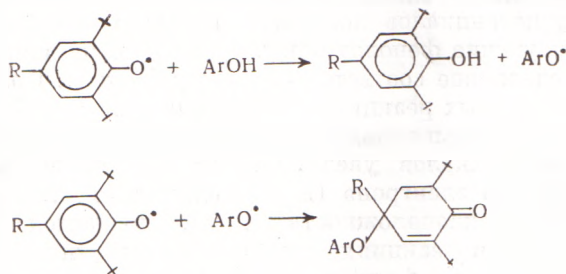


Н. Н. БУБНОВ, С. Г. КУКЕС, А. И. ПРОКОФЬЕВ,  
С. П. СОЛОДОВНИКОВ, академик М. И. КАБАЧНИК

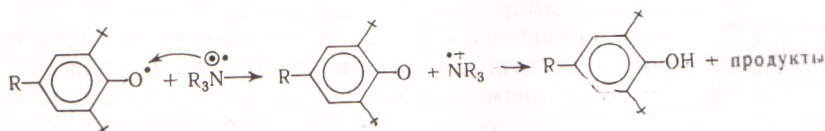
# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ

Развивающаяся в последнее время концепция одноэлектронного переноса в реакциях различного типа приводит к постулированию промежуточного образования радикальных частиц. Возникшие в результате переноса электрона свободные радикалы могут принимать участие в дальнейших конкурирующих процессах, приводящих к образованию разнообразных продуктов. К таким процессам относятся прежде всего типичные для радикалов реакции отрыва (замещения) и димеризации. Поскольку известно также, что некоторые радикалы могут сами выступать в качестве акцепторов электрона <sup>(1)</sup>, то для полноты картины указанные процессы следует дополнить реакцией одноэлектронного восстановления радикалов донорными реагентами. Можно полагать, что скорость реакций первых двух типов определяется главным образом плотностью неспаренного электрона в реакционном центре <sup>(2, 3)</sup>, тогда, как для реакций одноэлектронного восстановления определяющая роль принадлежит, по-видимому, акцепторным свойствам радикала.

В связи с этим представляется интересным сопоставить реакционную способность радикалов в реакциях различного типа. Для решения этой задачи мы выбрали пространственно-затрудненные ароксильные радикалы, отличающиеся как распределением плотности неспаренного электрона по системе сопряженных связей, так и своими акцепторными свойствами. Стабильность выбранных радикалов в условиях эксперимента позволила успешно использовать метод э.п.р. в кинетических исследованиях. Были сопоставлены реакции ароксильных радикалов с фенолом, 4-хлор-2,6-дитрет.-бутилфенолом <sup>(4)</sup> и ди-трет.-бутил-перекисью (ДТБП) <sup>(3, 5)</sup> (радикальное замещение), а также их взаимодействие с аминами <sup>(6)</sup> и спиртами (перенос электрона). В соответствии с данными <sup>(7-10)</sup> схему реакции радикалов с фенолами можно представить в виде:

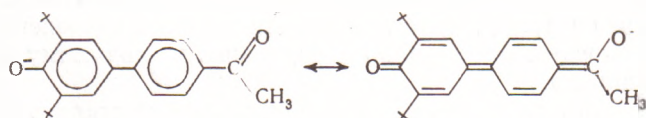


где  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . В случае аминов, в соответствии с данными <sup>(11, 12)</sup>, стехиометрическое соотношение реагентов равно единице:



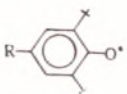
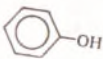
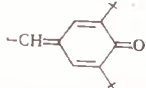
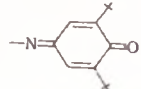
В табл. 1 представлены константы скорости указанных реакций ( $0^\circ\text{C}$ ), их энергии активации, плотности неспаренного электрона ( $p_e$ ), вычисленные простым методом молекулярных орбиталей ( $\alpha_0 = \alpha + \beta$ ;  $\beta_{\text{CO}} = 1,5\beta$ ) для реакционных центров в радикалах ( $p_o$  и  $p_c$  на атоме кислорода и в  $n$ -положении к ароксилу соответственно). Кроме того, даны потенциалы полярографического восстановления этих радикалов (<sup>13</sup>). Как видно из данных табл. 1, в реакции ароксидов с фенолами и ДТБП с уменьшением  $p_e$  в реакционном центре уменьшается константа скорости и растет энергия активации (радикалы I — IV).

