

С.А. Ламоткин, ст. преподаватель; Е.Д. Скаковский, доцент ИФОХ НАНБ

## РАЗЛОЖЕНИЕ ДИАЦИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ В ГАЛОИДСОДЕРЖАЩИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

In clause the experimental data on decomposition diacyl peroxide in halogen containing solvents are submitted. The mechanisms of decomposition, basic chemical reactions, intermediate stages and characteristics of formed radicals are discussed

Диацильные пероксиды (ДП) нашли широкое применение при производстве полимеров и получении полимерных композиционных материалов и олигомеров с концевыми функциональными группами, вулканизирующих агентов, отбеливателей тканей и пищевых продуктов, добавок к дизельному топливу, компонентов для желатинизации лаков и красок, а также добавок для увеличения адгезии различных материалов. Кроме того, они незаменимые реагенты в органическом синтезе. Поэтому очевиден постоянный интерес к изучению стабильных продуктов и механизмов термического и фотохимического разложения этих пероксидов, а также образующихся радикалов. Существует достаточно много монографий и обзоров [1–10] по химии органических пероксидов. Однако они написаны достаточно давно и не рассматривают новые публикации.

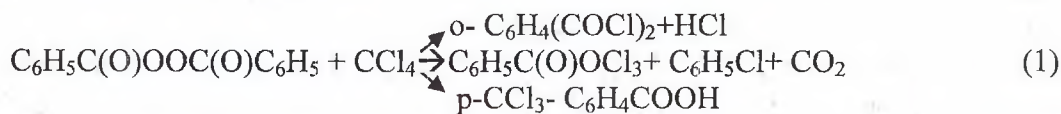
Последнее время интенсивно развивается «спиновая» химия, т. е. химия, которая учитывает спиновые состояния исходных соединений, интермедиатов и конечных продуктов при изучении химических реакций. В этом случае ДП являются удобным объектом для анализа и проверки теоретических посылок этой области знаний, и наоборот, на основе новых методов и эффектов «спиновой» химии удалось детализировать в наносекундном диапазоне времени механизм реакций с участием ДП. В этом плане наиболее яркими и известными являются эффекты химической поляризации ядер (ХПЯ), которые были обнаружены в 1967 году [11, 12] и достаточно подробно описаны в монографиях [13–15]. Кроме того, в [14] проанализированы магнитные и спиновые эффекты (МиСЭ), индуцированные внешним и внутренним магнитными полями, получившими название эффектов первого поколения. Дальнейшие исследования [16] показали, что на химически реагирующие спиновые системы могут оказывать влияние и внешние электромагнитные поля, вызывая проявление целого ряда МиСЭ (эффекты второго поколения). Известно несколько обзоров, в которых описаны эффекты ХПЯ, возникающие при разложении растворов ДП [17–20]. Однако, как и в первом случае, они написаны достаточно давно и вообще не рассматривают проявления других МиСЭ.

Необходимо отметить недавно опубликованный обзор [21], в котором достаточно подробно описаны работы, посвященные изучению термического и фотохимического разложения ДП в углеводородных растворителях и без растворителей.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению механизмов разложения ДП и физико-химических характеристик образующих радикалов в галоидсодержащих алифатических растворителях. Наряду с этим будут проанализированы работы, посвященные исследованию МиСЭ, наблюдающихся в процессе гомолиза ДП. Последних существует достаточно большое количество, поскольку галоидсодержащие растворители, особенно четыреххлористый углерод и хлороформ, удобны для спектрального анализа и наблюдения эффектов ХПЯ. В обзоре будут рассмотрены не только работы, опубликованные после указанных монографий и обзоров, но и пионерские статьи, для того чтобы читатель имел наиболее полное представление по данному вопросу без привлечения дополнительной литературы.

