<sup>25, 37</sup>:



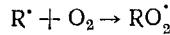
Различные органические радикалы могут окисляться перекисью водорода и другими перекисями<sup>53</sup>. Например,



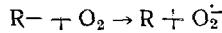
(R=H или C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Предполагается, что кислород может окислять некоторые органические радикалы путем одноэлектронного переноса<sup>53</sup>:



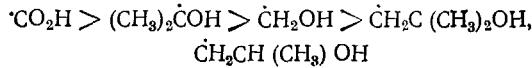
Одноэлектронное окисление радикалов кислородом конкурирует с реакцией присоединения — образованием перекисного радикала<sup>53</sup>:



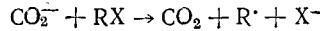
Анион-радикалы ароматических соединений и некоторых хинонов также реагируют с кислородом путем переноса электрона<sup>66, 87</sup>:



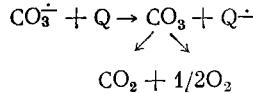
Установлено, что способность радикалов к переносу электрона на O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> изменяется в ряду<sup>53</sup>:



Сильный восстановитель — CO<sub>2</sub><sup>·-</sup> участвует в реакциях восстановительного элиминирования с различными алкилгалогенидами RX<sup>54</sup>:



Найдены реакции одноэлектронного окисления CO<sub>3</sub><sup>·-</sup> дугохиноном, бензохиноном, 2-метилнафтохиноном<sup>162, 167</sup>:



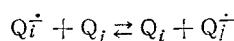
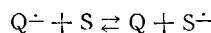
Кинетика реакций переноса электрона между радикалами и акцепторами электрона исследована в основном с помощью импульсного радиолиза. При этом за протеканием реакции можно следить по накоплению радикалов акцептора, которые обычно поглощают свет в удобной для регистрации области спектра. В работе<sup>23</sup> изучено окисление нитроароматическими соединениями радикалов, получающихся из спиртов. Константы скорости реакций окисления радикалов и образования аддукта увеличиваются с увеличением окислительно-восстановительного потенциала акцептора. Такая закономерность является, по-видимому, достаточно общей (стр. 56). Однако если различия в окислительно-восстановительных потенциалах акцепторов E<sup>0</sup> достаточно малы (например, сотые или несколько десятых долей вольта), и кинетика реакции близка к диффузионной, то корреляция может отсутствовать (см. также стр. 69). В работах<sup>38-40, 47</sup> не обнаружено зависимости между константой скорости переноса электрона от O<sub>2</sub><sup>·-</sup>, <sup>·</sup>CH<sub>2</sub>OH и <sup>·</sup>CH<sub>2</sub>O<sup>·-</sup> на близкие по строению хиноны и величиной E<sup>0</sup> акцептора.

Большое количество важных с биологической точки зрения радикалов реагирует с витамином K<sub>3</sub><sup>41</sup>. Реакции исследованы методом импульсного радиолиза. В условиях экспериментов (низкие дозы и низкие концентрации радикалов) большинство радикалов реагирует с витамином K<sub>3</sub> с константами скорости  $k \geq 2 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ \*. При этом более

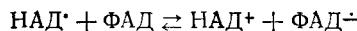
\* В данном обзоре приводятся значения констант, полученные при комнатной температуре.

90% начальной концентрации радикала расходуется в реакции с витамином. Некоторые радикалы практически не участвуют в реакции переноса электрона ( $k \ll 1 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ), а вступают либо в реакцию присоединения к витамину, либо в реакции друг с другом. Причина может заключаться также в образовании нескольких типов радикалов с различными  $E^{\circ}$  под воздействием импульса электронов <sup>41</sup>.

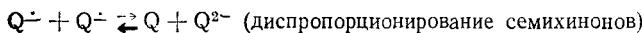
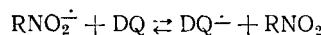
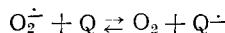
Установлено, что некоторые окислительно-восстановительные реакции ароматических радикалов являются обратимыми <sup>22, 66, 72, 157, 166</sup>. Семихиноновые анион-радикалы ( $Q^{\cdot-}$ ) обратимо окисляются нитроимидазолами (S) и хинонами <sup>72, 157</sup>:



Различные радикалы производных лиридина, в том числе продукт одноэлектронного восстановления никотинамидадениндинуклеотида (НАД<sup>+</sup>), участвуют в обратимых реакциях переноса электрона с флавинадениндинуклеотидом (ФАД) <sup>160</sup>:



В работе <sup>22</sup> проанализирована кинетика большого числа реакций переноса электрона с участием свободных радикалов, изученных в основном методом импульсного радиолиза. Установлено, что экспериментальные данные подчиняются теории Маркуса; найдена хорошая корреляция между  $\lg k_{ab}$  и  $\Delta G_{ab}^0$ ; при этом  $\lambda \approx 18 \text{ ккал/моль}$  <sup>22</sup>. Рассмотрены три группы реакций с участием анион-радикалов:



Здесь Q — хиноны-1,4,  $RNO_2^{\cdot-}$  — ароматические анион-радикалы, DQ — дурохинон.

С использованием уравнения (5) получено значение  $r_{ab} \approx 10 \text{ \AA}$  — расстояние между центрами реагентов в переходном состоянии, при котором происходит перенос электрона в данных реакциях.

### 3. Реакции восстановления радикалов

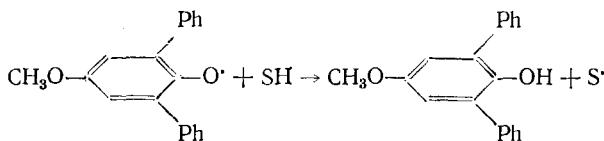
Простейшим примером реакции восстановления радикалов является отрыв атома водорода от подходящего субстрата:



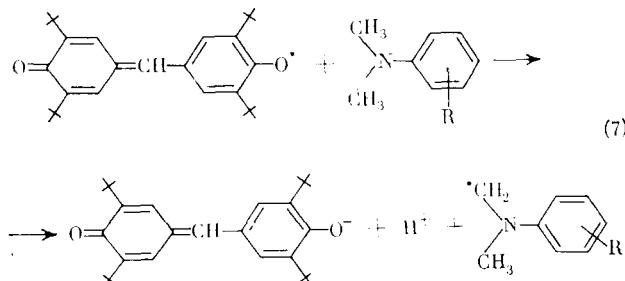
Реакции типа (6) подробно изучались при исследовании цепных реакций жидкофазного окисления углеводородов <sup>2</sup>. Реакция (6) при  $R_1^{\cdot-} = \text{OH}^{\cdot-}$  является широко распространенным методом генерирования различных свободных радикалов (см. стр. 64) \*. Феноксильные радикалы способны восстанавливаться до фенолов, окисляя растворители, имеющие под-

\* В ряде случаев (например, если  $R_2H$  — ароматическое соединение) образованию  $H_2O$  и  $R_2^{\cdot-}$  предшествует образование аддукта  $HOR_2H$ .

вижные атомы водорода, например <sup>42</sup>:

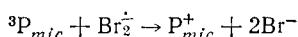


Стабильные феноксильные радикалы, как показано в <sup>43-46</sup>, окисляют органические соединения, не имеющие подвижных атомов H, путем переноса электрона:



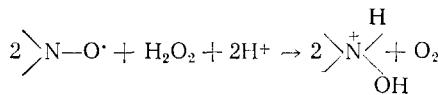
Гальвиноксил и индофеноксил восстанавливаются до соответствующих фенолят-ионов, реагируя с OH<sup>-</sup> и CH<sub>3</sub>——NO<sub>2</sub><sup>85, 103</sup>.

Неорганические радикалы SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub>H и Br<sub>2</sub><sup>·</sup> окисляют дисульфиды <sup>137</sup>; Br<sub>2</sub><sup>·</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, (SCN)<sub>2</sub> окисляют триптофан <sup>163</sup>. Эти реакции протекают путем одноэлектронного переноса. По такому же механизму происходит тушение триплетного состояния пирена в мицеллах анион-радикалом Br<sub>2</sub><sup>·</sup><sup>171</sup>:



Радикал, получающийся при взаимодействии e<sub>aq</sub><sup>-</sup> и SF<sub>6</sub> (предположительно SF<sub>5</sub><sup>·</sup>), является чрезвычайно сильным окислителем, более активным, чем SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Cl<sup>-</sup><sup>159</sup>. Он может использоваться для эффективной генерации других свободных радикалов.

Нитроксильные радикалы в кислой среде являются сильными окислителями. 2,2,6,6-Тетраметилпиперидиноксил окисляет H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>84</sup>. Суммарное уравнение реакции имеет вид:

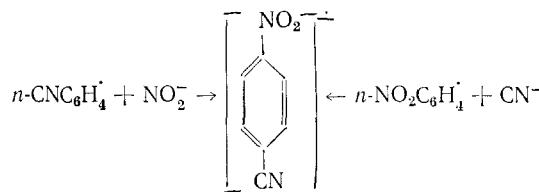


В присутствии различных анионов активные свободные радикалы участвуют в конкурентных реакциях <sup>48</sup>:



Соотношение между реакциями (8a) и (8b) зависит от ряда факторов — стабильности анион-радикала [R—A]<sup>·-</sup>, легкости окисления A<sup>-</sup> и восстановления R<sup>·</sup>. Незамещенный фенильный радикал присоединяется к NO<sub>2</sub><sup>-</sup> или к (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, образуя [R—A]<sup>·-</sup>, которые регистрируются по спектрам ЭПР. n-Нитрофенильные или n-цианфенильные радикалы об-

ладают сильными электроноакцепторными свойствами, и при наличии легко окисляющихся  $A^-$  протекает реакция (8б). Более устойчивые к окислению  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{CN}^-$  реагируют с этими радикалами по реакции (8а):



Большое число реакций органического синтеза включает в качестве промежуточной стадии конкурентные реакции (8а) и (8б) <sup>48</sup>.

Можно предположить существование равновесия:



Тогда перенос электрона происходит с предварительным образованием  $[\text{R}-\text{A}]^\cdot$ , т. е. по реакциям (8а) и (9).

#### 4. Окисление (восстановление) ион-радикалов исходными соединениями

Кинетика реакций обмена электроном между органическими молекулами и соответствующими анион-(катион-)радикалами исследуется обычно с помощью метода ЭПР; при этом радикалы генерируются различными методами, например, электрохимическим восстановлением (окислением) <sup>49-51</sup>.

В работе <sup>51</sup> изучены реакции катион-радикалов фенотиазина, 10-метилфенотиазина, феноксазина и феноксантина. Большое внимание уделялось реакциям анион-радикалов таких молекул, как бензинитрил, фталонитрил, терефталонитрил, нитрил пиromеллитовой кислоты, 4-цианпиридин и ряда других соединений. Способность исходных нейтральных молекул принимать электрон характеризуется константой скорости реакции (10)



а способность отдавать электрон — величиной  $k_{11}$ :

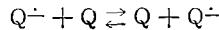


Данное допущение эквивалентно предположению о существовании корреляций между значениями  $\lg k_{10(11)}$  и некоторыми величинами, которые могут быть вычислены или измерены. Способность молекулы принимать электрон связана со сродством к электрону, которое в простейшем методе МО считается равным  $-E$ , где  $E$  — энергия низшей вакантной орбитали исходной молекулы. Величина  $\lg k_{10}$  должна коррелировать также с потенциалами полуволны электрохимического восстановления  $E_{\text{h}}$ . Следует ожидать аналогичных корреляций между  $\lg k_{11}$ , энергиями высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО)  $\tilde{R}$  и соответствующими окислительными потенциалами.

Найдены вполне удовлетворительные корреляции между  $\lg k_{11}$  и  $E_{\text{взмо}}$ , а также между  $\lg k_{11}$  и  $E_{\text{h}}$  <sup>51</sup>. Наличие таких корреляций указывает на то, что энергия, необходимая для удаления электрона от исходной молекулы, может оказывать определяющее влияние на величину  $k_{11}$ . Для реакции (10) аналогичная корреляция получена между

величинами  $\lg k_{10}$  и  $E_{12}$ . Для анион-радикалов, по-видимому, важную роль играет сольватация, и не удивительно, что  $\lg k_{10}$  лучше коррелирует с экспериментально определенными  $E_{12}$ <sup>51</sup>.

При обмене электроном между хиноном и соответствующим семихиноном



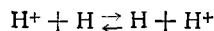
не наблюдалось корреляции между скоростью электронного обмена и потенциалом восстановления хиона<sup>57</sup>. В ходе реакции не происходит изменения геометрии; авторы<sup>57</sup> считают, что наблюдавшиеся в работе<sup>51</sup> корреляции между  $\lg k_{10}$  и  $E_{12}$  отражают некоторые изменения в геометрии при переносе электрона от анион-радикалов к исходной молекуле.

Изменение геометрии частиц в ходе реакции может оказывать существенное влияние на константу скорости реакции переноса электрона. Так, например, для циклооктатетраена константа скорости реакции (12)



$k_{12} \sim 10^9 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ , тогда как  $k_{10} \sim 10^5 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  или меньше<sup>52</sup>. Различие вероятно обусловлено тем, что для данной молекулы  $R^\pm$  и  $R^{2-}$  планарны, тогда как  $R$  непланарен<sup>52</sup>.

Можно получить теоретическую оценку константы скорости реакции обмена электроном между исходной молекулой и ионом-радикалом в воде. Используя уравнения (1), (3) и значение  $\lambda \approx 18 \text{ ккал/моль}$ <sup>22</sup>, получается  $k_{10(11)} \approx 5 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Действительно, для анион-радикала  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^\pm$  найдено  $k_{10} = 1 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>22</sup>. Для реакции обмена феноксильного радикала с фенолят-ионом  $k = 1 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>22</sup>. Реакция обмена между анион-радикалом нитрометана и нитрометаном имеет  $k_{10} < 3 \cdot 10^5 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>22</sup>. Столь низкое значение  $k_{10}$  обусловлено вероятно существенными геометрическими изменениями, сопровождающими переход анион-радикала — молекула. Верхний предел значений  $k_{11}$  для реакции



составляет  $5 \cdot 10^5 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Низкое значение  $k_{11}$  связано с чрезвычайно высокой энергией сольватации  $H^+$ <sup>22</sup>.

## 5. Влияние растворителя на реакции переноса электрона

Реакции (10) и (11) являются реакциями между частицами, представляющими собой диполи, а также реакциями между ионом и диполем. В растворе с макроскопической диэлектрической проницаемостью  $D$  энергия взаимодействия между ионом и диполем выражается следующим образом:

$$E_{13} = ze\mu \cdot \cos(\theta/Dr^2), \quad (13)$$

где  $\mu$  — постоянный дипольный момент,  $ze$  — заряд иона; ориентация иона и диполя показана на рис. 1;  $E_{13} = E_{\max}$  при  $\theta = 0$ . Энергия взаимодействия двух диполей достигает максимума при расположении их вдоль прямой по типу «голова к хвосту»:

$$E_{14} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{Dr^3} \quad (14)$$

Тогда максимальная энергия взаимодействия анион-диполя с диполем дается выражением:

$$E_{15} = -\mu_1 \left( e + \frac{2\mu_2}{r} \right) / Dr^2 \quad (15)$$

Так, например, для  $\mu_1 = \mu_2 = 4D$ ,  $r = 4\text{ \AA}$  и  $D = 35$ , получается  $E_{15} = -1,0 \text{ ккал/моль}$ , причем  $E_{13} = 2/3E_{15}$ <sup>51</sup>.

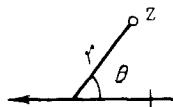


Рис. 1. Взаимная ориентация иона и диполя

Можно принять, что константа скорости переноса электрона выражается уравнением

$$k = A e^{-(E_a + E_{15}/RT)}, \quad (16)$$

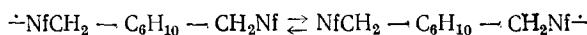
где  $A$  не зависит от растворителя;  $E_a$  включает все прочие факторы, вносящие вклад в энергию активации, которые также не зависят от растворителя<sup>51</sup>. Тогда можно записать:  $k = Z' e^{-E_{15}/RT}$ , ( $Z' = A e^{-E_a}$ ) или

$$\ln k = \ln Z' + \mu_1 (e + 2\mu_2/r) / RT D r^2. \quad (17)$$

Уравнение (17) предсказывает уменьшение константы скорости с ростом диэлектрической проницаемости растворителя. Такая тенденция наблюдалась для реакций (10) и (11) в ряде растворителей, за исключением диоксана<sup>51</sup>. Однако следует учесть, что диоксан имеет очень низкую диэлектрическую проницаемость ( $D = 2$ ); в таком растворителе образование связанных ионных пар может играть существенную роль и влиять на величину константы.