Рассмотрим теперь реакционную способность ароксидов в реакции с нуклеофильными агентами (алкоголятами, аминами), которые можно считать типичными донорами электронов. Ранее было высказано предположение, что взаимодействие радикалов I, IV с аминами протекает через стадию одноэлектронного переноса (<sup>11, 12</sup>) с амина на радикал с образованием в конечном счете соответствующего фенола. Действительно, как видно из результатов настоящей работы, наблюдается определенное соответствие между потенциалами восстановления ароксидов и кинетических параметров в реакциях с триэтиламино и алкохолятами. С понижением потенциала восстановления радикала уменьшается энергия активации рассматриваемых реакций. Аномально низкая энергия активации радикала V с этилатом калия в спирте может быть связана с амбидентным характером образующегося фенолят-иона в спиртовых растворах, в результате чего происходит перенос реакционного центра на карбонильную группу заместителя (<sup>14</sup>):




Введение электроноакцепторных заместителей практически не сказывается на распределении плотности неспаренного электрона (<sup>5</sup>) и слабо сказывается на энергии активации радикального замещения, в то время как в реакции переноса электрона изменение энергии активации достигает 60% (ср. II и V). Этот факт еще раз свидетельствует о том, что в реакциях радикального замещения определяющая роль принадлежит п.н.э., а в реакциях отрыва электрона — потенциалу восстановления.

Сопоставляя активность радикалов I—IV в различных реакциях, необходимо учесть, что увеличение системы сопряжения в радикале приводит не только к делокализации неспаренного электрона и уменьшению плотности неспаренного электрона в возможном реакционном центре, но и к уменьшению потенциалов полярографического восстановления радикалов в соответствующие фенолят-ионы. Как видно из данных табл. 1, наблюдается определенное соответствие между  $E_{1/2}$  и  $p_e$ . Сравнивая энергии активации исследуемых реакций в ряду радикалов I—IV с  $p_e$ , можно сделать вывод, что с уменьшением плотности неспаренного электрона в реакционном центре радикалов увеличивается их реакционная способность в реакциях переноса электрона (взаимодействие с алкохолятами и триэтиламино). В противоположность этому уменьшается реакционная способность ароксидов в реакциях гомолитического типа (взаимодействие с ДТБП и с фенолами). Антибатный характер указанных зависимостей позволяет сформулировать определенный подход к выяснению механизма взаимодействия радикалов с различными реагентами (возможность оценки лимитирующей стадии суммарного процесса). С этой точки зрения характерно отсутствие четкой зависимости энергии активации от плотности неспаренного электрона и потенциала восстановления реакции рассматриваемых ароксидов с диэтиламино. Это, по-видимому, связано с тем, что диэтиламин может выступать одновременно как донор водорода и электрона.

 (I—VI), где R:	$p_c$	$p_o$	$E_{1/2}$	+—OO—+			
				$E \pm 0,5$	$k \cdot 10^3$	$E \pm 0,5$	$k \cdot 10^3$
$-C(CH_3)_3$	0,23	0,30	—0,38	9,9	21,0	12,4	6,0
$-C_6H_5$	0,20	0,25	—0,37	11,0	7,0	14,0	2,8
	0,11	0,15	0,09	14,9	0,2	18,3	$2 \cdot 10^{-3}$
	0,11	0,15	0,07	15,9	0,02	25,0	$1 \cdot 10^{-4}$
$-n = CH_3COOC_6H_4$			—0,29	10,2	22,0	12,2	7,0
$-n = CH_3OC_6H_4$			—0,45	11,9	3,5	15,0	1,0

\*  $k$  выражено в л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>.