## Термическое разложение

В работе, посвященной синтезу *w*-трихлортолуиловых кислот и опубликованной в 1924 году, были описаны термические реакции пероксида бензоила (ПБ) в четыреххлористом углероде ( $\text{CCl}_4$ ) и хлороформе ( $\text{CHCl}_3$ ) [22]. В продуктах реакции ПБ с  $\text{CCl}_4$  обнаружены диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), фосген ( $\text{COCl}_2$ ), *w*-трихлор-*p*-толуловая кислота (*p*- $\text{CCl}_3$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ) и хлорбензол ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ). В  $\text{CHCl}_3$  вместо  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  присутствовал бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Были предложены следующие реакции:



Рейжнхарт [23], продолжая исследования, начатые в [22], изучал разложение ПБ в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и тетрахлорэтилене ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ), а также каталитическое действие хлористого алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ) в этих системах. Было установлено, что ПБ не взаимодействует с  $\text{CCl}_4$  в присутствии катализатора при комнатной температуре, а с  $\text{CHCl}_3$  реакция начинается сразу при комнатной температуре выше 273 К и протекает по схеме



Повышение температуры до 323 К приводит к ускорению реакции и увеличению количества  $\text{C}_6\text{H}_6$ , что приводит к образованию бензофенона.



Кроме того, бензол может взаимодействовать с ПБ с образованием фенилбензоата ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ ).

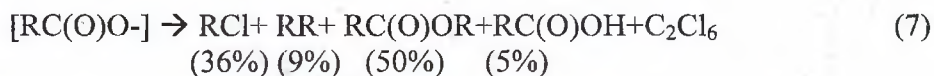
Поскольку во взятом в избытке кипящем  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  автор в качестве продуктов выделил  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и фенилтрихлорэтилен ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{CCl}_2$ ), то он предлагает следующее уравнение реакции термоллиза ( $\text{AlCl}_3$  не ускорял реакцию):



Хараш с сотрудниками [24], анализируя возможность изомеризации алкильных радикалов в растворе, исследовал термоллиз пероксидов бутирила и изобутирила в  $\text{CCl}_4$ . Было обнаружено, что как пропильный, так и изопропильный радикалы, образовавшиеся в процессе разложения, не испытывали изомеризации. Главными продуктами реакции были хлористый пропилен ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ ) и хлористый изопропил (*i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ ) соответственно. Кроме того, был выделен гексахлорэтан ( $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ).

Этими же авторами изучалась относительная реакционная способность свободных радикалов, образующихся при термоллизе пероксидов ацетила, бутирила, изобутирила, бензоила, триметилацетата, фенилацетата и трифенилацетата в  $\text{CCl}_4$  [25]. Поскольку авторы выделили метил-, пропилен-, изопропил- и фенилхлориды, то они сделали вывод, что эти алкильные радикалы более реакционноспособны, чем бензильные, трет-бутильные и трифенилметильные хлориды, которые обнаружить не удалось. Большую реакционную способность радикалов по отношению к  $\text{CCl}_4$  они связали с большей электроотрицательностью групп соответствующих пероксидов. Реакции 1-апокамфильного радикала, полученного при нагревании пероксида

1-апокамфан-1-карбокисильной кислоты в  $CCl_4$ , описаны в работе [26]. Исследования показали, что данный пероксид достаточно устойчив и разлагается с образованием следующих продуктов:



На основании приблизительности равенства выходов сложного эфира и хлорированного соединения предполагается приблизительное равенство энергий активации гомолиза пероксида и обрыва атома хлора от  $CCl_4$ .

В работе [27] изучался вклад индуцированного разложения в общий механизм разложения при термоллизе 0,197М растворов ПБ в 36 различных растворителях. Были выбраны следующие галоидсодержащие алифатические растворители:  $C_2Cl_4$ ,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ , этилийодид ( $C_2H_5I$ ), хлористый метилен ( $CH_2Cl_2$ ), этилхлорид ( $C_2H_5Cl$ ), этилбромид ( $C_2H_5Br$ ) и аллилбромид ( $CH_2=CH-CH_2Br$ ). Установлено, что в указанном ряду возрастает скорость разложения ПБ, а в  $C_2H_5I$  – вклад индуцированного разложения по сравнению с  $CCl_4$ . Образующиеся трихлорметильные радикалы относительно неактивны по отношению к пероксиду.