Если известны значения  $\mu(R)$  и  $\mu(R^\perp)$ <sup>\*</sup>, то из экспериментально полученных зависимостей (17) можно получить величину  $r$  — расстояния между реагентами, при котором происходит перенос электрона. Так, для анион-радикала бензинитрила получено  $r \approx 4 \text{ \AA}$ <sup>51</sup>.

При исследовании мономолекулярной реакции



(Nf —  $\alpha$ -нафтил, заместители  $\text{NfCH}_2$  — находятся в 1,4-положениях циклогексана) установлено, что для переноса электрона требуется сближение нафтильных колец не более, чем на  $7-9 \text{ \AA}$ <sup>50</sup>. Авторы считают, что перенос электрона не требует тесного сближения реагентов в отличие от реакций образования эксимеров, эксиплексов и комплексов с переносом заряда.

Реакция обмена электроном между бензохиноном (дурохиноном) и соответствующим семихиноном (дуросемихиноном) имеет радиус  $5-6 \text{ \AA}$ ; молекулярные радиусы частиц примерно на  $1,5 \text{ \AA}$  меньше. Можно предположить, что в момент переноса электрона вокруг реагирующих частиц остается мономолекулярная сольватационная оболочка<sup>157</sup>.

Исследование влияния растворителя на величину  $k_{10(11)}$  может служить проверкой теории Маркуса. Ввиду того, что во многих случаях  $k_{10(11)}$  сравнимы с  $k_{\text{диф}}$ , целесообразно пользоваться формулой (4). Как

\* Иногда принимают  $\mu(R^\perp) = \mu(R)$ <sup>51</sup>.

следует из уравнений (3, 5), должно наблюдаться увеличение  $\lg k_{10(11)}$  с уменьшением параметра  $D_o^{-1}-D_s^{-1}$ . Однако экспериментально полученные  $\lg k_{\text{набл}}$  и  $\lg k_{ab}$  уменьшаются с уменьшением этого параметра<sup>51</sup>. В теории Маркуса величина  $Z$  не зависит от растворителя. Несмотря на это, между величинами  $\lg k_{\text{набл}}-\lg k_{\text{диф}}$  и  $D_o^{-1}-D_s^{-1}$  наблюдается удовлетворительная линейная корреляция; график имеет отрицательный наклон<sup>51</sup>. Таким образом, в ряде случаев для достижения согласия с экспериментом в теорию Маркуса приходится вводить дополнительные параметры, в частности допускать зависимость частотного фактора от растворителя.

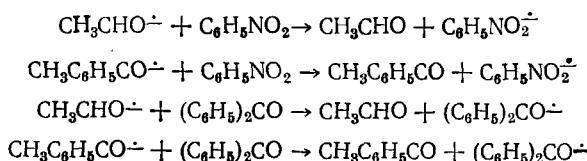
В работе<sup>49</sup> исследовалось влияние растворителя на кинетику реакции (10);  $R^{\cdot-}$  — анион-радикал  $N-n$ -бутилфталимида. Обнаружено, что  $k_{10}$  мало зависит от природы растворителя (гексаметилтриамид фосфорной кислоты, 1,2-диметоксистан, ДМФА, ацетонитрил, нитрил пропионовой кислоты), несмотря на сильное различие в вязкостях растворителей. При этом  $k_{10} \approx 3 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ , что меньше  $k_{\text{диф}}$  для всех растворителей и близко к  $k_{\text{диф}}$  в случае гексаметилтриамида фосфорной кислоты. Энергия активации  $E_{10}$  примерно на 1 ккал/моль выше соответствующих энергий активации вязкостного течения растворителей. Сравнительно высокие значения  $E_{10}$  означают, что ионы окружены слабо ориентированными молекулами растворителя, которые перестраиваются в переходном состоянии. Реакция протекает медленнее в 1,2-диметоксистане по сравнению с другими растворителями;  $E_{10}$  больше энергии активации вязкости этого растворителя на 1,6 ккал/моль, что объясняется образованием в этом эфире ионных пар<sup>49</sup>. Этот эффект можно наблюдать в других растворителях при повышении концентрации фонового электролита<sup>49</sup>.

Полярность среды оказывает существенное влияние на кинетику одноэлектронного восстановления гальвиноксила и индофеноксила замещенными аминами (реакция (7))<sup>43</sup>. Скорость реакции увеличивается с увеличением полярности среды. Следовательно, дипольный момент активированного комплекса в переходном состоянии больше суммы дипольных моментов реагентов. Экспериментальные значения  $k_7$  хорошо описываются зависимостью<sup>43</sup>:

$$\lg k_7 = \lg k_0 - \frac{A}{T} \cdot \frac{D - 1}{2D + 1},$$

где  $A$  — постоянная величина.

При помощи метода импульсного радиолиза исследовано влияние состава растворителя (вода — спирт) на кинетику следующих реакций<sup>55</sup>:

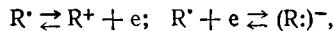


Константы скорости этих реакций в воде изменяются от  $8 \cdot 10^8$  до  $3 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ , что близко к значению  $k_{\text{диф}}$ <sup>56</sup>. Обнаружено более сильное влияние растворителя на медленные, нежели на быстрые реакции. Отсутствует какая-либо закономерность во влиянии растворителя на скорость реакций с теми же функциональными группами, и кинетические параметры реакций меняются сложным образом с изменением состава бинарных смесей<sup>55</sup>. Наблюдавшиеся зависимости не могут быть объяснены при помощи теории Маркуса. В теории Маркуса и других

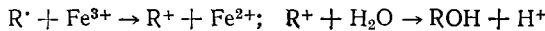
теориях переноса электрона энергия активации, необходимая для протекания реакции, относится только к взаимодействию ион — растворитель; растворитель при этом рассматривается как континуум<sup>15, 17, 19</sup>. По-видимому, для более глубокого понимания влияния растворителя на скорость переноса электрона необходимо учитывать микроскопические свойства растворителя, окружающего реагирующие частицы<sup>55</sup>.

### III. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Основой для предсказания направления и скорости окислительно-восстановительных реакций радикалов служило бы знание одноэлектронных окислительно-восстановительных потенциалов этих частиц ( $E^{01}$ , при pH 7,0;  $\sim 25^\circ$ ). Важную роль величины окислительно-восстановительных потенциалов для выяснения направления радикальных реакций отмечали еще Уотерс и сотр.<sup>58</sup>. Они предположили, что свободные радикалы и соответствующие им катионы или анионы образуют пары обратимых окислительно-восстановительных систем:

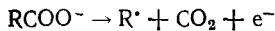


которым соответствуют два различных окислительно-восстановительных потенциала  $E_{(-e)}$  и  $E_{(+e)}$ . Был предложен простой способ оценки величины  $E_{(-e)}$ . Радикалы, которые участвуют в цепном окислении реагентом Фентона исходного соединения RH, вступают в реакции<sup>58</sup>:



Следовательно, для данных радикалов  $E_{(-e)} < 0,74$  в. (Потенциал пары  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  равен +0,74 в, pH=0)<sup>58</sup>.

Способность радикала окисляться исследовалась при изучении механизма электросинтеза Кольбе<sup>59, 60</sup>. В ходе этого процесса окисления карбоксилат-иона на аноде



следует дальнейшее окисление  $R^\cdot$  в карбониевый ион



если потенциал ионизации ( $I$ ) радикала меньше 8 эв<sup>59</sup>. Обнаружена линейная зависимость между  $I$  (определенным методом электронного удара) и потенциалом электрода, при котором происходит реакция (18)<sup>59</sup>. (Следует отметить также, что существует линейная корреляция между  $I$  радикалов, определенными методом электронного удара, и энергией высших занятых молекулярных орбиталей<sup>59</sup>.)

В ряде случаев значения  $E^{01}$  можно получить путем расчета, основанного на известных термодинамических величинах. Таким образом было вычислено  $E^{01}(CO_2|CO_2^\cdot) = -1,8$  в<sup>170</sup>,  $E^{01}(O_2|O_2^\cdot) = -0,16$  в<sup>150</sup>.

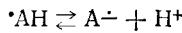
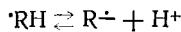
При экспериментальном определении  $E^{01}$  короткоживущих свободных радикалов встречаются определенные трудности, связанные с необходимостью генерации радикалов и быстрого измерения величин  $E^{01}$  до того, как радикалы погибнут.

В работах<sup>39, 61-64</sup> определялись  $E^{01}$  для реакции взаимодействия короткоживущих радикалов с акцепторами и донорами электрона. В качестве акцепторов использовали в основном красители и хиноидные соединения. Исследование взаимодействия красителей с радикалами пред-

ставляет особый интерес, так как при различных фотохимических и радиационно-химических одноэлектронных реакциях восстановления красителей получаются радикалы субстрата, способные реагировать с молекулами красителя. Предложенный метод основан на изучении способности свободных радикалов ( $\cdot\text{RH}$ ) участвовать в реакции переноса электрона с различными акцепторами ( $\text{A}$ ), окислительно-восстановительные потенциалы которых известны:



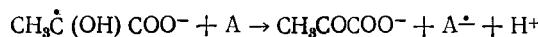
В зависимости от pH водного раствора радикалы  $\cdot\text{RH}$  или  $\text{A}^\cdot$  находились в кислотной или основной форме:



Исследования проводились методом импульсного радиолиза и кинетической спектрофотометрии. Протекание реакции (19) контролировалось по образованию  $\text{A}^\cdot$  (или протонированной формы  $\text{AH}$ ) или по «выцветанию» акцептора (обычно в таких случаях красителя).

Было обнаружено, что график зависимости эффективности переноса электрона, выраженной в процентах, от величин  $E^\circ$  акцепторов (доносов) представляет собой кривую, аналогичную кривой титрования (рис. 2а). Значение  $E^\circ$ , соответствующее 50% переноса электрона, использовались для вычисления  $E^{01}$  радикала <sup>39, 62-64</sup>. Таким образом, одноэлектронные потенциалы получались путем сравнения с известными двухэлектронными потенциалами, что является не совсем корректным. Если наблюдается корреляция между двухэлектронными потенциалами и любым параметром, связанным с одноэлектронным переносом (таким как скорость переноса электрона или энергия низшей вакантной орбитали), то это в сущности означает, что в данном случае существует корреляция между одно- и двухэлектронными потенциалами <sup>164</sup>.

Далее, при вычислении  $E^{01}$  подразумевалось, что равновесие (19) успевает установиться, и использовалось уравнение Нернста. Однако дополнительные эксперименты показали, что равновесие (19) не успевает установиться в течение исследовавшегося интервала времени. Например, окисление радикала молочной кислоты



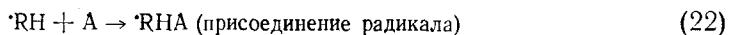
приводит к образованию ионов пировиноградной кислоты. Однако наблюдаемая скорость образования радикалов  $\text{A}^\cdot$  не зависит от  $[\text{CH}_3\text{COCOO}^-]$ . Таким образом, равновесие не успевает установиться, и обратная реакция является очень медленной ( $k_{-10} \leq 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) по сравнению с наблюдавшейся  $k_{19} = 3,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Аналогичная ситуация наблюдалась и для других исследовавшихся радикалов и, следовательно, уравнение (19) неприменимо. Поэтому нужно рассматривать только реакцию:



Кривые «титрования» (рис. 2а) получаются как результат конкуренции между реакциями (20) и (21) (механизм I)



и (или) между реакциями (20) и (22) (механизм II):



Для большинства исследовавшихся радикалов механизм (I) не играет, по-видимому, существенной роли, так как было найдено, что при усло-

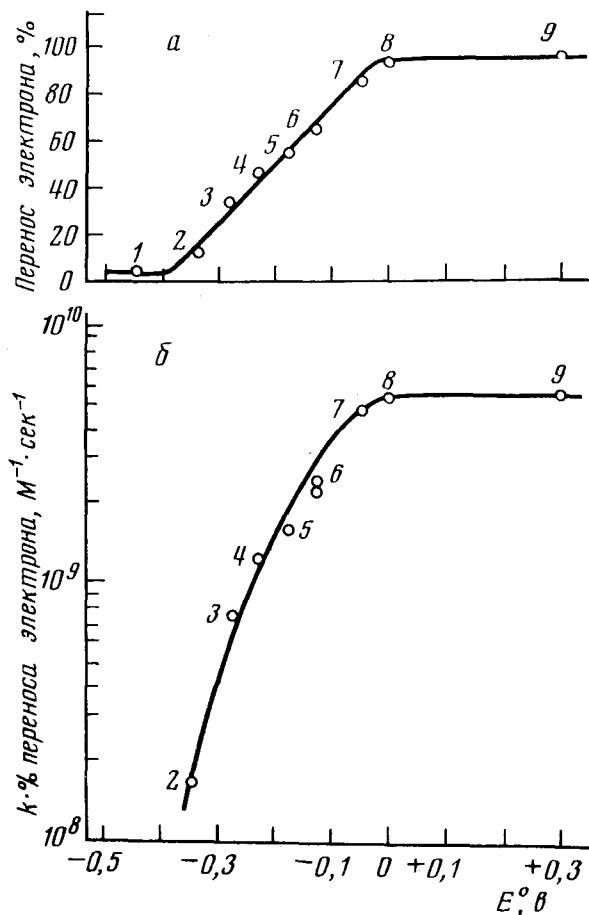


Рис. 2. Одноэлектронное окисление радикала  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CO}_2^-$  различными акцепторами  $\text{A}$  в водном растворе<sup>64</sup>:  $a$  — зависимость процента переноса электрона от  $E^0$  акцептора;  $b$  — зависимость наблюдаемой константы скорости реакции гибели радикала, умноженной на процент переноса электрона. Одноковыми цифрами обозначены одни и те же акцепторы; данные получены к одному и тому же моменту времени после импульса

виях опытов эффективность образования  $\text{A}^\cdot$  (выраженная в процентах) не зависит от отношения  $[\text{A}]/[\cdot\text{RH}]$  в интервале значений отношения 15—100.

Рассмотрим подробнее механизм (II) — конкуренцию между реакциями окисления (20) и присоединения (22). Можно записать следующие выражения<sup>23, 64</sup>:

$$-\frac{d[\cdot\text{RH}]}{dt} = \frac{d[\text{A}^\cdot]}{dt} + \frac{d[\cdot\text{RHA}]}{dt} = (k_{20} + k_{22}) [\cdot\text{RH}] \cdot [\text{A}] \quad (23)$$

Учитывая соотношение:

$$\frac{d[A^\cdot]}{dt} = k_{20} [\cdot RH] \cdot [A], \quad (24)$$

получим:

$$-\frac{d[\cdot RH]}{dt} = \frac{k_{20} + k_{22}}{k_{20}} \frac{d[A^\cdot]}{dt}. \quad (25)$$

Интегрируя по времени от 0 до  $t$ , получим:

$$[\cdot RH] = [\cdot RH]_0 - \frac{k_{20} + k_{22}}{k_{20}} [A^\cdot]. \quad (26)$$

Подставляя полученное выражение для  $[\cdot RH]$  в уравнение (24), получим соотношение:

$$\frac{d[A^\cdot]}{dt} = k_{20} [\cdot RH]_0 \cdot [A] - (k_{20} + k_{22}) [A] \cdot [A^\cdot]. \quad (27)$$

При условии, что реакция (20) закончилась ( $d[A^\cdot]/dt = 0$ ), из уравнения (27) можно получить:

$$\frac{[A^\cdot]}{[\cdot RH]_0} = \frac{k_{20}}{k_{20} + k_{22}} = \frac{[R]}{[\cdot RH]_0}. \quad (28)$$

Величина  $[R]/[\cdot RH]_0$  называется «процентом переноса электрона». Следовательно, окончательно для константы скорости реакции переноса электрона получается выражение<sup>23</sup>:

$$k_{20} = k_{\text{набл}} \cdot (\text{процент переноса электрона}), \quad (29)$$

где  $k_{\text{набл}} = k_{20} + k_{22}$ . На рис. 2 приведены зависимости  $k_{20}$  от  $E^\circ$  — окислительно-восстановительного потенциала акцепторов, использовавшихся для одноэлектронного окисления радикала молочной кислоты, и зависимость процента переноса электрона от  $E^\circ$  к тому же моменту времени после импульса электронов. Величины  $k_{\text{набл}}$  и процент переноса электрона также не зависели от отношения  $[A]/[\cdot RH]^\cdot$  в интервале 15—100. Из рассмотрения рис. 2 и уравнения (29) можно сделать следующие выводы.