Таблица 1

		HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OK		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK	
$E \pm 0,3$	$k$	$E \pm 0,5$	$k \cdot 10^4$	$E \pm 0,5$	$k \cdot 10^5$	$E \pm 1,0$	$k \cdot 10^3$	$E \pm 1,0$	$k \cdot 10^2$
6,8	1,1	11,4	5,0	12,8	16	24,0	$5 \cdot 10^{-4}$	30,2	$1 \cdot 10^{-5}$
7,7	0,6	9,9	6,0	10,1	13	17,4	2,4	18,9	$1,5 \cdot 10^{-3}$
9,7	$5 \cdot 10^{-2}$					9,7	5,0	11,9	1,2
10,6	0,3	11,1	0,2	8,2	4,5	7,3	80,0	11,2	2,4
6,7	1,0	10,3	19,6	8,8	36	11,3	30	7,9	2,6
8,0	0,3	12,0	1,8	12,3	3,5	28,4	$1 \cdot 10^{-2}$	32,8	$3,5 \cdot 10^{-6}$

Малая активность радикала IV в реакции отрыва водорода «компенсируется» донорными свойствами диэтиламина.

Наличие соответствия  $p_e$  с активностью радикалов в реакциях переноса электрона позволяет использовать этот параметр в качестве меры реакционной способности радикалов в этих реакциях. Такой подход может быть оправдан, так как величина  $p_e$  связана с традиционными квантовыми индексами реакционной способности, характерными для частиц, обладающих  $\pi$ -системой (энергии сопряжения, локализации, стабилизации, величины энергетических уровней и т. д.), которые в свою очередь соответствуют различным физико-химическим параметрам, в том числе и потенциалам полярографического восстановления  $E_{1/2}$  (<sup>15</sup>). С этой точки зрения, необходимо отметить изменение реакционной способности радикалов V, VI по сравнению с II в реакциях с ДТБП и фенолами. Распределение неспаренного электрона в этих радикалах практически одинаково, а энергии активации указанных реакций заметно уменьшаются с введением акцепторного заместителя в фенильном кольце (<sup>5</sup>). Такое отклонение от «идеальной» реакционной способности связано, по-видимому, с увеличением полярного вклада в переходное состояние рассматриваемых реакций (<sup>16</sup>).

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
5 IX 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Д. Походенко, В. А. Бидзиля, В. А. Хижный, ДАН, **185**, 644 (1969).  
<sup>2</sup> С. П. Солодовников, А. И. Прокофьев, Теоретич. и эксп. хим., **4**, 120 (1968).  
<sup>3</sup> С. П. Солодовников, А. И. Прокофьев, ДАН, **180**, 158 (1968). <sup>4</sup> С. Г. Рукес, Н. Н. Бубнов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1973**, 684. <sup>5</sup> А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 558. <sup>6</sup> С. Г. Рукес, Н. Н. Бубнов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1973**, 686. <sup>7</sup> А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова и др., ЖФХ, **37**, 221 (1963). <sup>8</sup> М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова и др., ДАН, **144**, 221 (1962). <sup>9</sup> M. Da Rooge, L. Mahoney, J. Org. Chem., **31**, 1 (1967). <sup>10</sup> L. Mahoney, M. Da Rooge, J. Am. Chem. Soc., **92**, 890 (1970).  
<sup>11</sup> В. Д. Походенко, Н. Н. Калибачук, Теоретич. и эксп. хим., **6**, 124 (1970).  
<sup>12</sup> W. D. Pokhodenko, N. N. Kalibabtschuk, W. A. Khizny, Lieb. Ann. Chem., **743**, 192 (1971). <sup>13</sup> Н. Т. Иоффе, А. И. Прокофьев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 2844. <sup>14</sup> В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин, Пространственно-затрудненные фенолы, М., 1972. <sup>15</sup> Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, М., 1965. <sup>16</sup> Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.