Изучению разложения пероксида ацетила (ПА) в  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  и смеси растворителей, одним из которых является  $CCl_4$ , посвящена работа [28]. Было установлено, что 0,5 М растворы пероксида в  $CCl_4$  разлагаются по реакции первого порядка с энергией активации 33,4 кКал/моль. Присутствие уксусного ангидрида ускоряет реакцию. Среди продуктов реакции были обнаружены метан ( $CH_4$ ),  $CO_2$ , хлористый метил ( $CH_3Cl$ ), этан ( $C_2H_6$ ), метилацетат ( $CH_3C(O)OCH_3$ ) и  $C_2Cl_6$ . Увеличение концентрации пероксида приводит к увеличению выхода  $CH_4$ , что указывает на его образование в результате отрыва атома водорода метильным радикалом от исходного соединения.

В качестве второго компонента в смеси растворителей использовались бензол ( $C_6H_6$ ), метилбензоат ( $CH_3OC(O)C_6H_5$ ), ацетон ( $CH_3C(O)CH_3$ ), толуол ( $C_6H_5CH_3$ ), октен-1 ( $C_8H_{16}$ ), циклогексан ( $C_6H_{12}$ ),  $CHCl_3$ ,  $CH_3C(O)CH_3$  и н-масляный альдегид. В смеси этих растворителей была оценена относительная активность метильных и ацетоксильных радикалов.

В работе [29] описаны реакции ПБ с 1,2-дихлорэтаном ( $CH_2Cl-CH_2Cl$ ) и 1,1,2,2-тетрахлорэтаном ( $CHCl_2-CHCl_2$ ). Показано, что нагревание пероксида в  $CH_2Cl-CH_2Cl$  приводит к образованию  $C_6H_6$  и  $C_6H_5COOH$ .



Вторичные радикалы димеризуются с образованием 1,2,3,4-тетрахлорбутана, который дает трихлорбутен:



В случае тетрахлорэтана также образуется  $C_6H_6$  и  $C_6H_5COOH$ . Однако октахлорбутан не удалось выделить из-за его лабильности, а главным продуктом был гептахлорбутан, который при нагревании дополнительно терял хлористый водород:

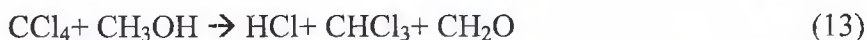


Хараш и Бучи предприняли попытку установить предпочтительное место атаки метильных радикалов на атом водорода и хлора, расположенные в различных положениях органических молекул [30]. Выбранными для исследования компонентами были ПА и н-бутил, втор-гептил, трет-амил, этилен, пропилен, тетраметилен, пентаметилен хлори-

ды. На основании проведенных экспериментов авторы сделали выводы, что для всех изученных соединений один из атомов водорода отрывается предпочтительнее, чем атом хлора. В некоторых случаях хлористый метил ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) не был обнаружен. Главными для атаки являются третичные атомы водорода по сравнению с первичными или вторичными. Для атомов хлора характерна обратная зависимость, которая, однако, проявляется менее четко.

Поскольку ПА широко используется как инициатор полимеризации, было произведено изучение его термоллиза в  $\text{CCl}_4$  [31]. Причем для приготовления растворов использовался выпускаемый промышленностью 25%-ный его раствор в диметилфталате. Сопоставление полученных констант скоростей термоллиза с известными литературными данными [28] показало, что в данной системе дибутилфталат является инертной добавкой, а сами константы зависят от концентрации ПА. Таким образом, разложение ПА в  $\text{CCl}_4$  при высоких концентрациях исходного пероксида частично протекает по индуцированному механизму. В работе показано, что в зависимости от типа радикала, взаимодействующего с пероксидом, наблюдается разный порядок реакций. В случае радикала пероксида имеет место второй порядок реакции, если же этот радикал образовался из растворителя, то порядок реакции – 3/2. По мнению авторов, в их системе предпочтительным является второй вариант.