1. Реакция радикала с такими акцепторами, где имеется 100% переноса электрона (верхнее плато на рис. 2a), очень близка к диффузионно-контролируемой. В этом случае  $k_{20} = k_{\text{набл}}$  и  $k_{22} \ll k_{20}$ , т. е. реакция (22) не существенна.

2. Для реакций с 0% переноса электрона (нижнее плато на рис. 2a)  $k_{20} \ll 10^7 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

3. В промежуточной области эффективность переноса электрона зависит от соотношения  $k_{20}/k_{22}$ . Авторы<sup>64</sup> считают, что  $k_{20}$  сильно зависит от  $E^\circ$  акцептора, тогда как  $k_{22}$  меняется сравнительно мало в узком интервале  $\Delta E^\circ$  (при этом следует, по-видимому, подразумевать, что и химическая природа акцептора мало меняется). Следовательно, наблюдаемые изменения кривой «титрования» отражают в основном изменения  $k_{20}$  и наблюдаемой эффективности реакции переноса электрона (20) в зависимости от  $E^\circ$  акцептора.

Таким образом, метод, предложенный в<sup>62, 63</sup>, не позволяет получать истинные значения окислительно-восстановительных потенциалов свободных радикалов. Значения потенциалов, отвечающие 50% переноса электрона на кривых «титрования», следует считать «кинетическими» потенциалами  $E_k^{01}$ , основанными на двухэлектронных окислительно-

восстановительных потенциалах акцептора (донора)<sup>64</sup>. Величины  $E_{\kappa}^{01}$  довольно близки к  $E^{01}$ <sup>62-64</sup>. Различия в численных значениях обусловлены тем, что для получения  $E_{\kappa}^{01}$  не используются поправки, основанные на применении уравнения Нернста. Для реакций окисления свободных радикалов  $E^{01} < E_{\kappa}^{01}$ , для реакций восстановления  $E^{01} > E_{\kappa}^{01}$ . Шкала  $E_{\kappa}^{01}$  имеет определенную практическую ценность для предсказания кинетики радикальных реакций. Найдено, что для большого класса радикалов величины  $E_{\kappa}^{01}$  правильно объясняют одноэлектронные реакции этих радикалов с донорами и акцепторами электрона<sup>39, 62, 64, 65</sup>.

Данные по окислительно-восстановительным потенциалам радикалов позволяют объяснить зависимость между соотношением констант скорости реакций окисления и присоединения и структурой радикала (см. главу II). Измерения  $E^{01}$  и  $E_{\kappa}^{01}$ <sup>39, 62-64</sup> показывают, что для всех исследовавшихся радикалов основные формы являются более сильными восстановителями, чем кислые. Так, например,  $E_{\kappa}^{01}$  ( $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{COOH}$ )  $> E_{\kappa}^{01}$  ( $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{COO}^-$ )  $> E_{\kappa}^{01}$  ( $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{O}^-)\text{COO}^-$ ) и равны  $+0,16$ ,  $-0,20$  и  $-0,34$  в соответственно.

Для протекания реакции переноса электрона может потребоваться значительная энергия активации. В этом случае, несмотря на благоприятное соотношение между термодинамическими потенциалами  $E^{01}$  радикала (если бы он был точно известен) и  $E^{01}$  акцептора (донора), реакция не пойдет со скоростью, достаточной для того, чтобы конкурировать с другими путями гибели радикалов, например, с реакцией (21). Кинетические потенциалы характеризуют способность радикала восстанавливать акцептор (или окислять донор) в кинетической конкуренции с другими реакциями<sup>64</sup>.

Для исследовавшихся в<sup>62-64</sup> простых алифатических радикалов и радикалов пиримидиновых оснований реакция (20) не является обратимой<sup>64</sup>. Однако анион-радикалы хинонов, нитроароматических, нитрогетероциклических соединений и  $\text{O}_2^-$  участвуют в обратимых реакциях с хинонами (Q) (стр. 45):



Для этих анион-радикалов с помощью метода импульсного радиолиза получены истинные значения одноэлектронных потенциалов при рН 7,0<sup>36, 164-166</sup>. Эти величины обозначены  $E_7^{14}$ .

Равновесие (30) устанавливается достаточно быстро; гибель радикалов по реакциям  $\text{X}^\pm + \text{X}^\pm$  и  $\text{Q}^\pm + \text{Q}^\pm$  происходит значительно медленнее<sup>36, 164-166</sup>. Доказано, что наблюдавшиеся спектральные изменения вызваны только переносом электрона. При этом наблюдаемое значение константы скорости первого порядка (релаксация к равновесию) выражается соотношением:

$$k_{\text{набл}} = k_{30} [\text{Q}] + k_{-30} [\text{X}].$$

Для измерения одноэлектронного потенциала  $E_7^{14}(\text{X}|\text{X}^\pm)$  получали значения  $K_{30} = ([\text{Q}^\pm] \cdot [\text{X}]/[\text{X}^\pm] \cdot [\text{Q}])$ . Здесь Q — хинон сравнения, одноэлектронный потенциал которого известен\*. Для вычисления  $K_{30}$  определяли концентрации всех реагентов в равновесных условиях, тогда  $E_7^{14}(\text{X}|\text{X}^\pm) = E_7^{14}(\text{Q}|\text{Q}^\pm) - 0,059 \lg K_{30}$ <sup>164</sup>.

\* В работе<sup>164</sup> впервые получено для дурохинона (DQ) значение  $E_7^{14}(\text{DQ}|\text{DQ}^\pm) = -0,235$  в.

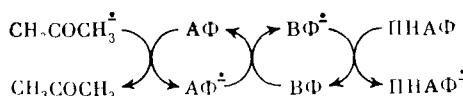
Таким методом было получено  $E_7^1(O_2|O_2^\cdot) = -0,155 \text{ в}$ <sup>164</sup>, что совпало с расчетной величиной<sup>150</sup> (стр. 51). Были получены также значения  $E_7^2(O_2^\cdot|O_2^{2-}) = 0,865$ ,  $E_7^2(DQ^\cdot|DQ^{2-}) = 0,355$ ,  $E_7^1(MQ|MQ^\cdot) = -0,203$ ,  $E_7^1(BQ|BQ^\cdot) = 0,1 \text{ в}$  ( $MQ$  — 2-метилнафтохинон-1,4,  $BQ$  — бензохинон-1,4) и одноэлектронные потенциалы ряда других хинонов и нитро соединений<sup>36, 164-166</sup>.

Считается, что в переносе электрона на нитросоединения ( $RNO_2$ ) и от радикал-анионов нитро соединений участвует в основном нитрогруппа<sup>165</sup>. Разумно в связи с этим искать связь между спиновой плотностью на нитрогруппе и одноэлектронными потенциалами радикалов. В работе<sup>165</sup> была найдена корреляция  $E^{01}(RNO_2|RNO_2^\cdot) = 0,315 - 0,054 a_{NO_2}^N (\text{в})$ . Таким образом, чем ниже спиновая плотность на нитрогруппе, тем меньше абсолютная величина отрицательного одноэлектронного потенциала. Следовательно, с соблюдением определенных предосторожностей<sup>36</sup> можно получать одноэлектронные окислительно-восстановительные потенциалы анион-радикалов нитросоединений по данным спектров ЭПР.

Анион-радикалы  $RNO_2^\cdot$ , для которых  $E_7^1(RNO_2|RNO_2^\cdot) < E_7^1(DQ|DQ^\cdot)$ , эффективно реагируют с  $DQ$ ; при этом  $k_{30}$  изменяются в интервале  $3 \cdot 10^8 - 11 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>36</sup>. В среднем  $k_{30}$  увеличивается с уменьшением  $E_7^1$ <sup>36</sup>.

Строго говоря, не следует ожидать четкой корреляции между скоростью переноса электрона и разностью одноэлектронных потенциалов  $\Delta E_7^1$  или двухэлектронным потенциалом  $E^0$  акцептора (донора). На скорость переноса электрона влияют различные факторы, однако в большинстве случаев наблюдается тенденция к ее увеличению с увеличением  $\Delta E_7^1$  или  $E^0$  акцептора в определенных пределах. Действительно,  $\Delta E \sim -\Delta G^0$ ,  $\Delta G^* \sim \Delta G^0$  (см. (1), (2)).

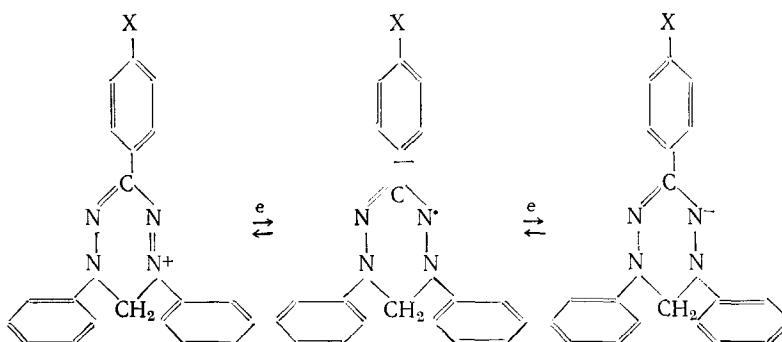
Перенос электрона происходит к молекуле акцептора, имеющей более высокий (более положительный) потенциал. Многие из так называемых «каскадных» процессов переноса электрона могут быть объяснены на основании различия в окислительно-восстановительных потенциалах доноров и акцепторов. Интересным примером каскадного переноса электрона, «запущенного» импульсом электронов, является система, содержащая изопрапанол, ацетон, ацетофенон (АФ), бензофенон (БФ) и *n*-нитроацетофенон (ПНАФ)<sup>24</sup>:



В условиях эксперимента  $[A\Phi] > [B\Phi] > [PNA\Phi]$ . При помощи кинетической адсорбционной спектроскопии было доказано протекание процесса именно в такой последовательности<sup>24</sup>.

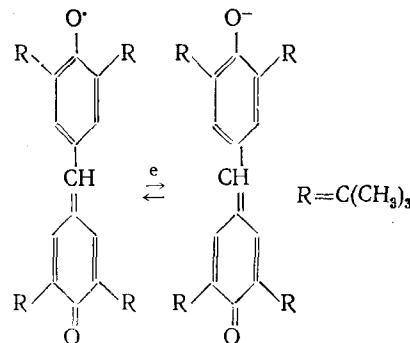
#### IV. ПОЛЯРОГРАФИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Некоторые стабильные радикалы, например, С-фенилзамещенные трифенилвердазилы, способны обратимо окисляться или восстанавливаться на ртутном капельном электроде<sup>67</sup>. При этом наблюдается одна волна окисления и одна волна восстановления:



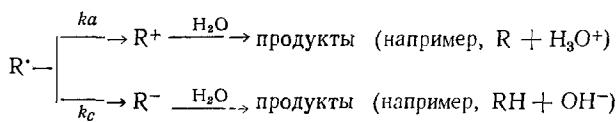
где  $X = H, Cl, NO_2, CH_3, OCH_3$ .

Полярографическое восстановление гальвиноксила также происходит обратимо, при этом  $E_{1/2} = 0,07 \text{ в}^{68}$ :



В работах<sup>70, 71, 154</sup> использовалась полярографическая регистрация короткоживущих радикалов, полученных в результате импульса электронов. В таких экспериментах получают осциллограммы, отражающие зависимость тока от времени. Изменение концентрации радикалов в объеме раствора может исследоваться обычным путем — при помощи кинетической спектрофотометрии. Катодные токи дают положительные сигналы, анодные — отрицательные. Получаемые таким образом полярограммы представляют собой необратимые волны и, таким образом, не могут быть использованы для определения окислительно-восстановительных потенциалов. Однако они дают ценную информацию о поведении радикалов на ртутном электроде и могут быть использованы для идентификации новых радикалов, образующихся в экспериментах по импульсному радиолизу.

В отличие от стабильных молекул, которые могут давать либо анодную, либо катодную волну (ртутный электрод в воде,  $+0,2 \div -1,9 \text{ в}$  относительно каломельного электрода), свободные короткоживущие радикалы обычно дают обе волны в этом диапазоне. Исследования показали, что радикалы обычно подвержены окислению и восстановлению со сравнимыми скоростями в определенном интервале потенциалов<sup>70</sup>. Окисление и восстановление радикалов могут рассматриваться как конкурирующие процессы согласно схеме:



Большинство получаемых волн полностью необратимо, так как продукты окисления или восстановления многих радикалов (такие, как карбокатионы или карбанионы) быстро реагируют с водой, прежде чем успеет пройти обратная реакция на электроде.

Можно рассмотреть окисление и восстановление радикалов на электроде при помощи схемы, изображенной на рис. 3<sup>70</sup>. Перенос электрона может происходить только между уровнями с одинаковой энергией электрода и системы  $R^{\cdot} \rightarrow R^-$  (восстановление) или  $R^{\cdot} \rightarrow R^+$  (окисление).

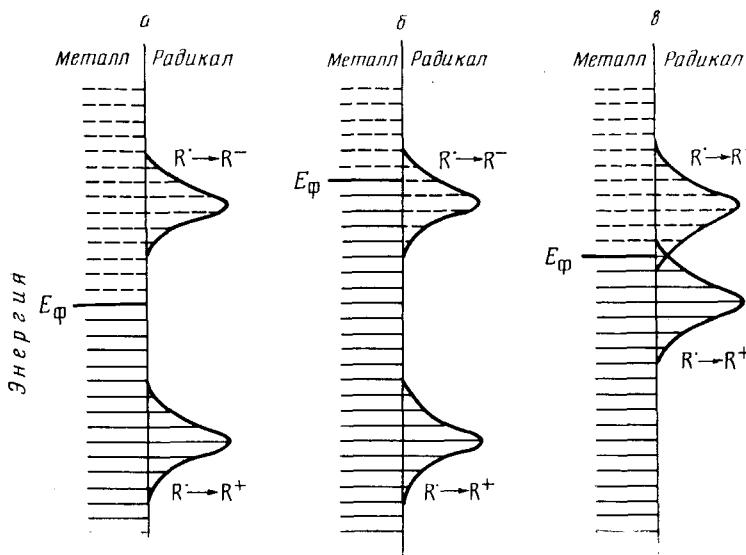


Рис. 3. Схематическое расположение занятых и незанятых уровней металлического электрода и радикала. Пунктиром обозначены незанятые уровни электрода (радикала), сплошными линиями — занятые;  $E_F$  — уровень Ферми, который разделяет занятые и незанятые уровни

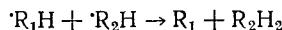
Таким образом, согласно схеме, в случае *а* ни окисления, ни восстановления  $R^{\cdot}$  не происходит. С увеличением потенциала электрода энергия занятых уровней повышается. На рис. 3б показана ситуация, когда должно происходить восстановление  $R^{\cdot}$ . (Аналогично можно представить себе ситуацию, когда будет происходить окисление  $R^{\cdot}$  — для этого величина  $E_F$  должна быть достаточно низкой.) В случае, отраженном на рис. 3в, и окисление, и восстановление могут протекать со сравнимыми скоростями.

Полярографическое исследование  $CO_3^{\cdot}$  подтвердило способность этого радикала участвовать как в реакциях окисления, так и восстановления; установлено, что  $E^1(CO_3^{\cdot} | CO_3^{2-}) > E^1(CO_3 | CO_3^{\cdot})$ <sup>158</sup>. Исследование полярограмм радикалов позволяет сделать определенные выводы о их структуре<sup>70</sup>.

## V. РЕАКЦИЯ $R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow$ ПРОДУКТЫ: РЕКОМБИНАЦИЯ, ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ИЛИ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА?

