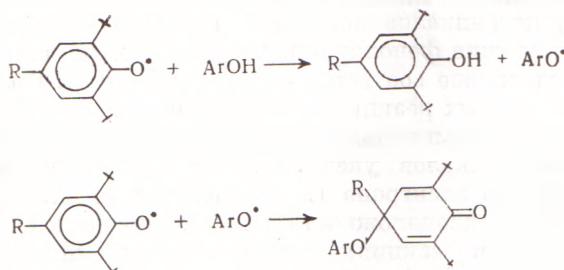


Н. Н. БУБНОВ, С. Г. КУКЕС, А. И. ПРОКОФЬЕВ,
С. П. СОЛОДОВНИКОВ, академик М. И. КАБАЧНИК

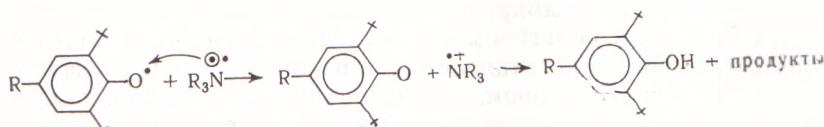
**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
В НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ**

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 (¹), 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 (², ³), 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 (⁴) и ди-трет.-бутил-перекисью (ДТБП) (⁵, ⁶) (радикальное замещение), а также их взаимодействие с аминами (⁷) и алкоголями (перенос электрона). В соответствии с данными (⁷-¹⁰) схему реакции радикалов с фенолами можно представить в виде:

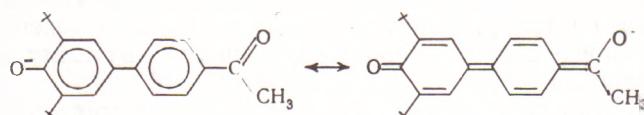


где $-+-C(CH_3)_3$. В случае аминов, в соответствии с данными (¹¹, ¹²), стехиометрическое соотношение реагентов равно единице:



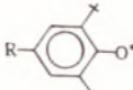
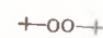
В табл. 1 представлены константы скорости указанных реакций (0° С), их энергии активации, плотности неспаренного электрона (p_e), вычисленные простым методом молекулярных орбиталей ($\alpha_0 = \alpha + \beta$; $\beta_{CO} = 1,5\beta$) для реакционных центров в радикалах (p_o и p_c на атоме кислорода и в n -положении к ароксилу соответственно). Кроме того, даны потенциалы полярографического восстановления этих радикалов (13). Как видно из данных табл. 1, в реакции ароксилов 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 ароксилов 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 (11, 12) с амина на радикал с образованием в конечном счете соответствующего фенола. Действительно, как видно из результатов настоящей работы, наблюдается определенное соответствие между потенциалами восстановления ароксилов и кинетических параметров в реакциях с триэтиламином и алкоголятами. 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 (14):



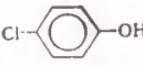
Введение электроноакцепторных заместителей практически не сказывается на распределении плотности неспаренного электрона (5) и слабо сказывается на энергии активации радикального замещения, в то время как в реакции переноса электрона изменение энергии активации достигает 60% (ср. II и V). Этот факт еще 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_{h} 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 алкоголятами и триэтиламином). В противоположность этому уменьшается реакционная способность ароксилов 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 ароксилов с диэтиламином. Это, по-видимому, связано с тем, что диэтиламин может выступать одновременно как донор водорода и электрона.

 (I-VI), где R:	p_C	p_0	$E_{1/2}$			$E \pm 0,5$	$E \pm 0,5$	$k \cdot 10^3$
				$E \pm 0,5$	$k \cdot 10^3$			
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0,23	0,30	-0,38	9,9	21,0	12,4		6,0
$-\text{C}_6\text{H}_5$	0,20	0,25	-0,37	11,0	7,0	14,0		2,8
$-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$	0,11	0,15	0,09	14,9	0,2	18,3		$2 \cdot 10^{-3}$
$-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$	0,11	0,15	0,07	15,9	0,02	25,0		$1 \cdot 10^{-4}$
$-n = \text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4$			-0,29	10,2	22,0	12,2		7,0
$-n = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$			-0,45	11,9	3,5	15,0		1,0

* k выражено в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Таблица 1

		HN(C ₂ H ₅) ₂		N(C ₂ H ₅) ₃		C(CH ₃) ₃ OK		C ₂ H ₅ 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 π -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 $E_{1/2}$ (15). 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 (5). Такое отклонение от «идеальной» реакционной способности связано, по-видимому, с увеличением полярного вклада в переходное состояние рассматриваемых реакций (16).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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