Разуваев с сотрудниками изучил термическое разложение ПБ в смеси  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  [32]. Было установлено, что пероксид взаимодействует с обоими компонентами смеси, давая  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , формальдегид ( $\text{CH}_2\text{O}$ ),  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ , фталевую кислоту ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ) и  $\text{CO}_2$ . Образование  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$  указывает на то, что ПБ реагирует с  $\text{CCl}_4$ . Выделенные  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  говорят о том, что ПБ реагирует с  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Однако можно утверждать, что ПБ инициирует реакцию между ними, поскольку образуется  $\text{HCl}$  и  $\text{CHCl}_3$ :



В продолжение предыдущей работы был изучен термоллиз ПБ в смеси с  $\text{CCl}_4$  и изопропилового спирта ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) [33,34]. Из реакционной смеси были выделены:  $\text{HCl}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , изопропилбензоат ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Показано, что при нагревании ПБ в смеси  $\text{CCl}_4$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , кроме реакции между  $\text{CCl}_4$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , инициируемой ПБ, идет реакция последнего с обоими компонентами смеси.

Более подробно экспериментальные результаты, полученные в [32–34], обсуждены в [35], где все химические реакции рассмотрены как цепной процесс. Авторы утверждают, что реакция  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , инициированная ПБ, проходит аналогично реакции  $\text{CCl}_4$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , но в первом случае длина цепи значительно меньше.

Багдасарьяном и Милютинской проведены кинетические измерения распада ПБ в различных растворителях при различных концентрациях [36, 37]. Галоидсодержащими в этом наборе были  $\text{CCl}_4$  и хлористый аллил ( $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Установлено, что существует два типа радикалов ПБ. Первый тип связан с мономолекулярным распадом пероксида на бензоилокисильные радикалы, второй – с индуцированным разложением. Повышение концентрации ПБ увеличивает вклад второго типа и приводит к тому, что реакция протекает как цепная с довольно длинными цепями. При распаде ПБ в  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$  любопытным фактом является значительный выход  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , которая, вероятно, образуется в результате реакции



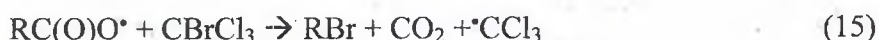
Образовавшийся хлораллильный радикал неактивен по отношению к ПБ.

В работе [38] проведены кинетические измерения термоллиза ПА в 9 растворителях, в том числе и  $\text{CCl}_4$ . Было установлено, что повышение концентрации от 0,05 до 0,5 М приводит к увеличению константы скорости гомолиза на 30%, что указывает на наличие индуцированного разложения ПА. Авторы [38], так же как и авторы [31], утверждают, что за

индуцированное разложение ответственны трихлорметильные радикалы. Сравнение термолиза в газовой фазе и в  $\text{CCl}_4$  показало, что в первом случае он идет быстрее, что можно связать с «клеточным» эффектом, приводящим к образованию исходного ПА.

Изучению термического разложения пероксида 2-феноксibenзоила в различных растворителях посвящена работа [39]. Исследования показали, что в смеси изооктана и  $\text{CCl}_4$  (3:1 по объему) образуется 19% фенилсалицилата, в  $\text{CHCl}_3$  его выход составил 20%, а в  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-CBrCl}_3$  смеси (88:22 по весу) – 21%.

Термическое разложение оптически активного пероксида 2-метил-6-нитро-2'-бифенилкарбоновой кислоты в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CBrCl}_3$  описано в [40]. Исследования показали, что в процессе термолиза наблюдается частичная рацемизация продуктов, что объясняется достаточно легким декарбокислированием образующихся ацилоксильных радикалов. Причем большая величина рацемизации  $\text{CCl}_4$  объясняется меньшей реакционной способностью последнего по сравнению с  $\text{CBrCl}_3$ . Кроме взаимодействия замещенных фенильных радикалов, возможна и прямая реакция:



Анализу влияния давления на распад ПБ в  $\text{CCl}_4$  при 333, 343 и 353 К посвящена работа [41]. Результаты исследования показали, что распад при высоких давлениях имеет такой же механизм, как и при атмосферном давлении и состоит из мономолекулярного разложения на свободные радикалы и индуцированного разложения. Увеличение давления приводит к уменьшению скорости мономолекулярного распада, но повышает скорость индуцированного разложения.