Выше (см. гл. II—IV) показано, что свободные радикалы в реакциях со стабильными частицами способны как восстанавливаться, так и окисляться. Можно предположить, что и при взаимодействии двух радикалов, различающихся по своим окислительно-восстановительным

свойствам, будет протекать реакция переноса электрона. Такое предположение было сделано Хайоном и сотр.<sup>62</sup> на основании изучения окислительно-восстановительных потенциалов короткоживущих радикалов. Действительно, если в реакции

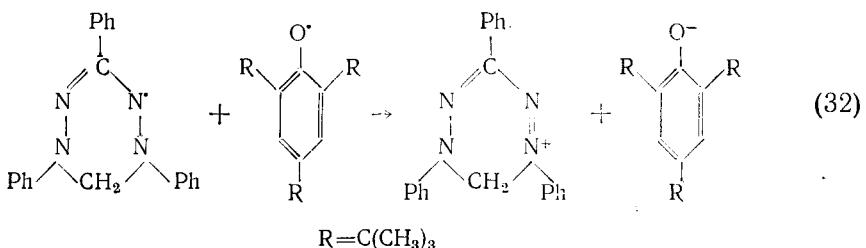


радикал  $\cdot R_2 H$  имеет более положительный потенциал, то, согласно развитым выше (гл. III) представлениям, можно ожидать переноса электрона от  $\cdot R_1 H$  к  $\cdot R_2 H$ <sup>62</sup>. Конечные продукты реакции будут теми же, что и при общепринятом механизме диспропорционирования радикалов (путем переноса атома H).

Походенко с сотр.<sup>73-75</sup> обнаружили одноэлектронный перенос в реакциях между рядом стабильных свободных радикалов



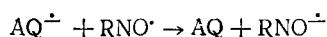
где, например,  $R_1^{\cdot}$  — трифенилвердазил, а  $R_2^{\cdot}$  — 2,4,6-три-*тет*-бутилфеноксил, гальвиноксил, индофеноксил и др. Радикал голубого Вюрстера окисляет некоторые трифенилвердазильные радикалы и окисляется до соответствующего двузаряженного катиона нитроксильными, феноксильными и рядом других стабильных радикалов<sup>75</sup>. Продукты реакций были идентифицированы по их спектрам поглощения, за кинетикой реакции следили по изменению во времени интенсивности сигнала ЭПР одного из радикалов. Показано, что реакция



описывается кинетическим уравнением второго порядка,  $k_{32} = 8 \cdot 10^8 \exp(16300 \pm 500)/RT M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  в хлорбензоле<sup>73</sup>.

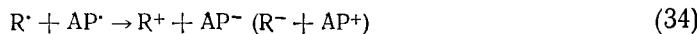
Очевидно, что в переходном состоянии реакций (31), (32) происходит существенное разделение зарядов, поэтому  $k_{32}$  увеличивается с увеличением полярности среды<sup>73</sup>. Обнаружено также возникновение э. д. с. в реакциях переноса электрона между парой свободных стабильных радикалов<sup>74</sup>.

Анион-радикалы сульфоантрахинонов ( $AQ^{\cdot-}$ ) реагируют с 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксилом ( $RNO^{\cdot}$ ) путем переноса электрона<sup>57</sup>:

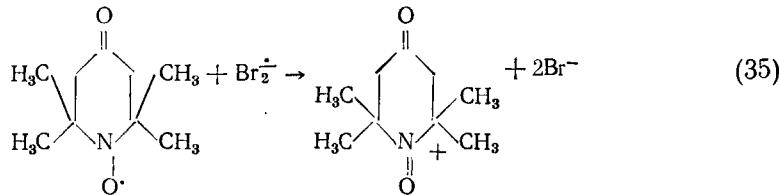


Реакция (32) имеет высокую энергию активации и при комнатной температуре протекает сравнительно медленно. Представляет интерес выяснение возможности существования актов переноса электрона в быстрых реакциях короткоживущих радикалов со стабильными или друг с другом. Стабильный азотокисный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидон-4-оксил-1 ( $AP^{\cdot}$ ) реагирует с разнообразными органическими и

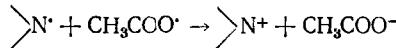
неорганическими радикалами<sup>76, 155</sup>. Константы скорости этих реакций близки к диффузионным. При этом не ясно, являются ли эти реакции реакциями присоединения, переноса электрона или протекают конкурентно обе реакции<sup>76, 155</sup>:



Однако можно считать доказанным, что быстрая реакция



является реакцией переноса электрона,  $k_{35} = 1,6 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>76</sup>. В<sup>73</sup> получены косвенные доказательства в пользу того, что реакция между активным ацетильным радикалом и трифенилвердазильным радикалом также представляет собой перенос электрона:

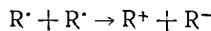


По такому же механизму протекает быстрая реакция анион-радикала 2,6-дисульфоантрахинона ( $\text{A}^\cdot$ ) с радикалом  $\text{NO}_3^\cdot$ <sup>77</sup>:

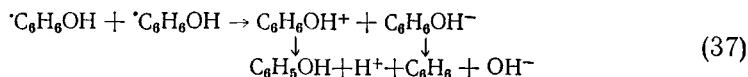


$$k_{36} = 1,0 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

В настоящее время отсутствуют убедительные доказательства того, что реакции незаряженных короткоживущих радикалов друг с другом представляют собой перенос электрона. Однако в ряде работ делаются предположения такого рода<sup>62, 69, 70, 148, 154</sup>. Радикалы, способные с одинаковой легкостью как восстанавливаться, так и окисляться, должны иметь перекрывающиеся уровни<sup>70</sup> (рис. 3в, гл. IV). Можно допустить, что такие радикалы будут гибнуть путем образования ионных пар при соударении в растворах<sup>70</sup>:



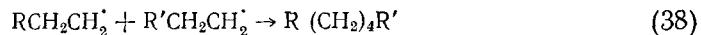
Этот процесс следует считать, по-видимому, конкурентным по отношению к обычным реакциям гибели радикалов — рекомбинации и диспропорционированию путем переноса атома Н. Так, например, гибель оксиклогексадиенильных радикалов можно представить следующим образом<sup>154</sup>:



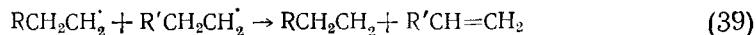
Обнаружение среди продуктов реакции  $R^\cdot + R^\cdot$  соединений, образование которых невозможно представить путем рекомбинации или диспропорционирования (например,  $\text{C}_6\text{H}_6$  в реакции (37)), было бы доводом в пользу протекания одноэлектронного переноса. Растворитель может

оказывать такое же влияние на скорость реакции  $R^\cdot + R^\cdot$ , как это предсказывает теория переноса электрона; такие данные можно рассматривать как косвенное указание на перенос электрона.

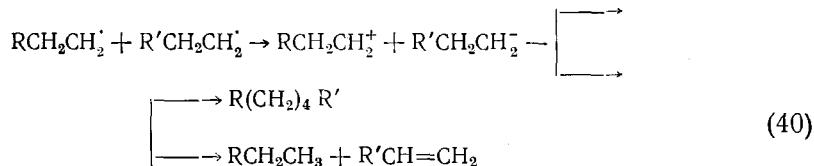
Хорошо известно, что алкильные радикалы рекомбинируют с образованием новой химической связи между атомами С, имеющими неспаренный электрон:



(в частном случае  $R=R'$ ). Большинство таких реакций лимитируется диффузией, и энергия активации их близка к нулю<sup>78</sup>. Если один из радикалов имеет атом Н в β-положении по отношению к радикальному центру, может протекать конкурентная реакция диспропорционирования<sup>78</sup>:



Реакция (39) также является диффузионно-контролируемой<sup>78</sup>. Для таких радикалов рекомбинация (диспропорционирование) путем переноса электрона, по-видимому, невозможна. Для протекания реакции переноса электрона (40)



в отличие от реакций (38), (39), требуется энергия активации  $\Delta G^*$  (уравнение (1)) и, кроме того, образование карбокатиона и карбаниона является сильно эндотермическим процессом.

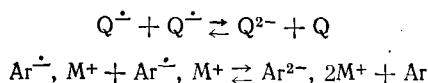
С другой стороны, многие долгоживущие или стабильные радикалы, имеющие различные  $E^\cdot$ , не могут участвовать в реакциях рекомбинации (диспропорционирования) и превращаются в диамагнитные продукты путем переноса электрона (реакция (31)). По-видимому, можно предположить, что существует некоторый «промежуточный» класс радикалов, для которых  $\Delta G^*$  (уравнение (1)) сравнимо с  $\Delta G^*$  реакций рекомбинации (диспропорционирования), и реакция гибели радикалов представляет собой реакцию (40), протекающую конкурентно по отношению к реакциям (38, 39).

Реакция

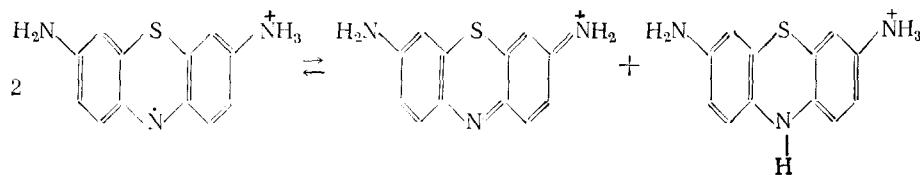


является одной из основных реакций в химии короткоживущих радикалов. Если действительно окажется, что некоторые реакции гибели радикалов протекают путем переноса электрона (лимитирующая стадия), то для описания кинетики и механизма этих реакций в различных растворителях нужно применять представления, развитые для реакций переноса электрона (см. гл. II).

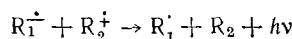
Реакция (41) представляет собой перенос электрона, если  $R^\cdot$  являются ион-радикалами. Примерами таких реакций являются диспропорционирование анион-радикалов хинонов (Q) или ароматических молекул (Ar):



Катион-радикалы также диспропорционируют в растворе, например<sup>79</sup>:



Быстрые реакции переноса электрона между катион-радикалами и анион-радикалами

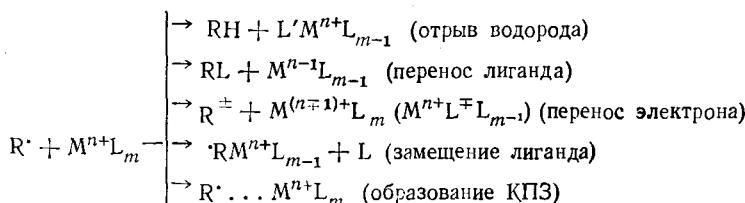


часто сопровождаются хемилюминесценцией.

Следует отметить, что в биомолекулярных реакциях гибели ион-радикалов вращательная диффузия, приводящая к достижению необходимой для протекания реакции взаимной ориентации реагентов в клетке растворителя, должна играть, по-видимому, значительно меньшую роль, чем в реакциях гибели незаряженных радикалов<sup>78, 79</sup>. Это становится понятным, если учесть, что перенос электрона происходит на достаточно больших расстояниях (стр. 49).

## VI. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ МЕТАЛЛОВ

Различные классы органических соединений могут в присутствии соединений переходных металлов претерпевать химические превращения по свободно-радикальному механизму. Примерами таких процессов являются реакции распада перекисей, галогенирования алифатических соединений, аминирования ароматических соединений, некоторые реакции циклизации и другие реакции, катализируемые соединениями переходных металлов. Многие фотохимические реакции комплексных соединений приводят к образованию свободных радикалов, которые затем участвуют в тёмновых реакциях с соединениями металлов. В общем виде можно представить, что взаимодействие радикала с соединением металла протекает по одному (или сразу по нескольким) из следующих путей<sup>80, 168</sup>:

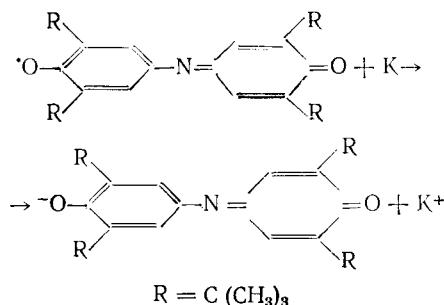


Ниже рассмотрены примеры таких реакций и закономерности, которым они подчиняются.

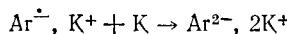
В обзорах<sup>11, 81, 101, 168</sup> и монографии<sup>82</sup> рассмотрено влияние соединений переходных металлов на направление ряда органических реакций, протекающих по радикальному механизму. Со времени выхода из печати обзора<sup>83</sup>, посвященного кинетике реакций радикалов с соединениями металлов, появилось много новых данных.

## 1. Окислительно-восстановительные реакции радикалов с металлами и их соединениями

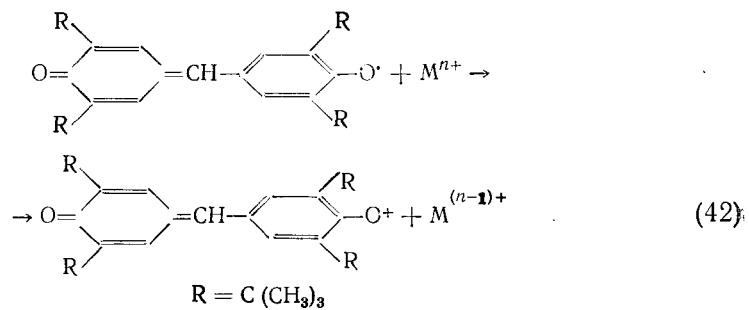
Щелочные металлы, будучи сильными восстановителями, способны восстанавливать различные органические соединения, в том числе свободные радикалы. Индофеноксильный и гальвиноксильный радикалы, взаимодействуя с металлическим К, превращаются в соответствующие фенолят-анионы<sup>85, 103</sup>:



Ароматические анион-радикалы восстанавливаются до соответствующих дианионов<sup>87</sup>:



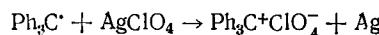
Помимо электроноакцепторных свойств, стабильные феноксильные радикалы могут проявлять свойства доноров электрона. 2, 4, 6-Три-*трит-*бутилфеноксил, гальвиноксил и индофеноксил подвергаются одноэлектронному окислению в присутствии кислот  $\text{Льюиса } \text{M}\text{Hal}_n$  ( $\text{M}=\text{Sb}^{\text{V}}, \text{Nb}^{\text{V}}, \text{Ti}^{\text{IV}}, \text{Sn}^{\text{IV}}, \text{Al}^{\text{III}}$ ;  $\text{Hal}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ), а также  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{AgClO}_4$  в различных растворителях. Например,



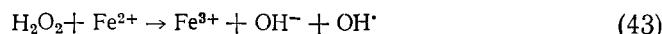
Протекание реакций такого рода убедительно доказано методами ЭПР, ЯМР, спектрофотометрии и полярографии<sup>88, 89</sup>. Стабильность образующихся диамагнитных солей, получающихся в реакциях (42), зависит от строения окисляющегося радикала, природы окислителя и среды. Скорость реакции (42) описывается кинетическим уравнением второго порядка:  $k_{42} \sim 10^4 - 10^5 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  для различных  $M\text{Hal}_3$ . Исследование взаимодействия 2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидон-4-оксила-1 и ДФПГ с галогенидами металлов третьей группы показало, что азотокисный радикал образует комплекс с  $M\text{Hal}_3$ , а ДФПГ окисляется до соответствующего катиона<sup>89-91</sup>. Полученные данные позволяют сделать вывод, что электронодонорные свойства радикалов во многом определяют кинетические параметры реакций взаимодействия стабильных радикалов с  $M\text{Hal}_3$ . При переходе от гальвиноксила к ДФПГ энергия активации реакции типа (42) возрастает, что обусловлено снижением электронодо-

норных свойств ДФПГ ( $E_{1/2} > 0,5$  в) по сравнению с гальвиноксидом ( $E_{1/2} = 0,38$  в). Азотокисный радикал обладает более высоким потенциалом окисления ( $E_{1/2} \approx 0,9$  в), и реакция в данном случае останавливается на стадии образования комплекса<sup>93-94</sup>.

Классическим примером проявления донорной способности свободных радикалов является восстановление солей тяжелых металлов трифенилметильным радикалом<sup>92</sup>:



Окисление органических соединений радикальным путем в присутствии ионов металлов изучается в течение восьми десятилетий при помощи реактива Фентона; при этом протекают следующие основные процессы<sup>93</sup>:



Образовавшиеся радикалы участвуют в реакции гибели



и могут регенерировать  $\text{Fe}^{2+}$  или восстанавливаться, окисляя  $\text{Fe}^{2+}$ :



Помимо реагента Фентона, для генерации радикалов используются и другие системы  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{n+}$  (стр. 75).

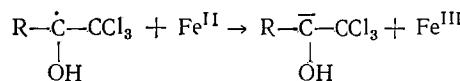
В более поздних работах органические радикалы генерировали в различных системах с помощью импульсного радиолиза или струевой методики, идентифицируя образующиеся радикалы по спектрам ЭПР<sup>95</sup>. При этом активным реагентом является  $\text{OH}^\cdot$ , получающийся при радиолизе воды (в импульсном радиолизе<sup>96</sup>) или при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  (при использовании струевой методики).

Накопленные данные позволяют классифицировать радикалы по их способности участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

Радикалы, образующие сравнительно стабильные карбониевые ионы, эффективно и количественно окисляются  $\text{Fe}^{III}$  (реакция (47)). К ним относятся радикалы, содержащие в  $\alpha$ -положении  $\text{OH}^-$  или  $\text{OR}$ -группу, амидный азот, и третичные алкильные радикалы. Первичные и вторичные алкильные радикалы инертны по отношению к  $\text{Fe}^{III}$ , тогда как аллильные и бензильный радикалы занимают промежуточное положение. Все эти частицы эффективно окисляются  $\text{Cu}^{II}$ <sup>93</sup>.

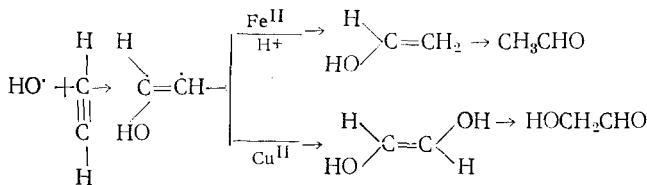
Карбонильные сопряженные радикалы и родственные радикалы, имеющие сравнительно стабильные соответствующие анионы, инертны к окислению  $\text{Fe}^{II}$  (реакция (48)), например<sup>96</sup>:

к окислению с помощью  $\text{Cu}^{II}$  или  $\text{Fe}^{III}$ . Такие радикалы легко восста-



Кроме того,  $\text{Fe}^{II}$  восстанавливает радикалы карбоксильных кислот, имеющих свободную валентность в  $\alpha$ -положении, например,  $\text{R}(\text{R}')\dot{\text{C}}\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$  и  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{H})_2$ <sup>97</sup>.

Радикалы спиртов и радикалы карбоксильных кислот имеют противоречивые тенденции в способности окислять или восстанавливать ионы железа. В работе<sup>97</sup> показано, что способность радикалов оксикислот  $\text{R}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  участвовать в окислительно-восстановительных реакциях с ионами железа определяется  $\text{OH}^-$ , а не  $\text{CO}_2\text{H}$ -группой. Винильные радикалы, получающиеся путем атаки ацетилена гидроксильными радикалами, уникальны в том смысле, что они способны и окисляться  $\text{Cu}^{II}$  (но не  $\text{Fe}^{III}$ ), и восстанавливаться  $\text{Fe}^{II}$ <sup>98</sup>. Таким образом, ацетилен превращается под воздействием реагента Фентона в ацетальдегид в отсутствие  $\text{Cu}^{II}$  и в оксиацетальдегид в присутствии  $\text{Cu}^{II}$ :



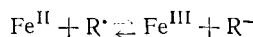
Окисление  $\text{Fe}^{III}$  протекает селективно, и эффективность окисления симметрия стабильности получающихся карбониевых ионов<sup>93</sup>.

Система  $\text{Fe}^{III}$  — ЭДТА окисляет различные радикалы, получающиеся при радиолизе спиртов, альдегидов, кетонов и дикарбоксильных кислот<sup>98</sup>. Основным фактором, влияющим на способность радикала окисляться, является его структура. При действии  $\text{Fe}^{III}$  окисляются радикалы, имеющие неспаренный электрон в  $\alpha$ -положении по отношению к функциональной группе, а также радикалы, не имеющие таких функциональных групп, которые препятствовали бы достижению необходимой взаимной ориентации  $\text{Fe}^{III}$  и реакционного центра радикала. Окисление может быть очень быстрым; для  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ , например, оценена  $k_{47} > 4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>93</sup>. В противоположность этому реакции лигандного обмена  $\text{Fe}^{III}$  имеют константы скорости  $k < 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Оба эти факта согласуются, таким образом, с механизмом внешнесферного переноса электрона с образованием продукта типа карбониевого иона:

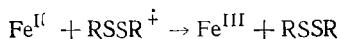


Первичные и вторичные алкильные радикалы не окисляются, по-видимому, потому, что в этом случае равновесие (49) сдвинуто влево<sup>96, 99</sup>.

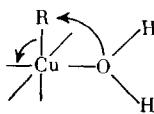
Восстановление многих органических радикалов при помощи  $\text{Fe}^{II}$  также является очень быстрым процессом  $k \geq 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>100</sup> и протекает тем эффективней, чем стабильней образующийся карбанион, что указывает также на механизм внешнесферного переноса электрона<sup>93</sup>



Окисляется  $\text{Fe}^{II}$  катион-радикалами дисульфидов<sup>137</sup>:

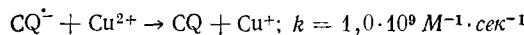


Как указывалось выше, для первичных и вторичных алкильных радикалов реакция (47) является обратимой. Поэтому можно предположить, что  $\text{Cu}^{II}$ , более слабый окисляющий агент, не может окислять эти радикалы по внешнесферному механизму. В<sup>93, 101</sup> показано, что окисление этих радикалов протекает с образованием промежуточного медьюорганического соединения, которое распадается на гидроксилированные продукты и  $\text{Cu}^I$ :

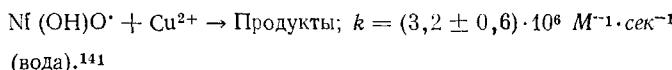
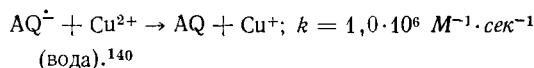


Окисление при помощи  $\text{Cu}^{II}$  происходит обычно медленнее, чем в случае  $\text{Fe}^{III}$ <sup>93</sup>. Для алкильных радикалов константы скорости окисления  $k \sim 10^6 - 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>102</sup>, при этом замещение лигандов в координационной сфере меди протекает достаточно быстро (бимолекулярные константы скорости  $k \sim 10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ). Следовательно, лимитирующей стадией таких реакций во внутренней сфере является перенос электрона (см. стр. 41).

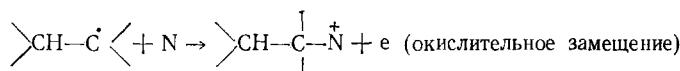
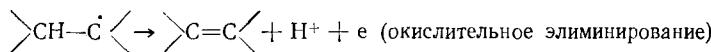
Следует отметить, что  $\text{Cu}^{II}$  вообще имеет высокую реакционную способность по отношению к свободным радикалам<sup>11, 53, 66, 94, 101, 102, 104</sup>. Соединения  $\text{Cu}^I$ , в свою очередь, легко окисляются до  $\text{Cu}^{II}$ . Эти свойства являются, по-видимому, объяснением широкого использования соединений меди как катализаторов в реакциях с участием свободных радикалов. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  эффективно окисляют некоторые ароматические радикалы — анион-радикалы хлоранила ( $\text{CQ}^\cdot$ ), анион-радикалы 2,6-дисульфоантрахинона  $\text{AQ}^\cdot$  и 2-оксинафтокси-1-ильные радикалы ( $\text{Nf}(\text{OH})\text{O}^\cdot$ ):



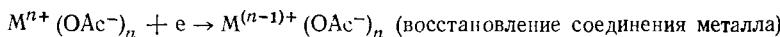
(смесь пропанола и воды 9 : 1 по объему)<sup>80</sup>.



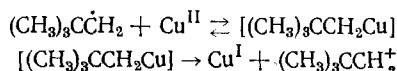
Окисление алкильных радикалов многими соединениями переходных металлов в растворе приводит к образованию олефинов и алкильных производных<sup>102</sup>. Можно предположить следующие механизмы этих реакций:



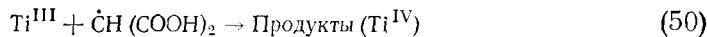
Здесь N — нуклеофил (HOAc, HOR, CH<sub>3</sub>CN, ArH и др.).



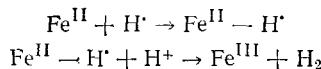
Скорости окисления *n*-бутила, изопропила и неопентила карбоксилатом меди (II) определены в смесях ацетонитрил — CH<sub>3</sub>COOH<sup>102</sup>. Неопентильный радикал окисляется значительно медленнее, чем другие алкильные радикалы. В качестве промежуточного соединения также постулируется алкилмединое соединение<sup>102</sup>:



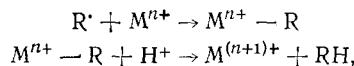
Если ионы  $\text{Fe}^{\text{II}}$  способны восстанавливать лишь радикалы, образующие сравнительно стабильные анионы, то ионы  $\text{Ti}^{\text{III}}$  восстанавливают самые различные радикалы — алкильные, оксиалкильные, карбоксильных кислот и др.<sup>97</sup>. Реакция (50)



исследовалась при помощи метода ЭПР в сочетании с радиолизом *in situ*;  $k_{50} = 8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>97</sup>. Авторы<sup>97</sup> считают, что механизм этой реакции сходен с принятым для восстановления атомов водорода при помощи  $\text{Fe}^{\text{II}}$  механизмом, который включает образование металл-гидридного промежуточного соединения:



Можно принять такой же механизм для реакций восстановления радикалов с неспаренным электроном по атому углерода:



которые являются, таким образом, внутрисферными<sup>97, 105</sup>.

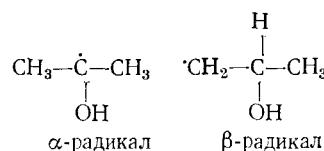
Ионы  $\text{Ti}^{\text{III}}$  окисляют радикалы муравьиной кислоты<sup>106</sup>:



$k_{51} \approx 5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Можно утверждать (см. стр. 55), что анион-радикал реагирует с  $\text{Ti}^{\text{III}}$  с еще большей константой скорости. Если сравнить скорости замещения лигандов в координационной сфере  $\text{Ti}^{\text{III}}$  со скоростью реакции (51), можно предположить, что реакция с  $\text{Ti}^{\text{III}}$  протекает по внешнесферному механизму<sup>106</sup>.

Ионы  $\text{Eu}^{\text{III}}$  также окисляют  $\cdot\text{CO}_2\text{H}$  и  $\text{CO}_2^{\cdot}$ ; константа скорости  $k > 7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . С  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и  $\text{Sc}^{\text{III}}$  реакция не идет. Из сравнения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов следует, что  $\text{Cr}^{\text{III}}$  наиболее легко восстановим. Однако внешнесферное превращение  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в  $\text{Cr}^{\text{II}}$  требует большой энергии реорганизации ввиду наличия тетрагональных искажений в высокоспиновом комплексе  $\text{Cr}^{\text{II}}$ . Внутрисферная реакция исключается ввиду инертности  $\text{Cr}^{\text{III}}$  к замещению<sup>106</sup>.

Способность радикалов участвовать в реакциях окисления — восстановления с соединениями металлов существенно зависит от структуры радикала. Например,  $\alpha$ -радикал изопропилового спирта более эффективно окисляется  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , чем  $\beta$ -радикал<sup>107</sup>,



так как соответствующий  $\alpha$ -радикалу карбокатион является более устойчивым (см. стр. 43).

Неорганические анион-радикалы  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  и  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  окисляют ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ <sup>13, 108, 109</sup>. Реакции исследовались методом импульсного фотолиза.

## Реакция



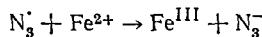
протекает по внешнесферному механизму,  $k_{52} = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Внутрисферная реакция



имеет меньшую константу скорости:  $k_{53} = (4,0 \pm 0,6) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>13</sup>.

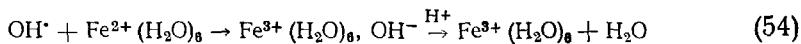
Окисление  $\text{Cl}_2^{\cdot}$  и  $\text{Br}_2^{\cdot}$  ионом  $\text{Mn}^{2+}$  протекает с образованием промежуточного комплекса, который затем распадается на продукты<sup>109</sup>. Лимитирующей стадией данной внутрисферной реакции является стадия переноса электрона. Окисление  $\text{Fe}^{2+}$  радикалом  $\text{Br}_2^{\cdot}$  и  $\text{Co}^{2+}$  радикалом  $\text{Cl}_2^{\cdot}$  также протекают по внутрисферному механизму, лимитирующей стадией является реакция замещения<sup>13, 108</sup>. Для всех внутрисферных реакций получены значения констант скорости реакций второго порядка  $k = 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>13, 108, 109</sup>.

Радикал  $\text{N}_3^{\cdot}$  окисляет  $\text{Fe}^{2+}$  внешнесферным путем



$k > 1,7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>156</sup>.

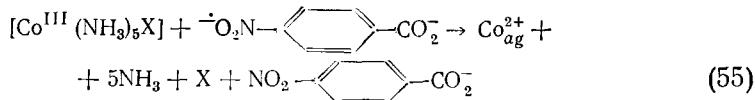
В<sup>110</sup> методом импульсного радиолиза исследовано восстановление  $\text{OH}^{\cdot}$  ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Установлено, что реакция представляет собой внешнесферный перенос электрона:



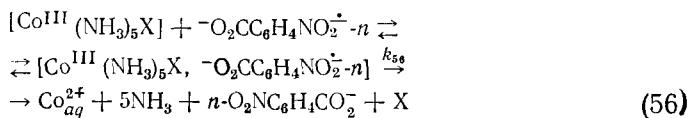
$k_{54} = (2,3 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>110</sup>.

Соответствующая реакция радикалов  $\text{OD}^{\cdot}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  характеризуется константой скорости  $k_{54} = (9,4 \pm 0,8) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Разница в скоростях этих реакций обусловлена различием в свободных энергиях гидратации ионов в этих растворителях<sup>110</sup>. Ряд других окислительно-восстановительных реакций радикала  $\text{OH}^{\cdot}$  рассмотрен в<sup>83, 169</sup>.

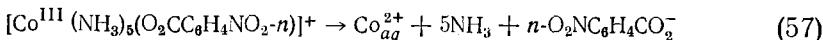
Методом импульсного радиолиза изучена реакция между комплексом пентамино(лиганд) кобальт(III) и *n*-нитробензоат анион-радикалом:



$\text{X} = \text{NH}_3, \text{PhCO}_2^-, \text{n-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-, \text{Br}^-, \text{пиридин}, m\text{-H}_2\text{NCOC}_5\text{H}_4\text{N}$ . Реакция во всех случаях протекает по внешнесферному механизму;  $k_{55} \approx 10^6 - 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Сначала реагенты образуют внешнесферную ионную пару (сближаются на расстояние радиуса реакции), а затем происходит перенос электрона:



Для реакции внутримолекулярного переноса электрона

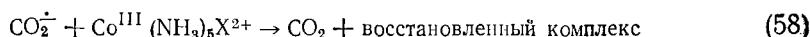


найдено  $k_{57} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$  и  $k_{57} < k_{56}$ , т. е. внутримолекулярный перенос протекает более медленно. Наиболее вероятное объяснение этого за-

ключается в том, что карбоксилат-ион является группой, обладающей сравнительно низкой электронной «проводимостью»<sup>111</sup>.

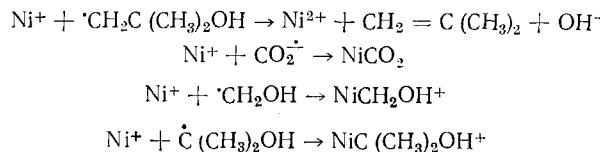
Константы скорости реакций с участием *m*- и *o*-нитробензоат анион-радикалов, аналогичных реакций (57), имеют значения  $1,5 \cdot 10^2$  и  $4,0 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$  соответственно<sup>112, 166</sup>. Увеличение скорости реакции на несколько порядков для *ortho*-изомера, вероятно, обусловлено перекрыванием орбиталей нитрогруппы и карбоксильной группы, что создает эффективный путь для переноса электрона. Изучение распределения спиновой плотности в радикале помогает интерпретировать кинетические данные<sup>166</sup>.