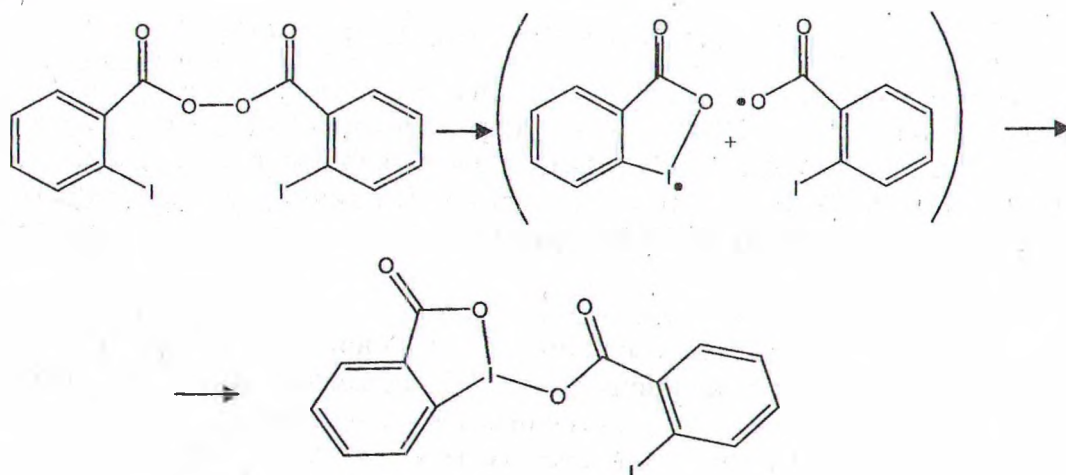


Схема 1

В работе [42] проведен анализ продуктов термического разложения пероксида  $\delta$ -фенилвалерила в  $\text{CCl}_4$ . Авторы определили  $\text{CO}_2$  (84%), фенилвалериановую кислоту (4%), 4-фенил-1-хлорбутан (41%),  $\delta$ -фенилбутил- $\delta$ -фенилвалерат (17,5%), 1,8-дифенилоктан (21,5), 1,1,1,3-тетрахлор-5-фенилпентан (5,5%) (продукт присоединения  $\text{CCl}_4$  к 4-фенил-1-бутену), гексахлорэтан (5,4%) и фосген (1,1%). В продуктах реакции не были обнаружены 1,1,1-фенилбутан и 4-фенил-1-бутен. На основании идентифицированных продуктов предложена схема реакций термолиза, в которой существенную роль играют «клеточные» реакции. Показано, что образующиеся ацилоксильные радикалы достаточно быстро декарбокислируют с образованием аллильных радикалов.

Эти же авторы [43] провели более детальное количественное изучение термолиза данного пероксида при концентрациях, отличающихся более чем в шестьсот раз, и обна-

ружили, что выходы продуктов практически не зависят от концентраций пероксида и температуры разложения. Индуцированное разложение в данном случае еле заметно даже при концентрации пероксида, равной 0,6 М. Более 55% радикалов, образовавшихся при разложении, участвуют в геминальных реакциях.

Термическое разложение пероксида (+) - и ( - )-β-фенилизобутирил в CCl<sub>4</sub> привело к образованию продуктов, аналогичных продуктам, образовавшимся при термолитизе β-фенилвалерил пероксида в CCl<sub>4</sub> [42, 43]. Выделенный 2-хлор-1-фенилпропан был оптически неактивен, а спиртовая часть 1-фенил-2-пропил-β-фенилизобутирата (сложный эфир) только на 75% сохранила свою конфигурацию. Образование оптически неактивного алкилхлорида результат отрыва алкильным радикалом атома хлора от CCl<sub>4</sub>. Частичная рацемизация сложного эфира говорит об очень низкой энергии активации для реализации свободного радикала R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>C<sup>•</sup>.