Сильный восстановитель  $\text{CO}_2^\cdot$  окисляется различными комплексами кобальта (III)<sup>111</sup>:

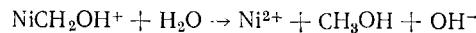


Реакция исследовалась методом импульсного радиолиза в сочетании с методом конкурентных реакций;  $k_{58} = 10^7 - 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>38</sup>. Изученные комплексы делятся на две группы: 1) высокореакционные комплексы, реакция с которыми включает непосредственную атаку лиганда и перенос электрона на доступную орбиталь, локализованную на лиганде; 2) комплексы, проявляющие умеренную реакционную способность, в которых более низкие по энергии орбитали лиганда насыщены, а доступные разрыхляющие орбитали имеют высокие энергии. Как и в работе<sup>113</sup> (стр. 70), не было обнаружено прямой корреляции значений  $k_{58}$  с общим зарядом одного из реагентов (в данном случае комплекса). На величину  $k_{58}$  оказывает большее влияние свойства всего комплекса как целого, нежели свойства какого-либо свободного лиганда X. Не было обнаружено также корреляции между константами скорости реакций переноса электрона от радикалов  $\text{CO}_2^\cdot$  и  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  на комплексы  $\text{CO}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$  (реакция (58)) и значением  $E^\circ$  комплекса. Это можно объяснить сравнительно малыми различиями величин  $E^\circ$  комплексов (см. стр. 44), что соответствует малому различию в их свободных энергиях. При этом следует ожидать, что другие факторы влияют на величину константы скорости реакции переноса электрона<sup>38</sup>.

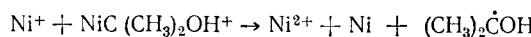
Ионы металлов в необычных валентных состояниях являются ингибиторами или катализаторами различных химических реакций. В работе<sup>114</sup> исследованы реакции иона  $\text{Ni}^+$  с радикалами. Ионы  $\text{Ni}^+$  и органические радикалы генерировались при помощи импульса электронов, промежуточные продукты регистрировали по спектрам поглощения и кондуктометрическим методом. Оказалось  $\text{Ni}^+$  способен весьма эффективно восстанавливать различные радикалы и образовывать промежуточные комплексы:



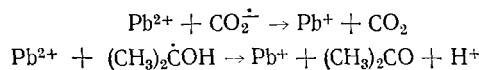
Комплексы взаимодействуют с водой:



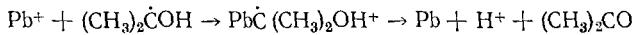
или с еще одним ионом  $\text{Ni}^+$  с выделением металлического никеля:



Ионы  $Pb^{2+}$  окисляют путем одноэлектронного переноса оксиалкильные радикалы и радикал  $CO_2^{\cdot-161}$ :

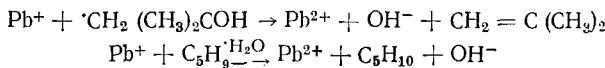


В реакции с оксиалкильным радикалом ионы  $Pb^+$  могут восстанавливаться до металлического свинца <sup>161</sup>:



Реакция протекает через образование промежуточного комплекса ион-радикал.

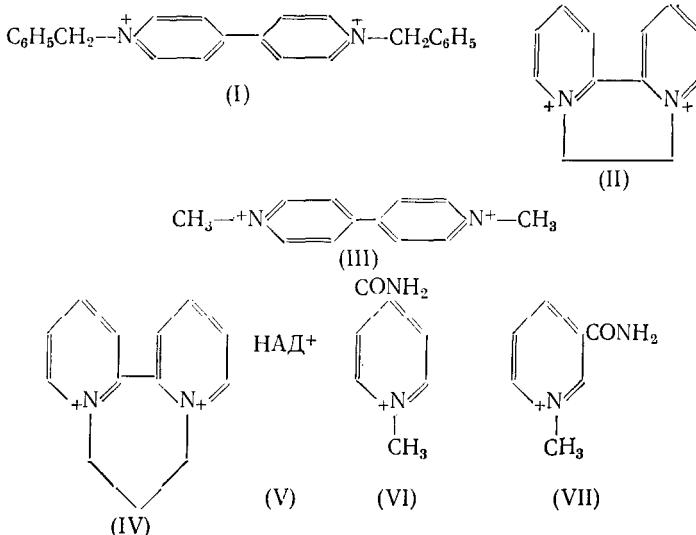
Ионы  $Pb^+$  окисляются радикалами, получающимися при радиолизе растворов *тетр*-бутанола и циклопентана <sup>161</sup>:



Цитохром-*C* эффективно окисляет различные радикалы:



Для радикалов молочной кислоты  $k_{59} = 2,4 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>115</sup>, для радикала  $CO_2^{\cdot-} k_{59} = 5 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>116</sup>, для радикалов этилового спирта  $k_{59} = 1,8 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>115</sup>. Методом импульсного радиолиза исследовано окисление цитохромом-*C* пиридиновых радикалов <sup>113</sup>. Радикалы получали при одноэлектронном восстановлении следующих пиридилиевых соединений:



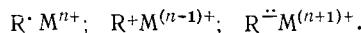
Полученные значения констант скоростей делятся на две группы. Для радикалов бипиридилиевых солей (I)–(IV) найдено  $k_{59} = (1,8 \pm 0,4) \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  и для радикалов (V)–(VII)  $k_{59} = (8 \pm 1) \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>113</sup>. Разница величин  $k_{59}$  для этих групп радикалов могла бы быть объяснена наличием положительного заряда у радикалов соединений (I)–(IV), что должно замедлять реакцию с положительно заряженным цитохромом-*C*, однако этот эффект ослабляется за счет высокой ионной силы раствора. Главная причина такого различия может заключаться в том, что окислительно-восстановительные потенциалы соединений (I)–(IV)

заключены в интервалы  $-0,3 \div -0,55 \text{ в}^{117}$ , а соединений (V) — (VII) — в интервале  $-0,9 \div -1,1 \text{ в}^{113}$ . Реакция протекает, по-видимому, путем атаки на удаленную от  $\text{Fe}^{III}$  часть порфиринового кольца, что подтверждается высокими значениями  $k_{59}$ , и напоминает скорее реакцию с органическим акцептором, нежели с простым комплексом металла<sup>41, 113</sup>.

## 2. Комплексы радикалов с соединениями переходных металлов

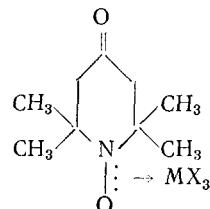
Окислительно-восстановительные реакции между радикалами и соединениями металлов, протекающие по внутри- или внешнесферному механизму, заканчиваются распадом на конечные продукты промежуточного комплекса или комплекса соударения. Однако в тех случаях, когда не наблюдается окислительно-восстановительных реакций, могут образовываться комплексы типа КПЗ, ассоциатов или координационных соединений с радикальными лигандами. Помимо химического сродства между радикалом и соединением металла, при образовании таких комплексов важную роль могут играть парамагнитные взаимодействия, так как многие ионы металлов имеют незаполненные или частично заполненные орбитали. Комплексы между радикалами и соединениями (ионами) металлов представляют большой интерес, так как в результате комплексообразования сильно изменяется реакционная способность радикалов. Во многих случаях при этом происходит относительная стабилизация радикала.

В зависимости от степени переноса заряда, структуры комплексов могут быть условно представлены следующими формулами:



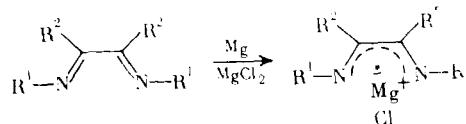
Нередко в комплексах такого рода металл находится в необычном валентном состоянии. Радикальный лиганд имеет неспаренный электрон, который сильно делокализован. При этом во многих случаях наблюдается расщепление линий спектра ЭПР радикала, вызванное взаимодействием неспаренного электрона с парамагнитным ядром металла<sup>66, 101</sup>. Несмотря на это, во многих комплексах радикал сохраняет свою природу, что подтверждается исследованием спектров ЭПР<sup>101</sup>.

Стабильные алифатические азотокисные радикалы образуют в растворах комплексы с галогенидами  $\text{Al}^{III}$  и  $\text{Ca}^{II}$ <sup>90, 91</sup>. Существование комплексов 2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидон-4-оксил-1 с указанными соединениями показано при помощи метода ЭПР. Наиболее вероятной структурой комплексов является приведенная ниже структура,



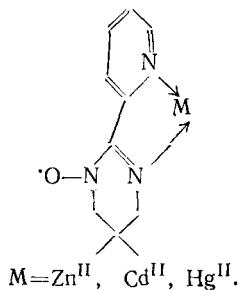
в которой имеет место взаимодействие вакантной орбиты льюисовой кислоты с 3-л-электронным фрагментом  $\text{N} \dots \text{O}$ , что приводит к незначительному искажению плоской конфигурации комплекса у атома азота и увеличению  $a_N$  по сравнению с исходным азотокисным радикалом<sup>91</sup>. Стабильные радикалы, способные образовывать комплексы с ионами, имеющими заполненные электронные оболочки ( $d^0$  или  $d^{10}$ ), могут быть

получены одноэлектронным восстановлением молекул, содержащих фрагмент

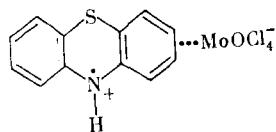


Этими молекулами могут быть  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -бипиридил, *o*-фенантролин и др. В  $^{118}$  зарегистрированы спектры ЭПР ряда таких комплексов глиоксаль-бис-*N*-*трет*-бутилимина ( $R^1$ -*трет*-бутил,  $R^2=H$ ). Данные метода ЭПР показали, что неспаренный электрон делокализован по всему комплексу  $MLCl$ , включая галогены.

Парамагнитные лиганды, способные к делокализации неспаренного электрона по диамагнитным металлам, очень редки. Комплексы такого рода представляют интерес для изучения связей металл—лиганд, а также спиновых меток, связанных с ионом металла в белках. При использовании таких меток происходит перенос спиновой плотности с radicalного лиганда через металл на остальные части лигандного окружения. Стабильный пиридилиминонитроксильный радикал образует комплексы с различными диамагнитными ионами металлов  $^{119}$ :

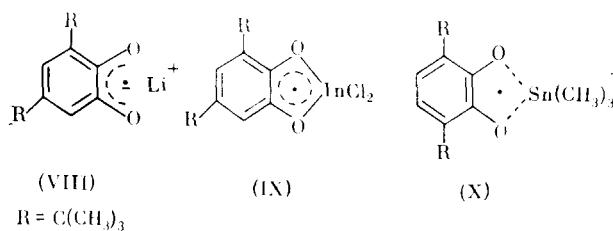


В некоторых случаях комплексы радикалов с соединениями металлов могут быть выделены в кристаллическом состоянии  $^{120}$ . Тетрахлорокомолибдат-радикал катиона фенотиазина, выделенный в твердом состоянии, имеет в спектре ЭПР один широкий сигнал ( $g=1,98$ ),

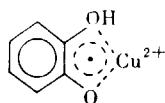


а спектр ЭПР комплекса в растворе представляет собой два наложенных друг на друга синглета с разными  $g$ -факторами  $^{120}$ .

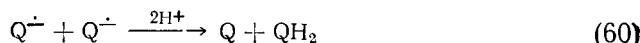
Ионы металлов I—III групп образуют комплексы с анион-радикалами *o*-хинонов  $^{121-125}$ . Как показывают данные ЭПР, большинство комплексов остаются  $\pi$ -радикалами; при этом степень переноса спиновой плотности на ион металла мала  $^{124}$ . Характер связи кислород—металл оказывает сильное влияние на распределение плотности неспаренного электрона в *o*-семихиноне и на сверхтонкое взаимодействие с парамагнитными ядрами центрального атома. Комплексы с ионами щелочных металлов, например (VIII), можно рассматривать как контактные пары.



Комплексы с ионом  $Tl^{II}$  или  $In^{III}$  (соединение (IX)) представляют собой, по-видимому, хелаты<sup>123</sup>. Из спектров ЭПР хелатов получены существенно большие величины констант сверхтонкого взаимодействия с ядрами металлов по сравнению с контактными парами<sup>123</sup>. Зарегистрирован<sup>128</sup> спектр ЭПР оловосодержащего радикала X, который целесообразно рассматривать не как комплекс, а как элементоорганический радикал. Таким образом, данные спектров ЭПР радикальных комплексов позволяют изучать природу связи кислород—металл. Комплексы нейтральных семихиноновых радикалов, имеющих хелатный узел, зарегистрированы методом импульсного фотолиза<sup>86</sup>:



Комплексы короткоживущих радикалов с соединениями переходных металлов, как и радикалы, гибнут по реакциям второго порядка, при этом константы скорости существенно меньше констант скорости реакций гибели свободных радикалов. В работе<sup>104</sup> обнаружены комплексы анион-радикала *n*-бензохинона ( $Q^{\cdot-}$ ) с ионами  $Cu^{n+}$ . Константы скорости реакций:



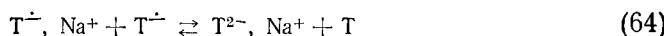
равны  $k_{60} = 1,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $k_{61} = 1,6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  (вода).

Комплекс иона  $\text{Pb}^+$  с  $\alpha$ -радикалом изопропанола  $\text{PbC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$  имеет значительно большее время жизни в растворе, чем исходный радикал<sup>161</sup>.

Однако ионные пары анион-радикалов могут гибнуть быстрее, чем исходные радикалы. Для анион-радикалов тетрафенилэтилена (T) в ТГФ

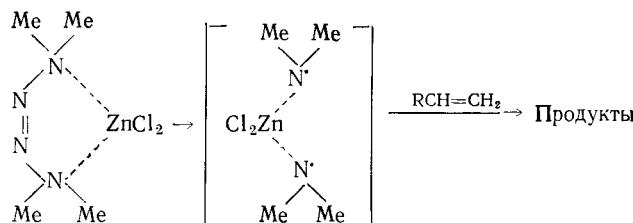


оценены значения констант скоростей реакций:  $k_{62} < 10^3$ ,  $k_{63} < 8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>129</sup>. В данном случае кулоновское отталкивание одноименно заряженных частиц (реакция (62)) оказывает определяющее влияние на кинетику<sup>129</sup>. Для реакции между ионной парой и радикалом



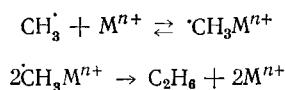
получено  $k_{64} = 1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Реакция (63) протекает медленнее, чем реакция (64), так как в переходном состоянии реакции (63) происходит десольватация сразу двух ионов  $\text{Na}^{+ \text{129}}$ .

Как уже говорилось выше, реакционная способность радикалов сильно меняется при образовании комплексов. В  $^{130}$  получены доказательства существования бирадикальной частицы комплекса, получающейся при термическом распаде комплекса тетраметил-2-тетразена с  $ZnCl_2$ .

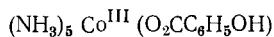


В отличие от свободных радикалов  $\dot{N}Me_2$ , бирадикал весьма селективно реагирует с олефинами с образованием аминоспиртов. Координированные O- и N-центрированные радикалы, по-видимому, не активны в актах передачи цепи в процессах окисления и полимеризации, что важно в связи с проблемой регулирования ингибирующей активности фенолов, ароматических аминов и родственных соединений  $^{131}, ^{132}$ .

Способность ионов переходных металлов катализировать рекомбинацию метильных радикалов объясняется образованием промежуточной частицы — комплекса алкильного радикала с ионом металла, который стабилен по отношению к реакции отрыва атома водорода и участвует лишь в реакции с аналогичным комплексом  $^{133}$ :

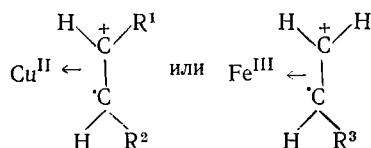


Исследования, проведенные при помощи метода импульсного радиолиза, показывают, что  $\text{OH}^{\cdot}$  образует комплекс с бензоатпентамино-кобальтом (III)  $^{134}$ , присоединяясь к лиганду — аниону бензойной кислоты:



Комплекс гибнет по реакции второго порядка:  $k = 9,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ , что существенно меньше, чем константа скорости реакции радикалов  $\text{OH}^{\cdot}$ , а также их аддуктов с бензойной кислотой и бензоат-ионом ( $1,2 \cdot 10^8$  и  $4,4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  соответственно)  $^{134}$ .

При окислении втор-бутиллития при помощи диизопропилсалицилата или ацетилацетоната  $\text{Cu}^{\text{II}}$  или  $\text{Fe}^{\text{III}}$  зарегистрированы спектры ЭПР  $^{126}$ . Отсутствие расщепления на ядре меди и малые величины констант сверхтонкого расщепления на протонах позволило авторам приписать комплексам следующую структуру:



Неспаренный электрон локализован на орбитали атома углерода  $^{126}$ .

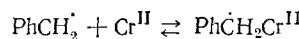
Сверхтонкое расщепление на ядре атома серебра наблюдалось в спектрах ЭПР большого количества комплексов  $\text{Ag}^{\text{I}}$  — радикал олефи-

на ( $g=2,0017$ ), образующихся при  $\gamma$ -облучении поликристаллических комплексов серебра с олефинами<sup>127</sup>. Аналогичные комплексы с радикальным лигандом получены при облучении соединений перхлоратов серебра с 1,3- или 1,4-циклогексадиеном. Константы сверхтонкого расщепления на протонах в комплексе



практически такие же, как и в спектре свободного циклогексадиенильного радикала, что указывает на слабое взаимодействие углеводородного радикала с ядром иона металла<sup>127</sup>.

В<sup>135</sup> сообщается об образовании комплекса между бензильным радикалом и хромом (II):



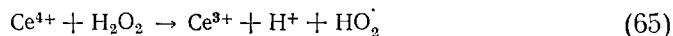
Комплексы родственных ароматических радикалов — семихиноновых и феноксильных — рассмотрены в обзоре<sup>66</sup>.

Многие комплексы между радикалами и ионами (соединениями) переходных металлов весьма схожи по строению с ионными парами между ароматическими анион-радикалами и ионами щелочных металлов. Различие заключается в отсутствии электростатического притяжения, удерживающего ионные пары<sup>101</sup>.

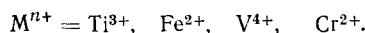
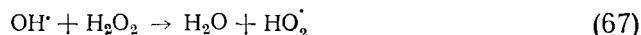
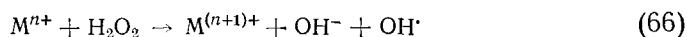
Исследование взаимодействия перекисных радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$  с соединениями переходных металлов представляет особый интерес в связи с изучением гомогенно-катализитических реакций жидкофазного окисления углеводородов. В работах<sup>136-138</sup> предполагается существование комплексов между перекисными радикалами  $\text{RO}_2^\cdot$  и ацетилацетонатами и нафталенатами ванадила, кобальта, марганца. Исследования проводились методом ЭПР, при этом смешивались растворы гидроперекиси  $\text{ROOH}$  и  $\text{M}^{n+}\text{Li}_m$ . Авторы считают, что за счет образования комплекса происходит стабилизация  $\text{RO}_2^\cdot$ . Однако в<sup>136-138</sup> не указывается, израсходовалась ли полностью  $\text{ROOH}$  в то время, когда наблюдалась спектры ЭПР стабилизированных  $\text{RO}_2^\cdot$ . Если  $\text{ROOH}$  присутствовала в растворе, то достаточно высокие концентрации  $\text{RO}_2^\cdot$  можно наблюдать в течение длительного времени просто вследствие распада гидроперекиси<sup>139</sup>, что ставит под сомнение выводы авторов<sup>136-138</sup>.

### 3. Взаимодействие гидроперекисного радикала с ионами металлов

При определенных условиях в системах типа реагента Фентона образуются гидроперекисные радикалы, способные взаимодействовать с ионами металлов. При избытке  $\text{H}_2\text{O}_2$  радикалы  $\text{HO}_2^\cdot$  образуются по реакции<sup>142</sup>:



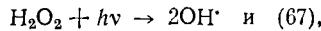
или по реакциям<sup>142, 143, 144</sup>:



Изучение взаимодействия гидроперекисного радикала с ионами металлов проводилось на установках остановленной струи с двумя смеситель-

ными камерами: в первой камере образовался радикал  $\text{HO}_2^{\cdot}$  по реакции (65); затем, по окончании реакции (65), раствор смешивали с раствором иона металла во второй камере. За изменениями в системе следили по спектрам ЭПР.

Для кинетических измерений удобен метод импульсного фотолиза с регистрацией промежуточных соединений методом ЭПР. При этом  $\text{HO}_2^{\cdot}$  генерируют по реакциям

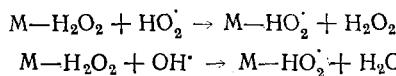


протекающим в ячейке, расположенной в резонаторе спектрометра ЭПР. Можно изучать также реакции радикалов  $\text{HO}_2^{\cdot}$  методом стационарного радиолиза в сочетании с проточной системой и ЭПР.

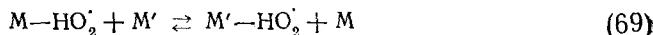
Установлено существование комплексов между  $\text{HO}_2^{\cdot}$  и рядом ионов переходных металлов, таких как  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  и др.<sup>142, 145-151</sup>:



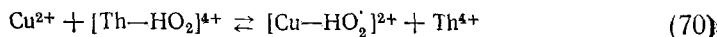
Комплексы могут образовываться не только по реакции (68), но и в ряде случаев в результате взаимодействия  $\text{HO}_2^{\cdot}$  - или  $\text{OH}^{\cdot}$ -радикалов с комплексом  $\text{M}-\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>142</sup>:



В присутствии ионов двух металлов  $\text{M}$  и  $\text{M}'$  зарегистрированы спектры ЭПР, принадлежащие двум частицам:  $\text{M}-\text{HO}_2^{\cdot}$  и  $\text{M}'-\text{HO}_2^{\cdot}$ . Установлено протекание обратимой реакции<sup>142</sup>:



Такая реакция может быть бимолекулярной (уравнение (69)) или протекать путем диссоциации комплекса  $\text{M}-\text{HO}_2^{\cdot}$  (реакция (68)) и последующего комплексообразования с ионом  $\text{M}'$ . Реакция (69) наблюдается с участием многих пар ионов:  $\text{U}^{6+}-\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}-\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}-\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Th}^{4+}-\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}-\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ <sup>142</sup>. Кинетические исследования показывают, что реакция обмена между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Th}^{4+}$  происходит скорее путем непосредственного переноса  $\text{OH}_2^{\cdot}$ , нежели путем диссоциации — ассоциации<sup>145</sup>.



$$K_{70} = 3 \cdot 10^2.$$

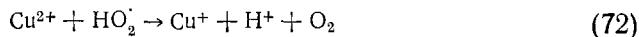
Помимо комплексов  $\text{M}-\text{HO}_2^{\cdot}$ , возможно существование более сложных комплексов  $\text{M}-\text{HO}_2^{\cdot}-\text{M}'$ <sup>145</sup>.

Радикал  $\text{HO}_2^{\cdot}$  диспропорционирует в растворе



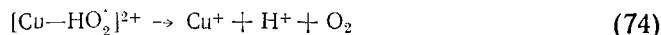
$k_{71} = 6,7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>152</sup>. В условиях эксперимента время жизни комплексов  $\text{HO}_2^{\cdot}-\text{M}$  существенно больше времени жизни  $\text{HO}_2^{\cdot}$ . Это явилось одной из причин регистрации спектров ЭПР большого числа таких комплексов. Комpleксы  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{U}^{6+}$  гибнут по реакциям первого порядка при больших  $[\text{M}]$ . Время жизни таких комплексов изменяется от нескольких десятых долей секунды до нескольких секунд<sup>142</sup>. Время жизни комплексов  $\text{Nb}^{5+}-\text{HO}_2^{\cdot}$  и  $\text{La}^{3+}-\text{HO}_2^{\cdot}$  существенно меньше, что создает определенные трудности при их регистрации<sup>146</sup>.

Наряду с реакциями комплексообразования, радикалы  $\text{HO}_2^{\cdot}$  и  $\text{O}_2^{\cdot}$  участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Так,  $\text{Cu}^{2+}$  окисляет радикал  $\text{HO}_2^{\cdot}$ <sup>152</sup>:



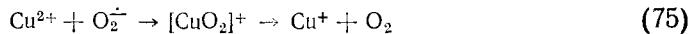
$$k_{72} \approx 1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Реакция (72) протекает также через образование комплекса<sup>145</sup>:



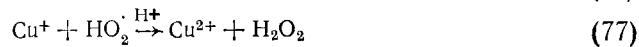
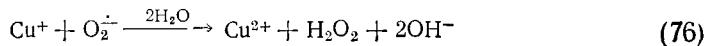
( $K_{73} = (5,1 \pm 1,0) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$ ;  $k_{74} = 30 \pm 5 \text{ сек}^{-1}$ ), и реакция (74) является определяющей скоростью окисления при высоких  $[\text{Cu}^{2+}]$ .

Окисление  $\text{O}_2^{\cdot}$  ионами  $\text{Cu}^{2+}$  протекает также с образованием промежуточного комплекса<sup>149, 151, 152</sup>:



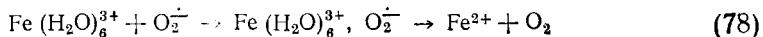
$$k_{75} = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Найдено, что комплекс между  $\text{O}_2^{\cdot}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  существует, и время его жизни меньше, чем комплекса с  $\text{HO}_2^{\cdot}$ <sup>145, 152</sup>. Это вполне закономерно, так как  $\text{O}_2^{\cdot}$  является более сильным восстанавливающим агентом, чем  $\text{HO}_2^{\cdot}$ :  $E_{\text{к}}^0(\text{O}_2|\text{O}_2^{\cdot}) < E_{\text{к}}^0(\text{HO}_2^{\cdot})$ <sup>39</sup> (см. стр. 55). Ионы  $\text{Cu}^+$  восстанавливают  $\text{HO}_2^{\cdot}$  и  $\text{O}_2^{\cdot}$ <sup>152</sup>:



$$k_{76} > 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, k_{77} \sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

В отличие от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , ионы  $\text{Fe}^{3+}$  окисляют  $\text{O}_2^{\cdot}$  по внешнесферному механизму:



$$k_{78} = (8 \pm 2) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

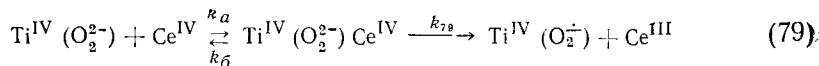
Ионы  $\text{Ti}^{IV}$  и  $\text{V}^{\text{v}}$  образуют довольно устойчивые комплексы с  $\text{O}_2^{\cdot}$ <sup>149</sup>. Анализ результатов исследования этих комплексов методом ЭПР и описание структуры комплексов при помощи метода МО показывают, что основное состояние молекулярного кислорода в координационной сфере ионов этих металлов должно быть синглетным<sup>149</sup>. Этот вывод позволяет объяснить относительную устойчивость радикальных комплексов по отношению к внутрисферному переносу электрона. Верхние молекулярные орбиты  $\text{O}_2^{\cdot}$  обозначены  $\pi^*$  (ВЗМО) и  $\pi^*$ . Наиболее энергетически выгодный прямой перенос электрона  $\pi^* \rightarrow t_{2g}$  с образованием синглетного кислорода в координационной сфере запрещен по симметрии. Перенос электрона с  $\pi^*$ -орбитали на  $t_{2g}$ -орбиталь требует большой энергии активации, так как в результате образуется кислород в возбужденном триплетном состоянии<sup>149</sup>.

Быстрое протекание реакции внутрисферного переноса электрона в комплексе  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}_2^{\cdot}$  обусловлено, по-видимому,  $\sigma$ -координацией кислорода<sup>149</sup>.

В работах<sup>147</sup> методом ЭПР подробно исследована кинетика и механизм образования и гибели радикальных комплексов в системе  $\text{Ti}^{IV}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{Ce}^{IV}$ . Накопление радикальных комплексов  $\text{Ti}^{IV}\text{O}_2^{\cdot}$  в этой системе

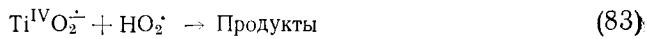
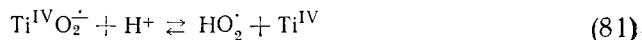
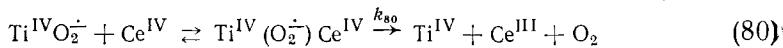
\* По данным работы<sup>152</sup>,  $k_{75} = 8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

протекает по реакциям:



$$k_a = 5 \cdot 10^4 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad k_6 = 130 \text{ сек}^{-1}, \quad k_{79} = 75 \text{ сек}^{-1}.$$

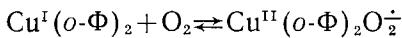
Гибель комплексов  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2^{\cdot-}$  происходит по реакциям:



$$k_{80} = 7 \text{ сек}^{-1}, \quad k_{81} = 2 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad k_{82} \leq 500 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

$$k_{83} > 2,8 \cdot 10^5 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad k_{-81} > 2,8 \cdot 10^3 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Обратимое образование комплексов  $\text{O}_2^{\cdot-}$  с  $\text{Cu}^{\text{II}}$  наблюдалось также в органической среде<sup>153</sup>. При окислении метанола в щелочной среде и кумола было обнаружено, что каталитическое действие комплексов меди с *o*-фенантролином (*o*-Ф) вызвано образованием в системе комплексов  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{o-Ф})_2$ , которые координируют кислород, образуя комплексы  $\text{Cu}^{\text{II}}$ :



\* \* \*

Таким образом, многие реакции с участием свободных радикалов протекают путем одноэлектронного переноса.

В настоящее время накоплен достаточно большой экспериментальный материал по окислительно-восстановительным реакциям радикалов, что позволяет установить некоторые структурно-кинетические закономерности. Большое значение имеют кинетические данные для проверки теории переноса электрона и ее дальнейшего развития.

Подавляющее большинство свободных радикалов в жидких растворах является короткоживущими, и поэтому для получения достоверной информации о реакциях с их участием потребовалось применение струевых или импульсных методик. Использование метода импульсного радиолиза оказалось весьма перспективным для измерения или оценки одноэлектронных потенциалов свободных радикалов. Знание одноэлектронных потенциалов радикалов позволяет в большинстве случаев правильно предсказывать направление и скорость окислительно-восстановительной реакции.

Исследование реакций переноса одного электрона с участием цитохромов, кислорода, хинонов, флавинов, пиридиновых оснований представляет интерес для выяснения детального механизма транспорта электрона в биологических системах.

Соединения переходных металлов широко используются как катализаторы в радикальных реакциях. Важную роль в процессе радикальной полимеризации и стабилизации полимеров играют реакции макро-радикалов с соединениями переходных металлов. Различные комплексы или соли металлов могут оказывать существенное влияние на кинетику и механизм радикальных реакций окисления и восстановления органических соединений.

Исследование влияния магнитного поля на кинетику окислительно-восстановительных реакций радикалов с соединениями переходных металлов, имеющих различную электронную конфигурацию, может послужить дальнейшему развитию теории магнитных эффектов в радикальных реакциях.

Изучение координационных соединений с радикальными лигандами представляется новым направлением в химии комплексных соединений. Радикал при образовании комплекса с соединением переходного металла изменяет свою реакционную способность; в большинстве случаев короткоживущие радикалы при образовании комплекса становятся более устойчивыми.

Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов могут иметь разнообразные практические применения. В реакции переноса электрона между некоторыми стабильными свободными радикалами возникает э. д. с. Одноэлектронное окисление  $\text{CO}_3^{\pm}$  лежит в основе производства кислорода под воздействием видимого света на систему дурохинон+карбонат-анион и, таким образом, представляет собой ценный путь утилизации солнечной энергии.

Авторы выражают глубокую благодарность академику Н. М. Эмануэлю за помощь в работе и ценное обсуждение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 37, 2167 (1968).
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
3. N. M. Emanuel, Present State of the Theory of Chain Reactions in the Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbons, in Proc. VII World Petroleum Congress (1967), London, 1968.
4. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, 16, 366 (1976).
5. Т. В. Сирота, И. В. Худяков, В. А. Кузьмин, Н. М. Эмануэль, Тезисы IV Всесоюзной конф. по катализитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1974, стр. 694.
6. V. V. Ershov, A. A. Volod'kin, Proc. 1 Conf. on Degradation and Stabilization of Polymers, Moscow, 1975, p. 154.
7. Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Г. И. Лихтенштейн, ДАН СССР, 221, 1374 (1975).
8. W. A. Waters, J. Chem. Soc. B, 1971, 2026.
9. P. Abley, J. Halpern, Chem. Commun., 1971, 1238.
10. N. Sutin, Chem. in Britain, 8, 148 (1972).
11. J. S. Littler, in Free Radical Reactions, Ed. W. A. Waters, University Park Press, Butterworths, 1973, p. 237.
12. J. S. Littler, Chem. Soc. Special Publication, 24, 383 (1970).
13. A. T. Thornton, G. S. Laurence, Dalton Trans., 1973, 804.
14. N. Sutin, Ann. Rev. Phys. Chem., 17, 119 (1966).
15. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки. Физическая химия. Кинетика, т. 2, Изд. ВИНИТИ, М., 1973.
16. R. P. Schmidt, Faraday Trans. II, 1976, 1125, 1144.
17. R. A. Markus, J. Chem. Phys., 24, 966 (1956).
18. R. A. Markus, Там же, 26, 867 (1957).
19. R. A. Markus, Там же, 43, 674 (1965).
20. R. A. Markus, Discuss. Faraday Soc., 29, 853 (1963).
21. R. A. Markus, Ann. Rev. Phys. Chem., 15, 155 (1966).
22. D. Meisel, Chem. Phys. Letters, 34, 263 (1975).
23. C. L. Greenstock, J. Dunlop, J. Am. Chem. Soc., 95, 6917 (1973).
24. G. E. Adams, R. L. Willson, Faraday Trans. I, 1973, 719.
25. K. D. Asmus, A. Wigger, A. Henglein, Ber. Bunsenges. physik. Chem., 70, 862 (1966).
26. K. D. Asmus, A. Henglein, G. Beck, Там же, 70, 459 (1966).
27. K. Eiben, R. W. Fessenden, J. Phys. Chem., 72, 3387 (1968).
28. K. Eiben, R. W. Fessenden, Там же, 75, 1186 (1971).
29. M. McMillan, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. B, 1968, 590.
30. D. S. Edge, R. O. C. Norman, Там же, 1970, 1083.
31. B. C. Gilbert, J. F. Larkin, R. O. C. Norman, Perkin Trans. II, 1972, 1272.
32. W. E. Griffits, G. F. Longster, J. Myatt, P. F. Todd, J. Chem. Soc. B, 1967, 533.

33. A. Rembaum, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4468 (1955).
34. F. J. Lopez Aparicio, W. A. Waters, *J. Chem. Soc. B*, **1952**, 4666.
35. W. J. Heilman, A. Rembaum, M. Szwarc, *Там же*, **1957**, 1127.
36. P. Neta, M. G. Simic, M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2018 (1976).
37. J. Lillie, G. Beck, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **75**, 458 (1971).
38. M. Z. Hoffman, M. Simic, *Inorg. Chem.*, **12**, 2471 (1973).
39. R. S. Rao, E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, **79**, 397 (1975).
40. E. J. Land, A. J. Swallow, *J. Biol. Chem.*, **245**, 1890 (1970).
41. R. S. Rao, E. Hayon, *Biochim. Biophys. acta*, **292**, 516 (1973).
42. V. A. Kuzmin, I. V. Khudjakov, P. P. Levin, A. S. Tatikolov, N. M. Emanuel, *Proc. II Conf. on Degradation and Stabilization of Polymers*, Arnhem, 1976, p. 123.
43. В. А. Хижный, В. А. Самарский, В. Д. Походенко, *Ж. общ. химии*, **46**, 1853 (1976).
44. В. Д. Походенко, В. А. Хижный, В. А. Самарский, *Теор. эксп. химия*, **11**, 239 (1975).
45. В. А. Хижный, В. А. Самарский, В. Д. Походенко, *Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов*. Тезисы докладов I Всесоюзного симпозиума, «Наукова Думка», Киев, 1976, стр. 53.
46. В. А. Самарский, В. А. Хижный, *Там же*, стр. 55.
47. И. Б. Афанасьев, С. В. Пригода, Г. И. Самохвалов, *Кинетика и катализ*, **15**, 922 (1974).
48. G. Russel, см. <sup>45</sup>, стр. 53.
49. Y. Shimozato, K. Shimada, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5831 (1975).
50. K. Shimada, M. Szwarc, *Там же*, **97**, 3313, 3321 (1975).
51. B. A. Kowert, L. Marcoux, A. J. Bard, *Там же*, **94**, 5538 (1972).
52. T. J. Katz, *Там же*, **82**, 3785 (1960).
53. R. O. C. Norman, P. R. West, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 389.
54. A. L. J. Beckwith, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 400.
55. O. I. Micic, B. Cersek, *J. Phys. Chem.*, **78**, 285 (1974).
56. G. E. Adams, B. D. Michael, R. L. Willson, *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 298 (1968).
57. Г. В. Фомин, А. В. Косяк, *ДАН СССР*, **228**, 145 (1976).
58. D. J. Mackinnon, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 323.
59. L. Eberson, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2004 (1963).
60. Л. А. Миркин, *Успехи химии*, **44**, 2088 (1975).
61. P. S. Rao, E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2753 (1973).
62. P. S. Rao, E. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1287 (1974).
63. P. S. Rao, E. Hayon, *Там же*, **96**, 1295 (1974).
64. P. S. Rao, E. Hayon, *Там же*, **97**, 2986 (1975).
65. P. S. Rao, E. Hayon, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **51**, 468 (1973).
66. И. В. Худяков, В. А. Кузьмин, *Успехи химии*, **44**, 1748 (1975).
67. О. М. Полумбрек, Н. Г. Васильевич, В. А. Кузнецов, *Реакц. спос. орг. соед.*, **10**, 981 (1973).
68. С. Г. Кукес, Н. Н. Бубнов, А. И. Прокофьев, С. П. Соловьевников, Г. А. Никифоров, В. В. Ериков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1973**, 2375.
69. O. I. Micic, M. T. Nenadovic, *J. Phys. Chem.*, **80**, 940 (1976).
70. K. M. Bansal, A. Heglein, R. M. Sellers, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **78**, 569 (1974).
71. J. Lillie, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1487 (1972).
72. R. Wardman, E. D. Clarke, *Faraday Trans. I*, **1976**, 1377.
73. В. Д. Походенко, В. А. Хижный, В. Г. Кошечко, В. А. Самарский, *Теор. эксп. химия*, **11**, 579 (1975).
74. В. Д. Походенко, В. Г. Кошечко, В. И. Барчук, *Там же*, **12**, 276 (1976).
75. В. Г. Кошечко, В. Ю. Артаманюк, см. <sup>45</sup>, стр. 34.
76. R. L. Willson, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3008 (1971).
77. В. А. Кузьмин, А. К. Чубисов, *ДАН СССР*, **212**, 1146 (1973).
78. M. J. Gibian, R. C. Corley, *Chem. Rev.*, **73**, 441 (1973).
79. P. D. Wildes, N. N. Lichten, M. Z. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2288 (1975).
80. И. В. Худяков, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1975.
81. G. Sosnovsky, D. J. Rowlinson, in *Advances in Free-Radical Chemistry*, Ed. G. Williams, v. 4, Logos Press, London, 1972, p. 203.
82. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, *Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов*, «Наука», М., 1972.
83. Е. Т. Денисов, *Успехи химии*, **40**, 24 (1971).
84. В. Д. Сень, В. А. Голубев, И. В. Кулых, Э. Г. Розанцев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1976**, 1745.
85. V. D. Pokhodenko, V. A. Bidzilya, V. A. Khizhny, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 6285.
86. В. А. Кузьмин, И. В. Худяков, А. В. Попков, Л. Л. Короли, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1975**, 1223.
87. N. L. Holy, *Chem. Rev.*, **74**, 243 (1974).
88. В. Д. Походенко, В. А. Хижный, В. Г. Кошечко, *Теор. эксп. химия*, **10**, 112 (1974).
89. В. Г. Кошечко, В. А. Хижный, В. Д. Походенко, *Ж. орг. химии*, **12**, 108 (1976).

90. *B. M. Hoffman, T. B. Eames*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5168 (1969).
91. *Г. А. Абакумов, В. Д. Тихонов, Г. А. Разуваев*, *ДАН СССР*, **187**, 571 (1969).
92. *К. Д. Неницеску*, *Органическая химия*, ИЛ, М., 1963, стр. 377.
93. *C. Walling*, *Accounts Chem. Res.*, **8**, 125 (1975).
94. *A. MacLachlan*, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4132 (1967).
95. *W. T. Dixon, R. O. C. Norman*, *Nature (London)*, **196**, 891 (1962).
96. *C. Walling, G. M. El-Taliawi, R. A. Johnson*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 133 (1974).
97. *D. Behar, A. Samuni, R. W. Fessenden*, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2055 (1973).
98. *R. K. Bronszkiewich*, *Intern. J. Radiat. Phys. Chem.*, **4**, 117 (1972).
99. *C. Walling, S. Kato*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4275 (1971).
100. *C. Walling, G. M. El-Taliawi*, *Там же*, **95**, 844 (1973).
101. *J. K. Kochi*, in *Free Radicals*, ed. *J. K. Kochi*, v. 1, Wiley, N. Y., 1973, p. 591.
102. *J. K. Kochi, A. Bemis, C. L. Jenkins*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4616 (1968).
103. *В. Д. Походенко, В. А. Бидзия, В. А. Хижный*, *ДАН СССР*, **185**, 644 (1969).
104. *И. В. Худяков, А. М. Маттуучи, В. А. Кузьмин, Н. М. Эмануэль*, *Там же*, **215**, 388 (1974).
105. *В. А. Кузьмин, Р. М. Давыдов, И. В. Худяков, С. Ф. Бурлацкий*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1975, 955.
106. *J. D. Ellis, M. Green, A. G. Sykes, G. V. Buxton, R. M. Sellers*, *Dalton Trans.*, **1973**, 1724.
107. *G. Czapski, A. Samuni, D. Meisel*, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3271 (1971).
108. *A. T. Thranton, C. G. Laurence*, *Dalton Trans.*, **1973**, 1632.
109. *G. S. Laurence, A. T. Thranton*, *Там же*, **1973**, 1637.
110. *G. G. Jayson, B. J. Parsons, A. J. Swallow*, *Faraday Trans. I*, **1972**, 2053.
111. *J. Cohen, D. Meyerstein*, *Dalton Trans.*, **1975**, 2477.
112. *M. Z. Hoffman, M. Simic*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1757 (1972).
113. *E. J. Land, A. J. Swallow*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **79**, 436 (1975).
114. *M. Kelm, J. Lillie, A. Henglein, E. Janata*, *J. Phys. Chem.*, **76**, 882 (1974).
115. *A. Shafferman, G. Stein*, *Science*, **183**, 428 (1974).
116. *E. J. Land, A. J. Swallow*, *Arch. Biochem. Biophys.*, **145**, 365 (1971).
117. *E. Steckman, T. Kuwana*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **78**, 253 (1974).
118. *P. Clopath, A. v. Zelewsky*, *Chem. Commun.*, **1971**, 47.
119. *B. E. Wagner, J. H. Helbert, R. D. Bates, E. H. Poindexter*, *Там же*, **1973**, 748.
120. *J. Selbin, J. Sherrill*, *Там же*, **1973**, 120.
121. *Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, Е. С. Клинов*, *ДАН СССР*, **201**, 624 (1971).
122. *Г. А. Абакумов, В. А. Мураев, Г. А. Разуваев*, *Там же*, **215**, 1113 (1974).
123. *В. А. Мураев, Г. А. Абакумов, Г. А. Разуваев*, *Там же*, **217**, 1083 (1974).
124. *Г. А. Абакумов, В. А. Мураев*, *Там же*, **217**, 1313 (1974).
125. *D. R. Eaton*, *Inorg. Chem.*, **3**, 1268 (1964).
126. *H. J. M. Bartelink, H. K. Ostendorf, B. C. Roest, H. A. J. Schepers*, *Chem. Commun.*, **1971**, 878.
127. *D. R. Gee, J. K. S. Wan*, *Can. J. Chem.*, **49**, 160 (1971).
128. *С. Г. Кукес, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, Е. Д. Корниец, Д. Н. Крацов, М. И. Кабачник*, *ДАН СССР*, **229**, 877 (1976).
129. *G. Levin, S. Claesson, M. Szwarc*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8672 (1972).
130. *C. J. Michejda, D. H. Campbell*, *Там же*, **96**, 929 (1974).
131. *В. Н. Ветчинкина, Э. К. Майзус, И. П. Скибиди, Н. М. Эмануэль*, *ДАН СССР*, **177**, 625 (1967).
132. *Г. А. Ковтун, Г. Л. Лукоянова, А. С. Беренблум, И. И. Моисеев*, *Там же*, **231**, 144 (1967).
133. *J. K. Kochi, F. F. Rust*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2017 (1961).
134. *M. Z. Hoffman, M. Simic*, *Там же*, **92**, 5533 (1970).
135. *J. K. Kochi, D. D. Davis*, *Там же*, **86**, 5264 (1964).
136. *A. Tkač, K. Vesely, L. Omelka*, *J. Phys. Chem.*, **75**, 2575, 2580 (1971).
137. *M. Bonifačić, K.-D. Asmus*, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2426 (1976).
138. *R. W. Brandon, C. S. Elliot*, *Tetrahedron Letters*, **44**, 4375 (1967).
139. *K. U. Ingold*, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1385 (1972).
140. *V. A. Kuzmin, I. V. Khudjakov*, *Proc. I. Conf. on Degradation and Stabilization of Polymers*, Moscow, 1975, p. 140.
141. *И. В. Худяков, А. С. Татиков*, *В. А. Кузьмин*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1977**, 775.
142. *A. Samuni, G. Czapski*, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4592 (1970).
143. *A. Samuni, D. Meisel, G. Czapski*, *Dalton Trans.*, **1972**, 1273.
144. *Yu. N. Kozlov, A. D. Nadezhdin, A. P. Pourmal*, *Intern. J. Chem. Kinetics*, **6**, 383 (1974).
145. *D. Meisel, H. Levanon, G. Czapski*, *J. Phys. Chem.*, **78**, 779 (1974).
146. *A. Samuni*, *Там же*, **76**, 2207 (1972).
147. *В. Ф. Шубалов, В. К. Федоров, В. М. Бердников, А. П. Моравский*, *Кинетика и катализ*, **15**, 898, 904 (1974).

148. *P. Neta, R. W. Fessenden*, *J. Phys. Chem.*, **78**, 523 (1974).
149. *В. М. Бердников, П. В. Счастнев*, Кинетика и катализ, **16**, 83 (1975).
150. *В. М. Бердников, О. С. Журавлева*, *Ж. физ. химии*, **46**, 2658 (1972).
151. *Ю. Н. Козлов, В. М. Бердников*, Там же, **47**, 598 (1973).
152. *J. Rabani, D. Klug-Roth, J. Lilie*, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1169 (1973).
153. *О. Н. Эмануэль, А. М. Сахаров, И. П. Скибидя*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1975**, 2692.
154. *K. M. Bansal, A. Henglein*, *J. Phys. Chem.*, **78**, 160 (1974).
155. *S. Nigam, K.-D. Asmus, R. L. Willson*, *Faraday Trans. I*, **1976**, 2324.
156. *G. V. Buxton, I. Janovsky*, Там же, **1976**, 1884.
157. *D. Meisel, R. W. Fessenden*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7505 (1976).
158. *M. Grätzel, A. Henglein, R. Scheerer, P. Toffel*, *Angew. Chem.*, **88**, 690 (1976).
159. *K. M. Bansal, R. W. Fessenden*, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1743 (1976).
160. *R. F. Anderson*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **80**, 969 (1976).
161. *M. Breitenkamp, A. Henglein, J. Lilie*, Там же, **80**, 973 (1976).
162. *R. Scheerer, M. Grätzel*, Там же, **80**, 979 (1976).
163. *G. E. Adams, P. Wardman, M. L. Posner*, *Faraday Trans. I*, **1976**, 2231.
164. *D. Meisel, G. Crapski*, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1503 (1975).
165. *D. Meisel, P. Neta*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5198 (1975).
166. *D. Meisel, P. Neta*, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2459 (1975).
167. *А. К. Чубисов, В. А. Кузьмин, А. П. Виноградов*, ДАН СССР, **187**, 142 (1969).
168. *J. K. Kochi*, *Accounts Chem. Res.*, **7**, 351 (1974).
169. *В. М. Бердников*, *Ж. физ. химии*, **47**, 2753 (1973).
170. *В. М. Бердников*, Там же, **49**, 2988 (1975).
171. *A. J. Frank, M. Grätzel, A. Henglein, E. Janata*, *Intern. J. Chem. Kinetics*, **8**, 817 (1976).

Институт химической физики  
АН СССР, Москва