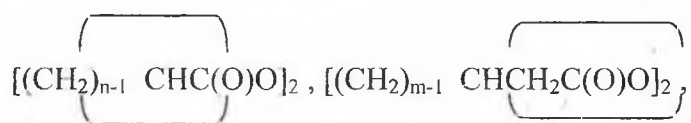
В работе [45] изучено разложение о-йодбензоил пероксида в CHCl<sub>3</sub> и пероксида о-нитробензоила в CH<sub>3</sub>I и смеси CHCl<sub>3</sub>+ I<sub>2</sub>. Обнаружено, что йодзамещенный пероксид при комнатной температуре быстро преобразуется в циклическое соединение с трехвалентным йодом (схема 1).

Пероксид о-нитробензоила в CH<sub>3</sub>I разлагается в 300 раз быстрее, чем в смеси CHCl<sub>3</sub>+ I<sub>2</sub>.

Анализ реакции N,N'-дициклогексилкарбодиимида с ПБ в CCl<sub>4</sub> в CHCl<sub>3</sub> проведен в [46]. В обоих случаях в продуктах реакции обнаружены N-циклогексилбензамид, циклогексилизоцианат и CO<sub>2</sub>. В CCl<sub>4</sub>, кроме того, присутствует C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl.

— Сравнительный анализ поведения растворов ПБ и пероксида S-фенилвалерила в CCl<sub>4</sub> в присутствии «ловушек» ацилоксильных радикалов (I<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) проведен в работе [47]. Показано, что присутствие смеси (I<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) приводит к резкому уменьшению выхода CO<sub>2</sub> при термолитизе ПБ и незначительно влияет на его выход при термолитизе алифатического пероксида. Наблюдающийся эффект объяснен тем, что в присутствии I<sub>2</sub> образуются гипойодиды, которые в случае ароматического пероксида значительно более устойчивы. Кроме того, сделано предположение, что пероксид S-фенилвалерила разрывается преимущественно сразу по нескольким связям с образованием алкильных радикалов. Далее будет показано, что алифатические и ароматические ДП распадаются похожим способом. Однако время жизни образующихся ацилоксильных радикалов отличается на несколько порядков.

Влияние цикла на разложение ДП в CCl<sub>4</sub> было изучено для двух типов пероксидов:



где n=3–7, m=3–6 [48]. Для первого типа пероксидов константы скорости разложения отличались в сто раз. Циклопропильные радикалы, образующиеся из пероксида первого типа с m=3, легче отрывают атом хлора от растворителя, чем изомеризуются в аллильные радикалы. Для этого же пероксида термолитиз в безводном CCl<sub>4</sub> в присутствии I<sub>2</sub> приводит к образованию главным образом йодистого циклопропила, но когда в системе присутствует вода, то образуется до 41% циклопропанкарбоновой кислоты. Пероксиды второго типа с m=4–6 разлагаются приблизительно с одинаковыми скоростями и медленнее, чем пероксиды первого типа с n=5–7. При помощи ИК-спектроскопии анализировался выход хлористых алкилов, CO<sub>2</sub>, сложных эфиров и карбоновых кислот.

Конформационные эффекты при термолитизе ДП в CCl<sub>4</sub> и 1,1,2,2-тетрабромэтано были изучены на примере пероксида цис-4-т-бутилциклогексанкарбоновой кислоты и его транс-изомера [49].

Установлено, что первый разлагается в два раза быстрее. Главными продуктами при их разложении в 1,1,2,2-тетрабромэтано были сложные эфиры (≈90%) цис-4-т-

бутилциклогексил-цис-4-*t*-бутилциклогексанкарбоксилат из цис – пероксида и соответственно транс-транс-эфир из транс-пероксида. Напротив, в продуктах реакций встречались как транс-4-*t*-бутилциклогексил бромид, так и его цис-изомер для обоих пероксидов. Причем трансизомер преобладал в обоих случаях.

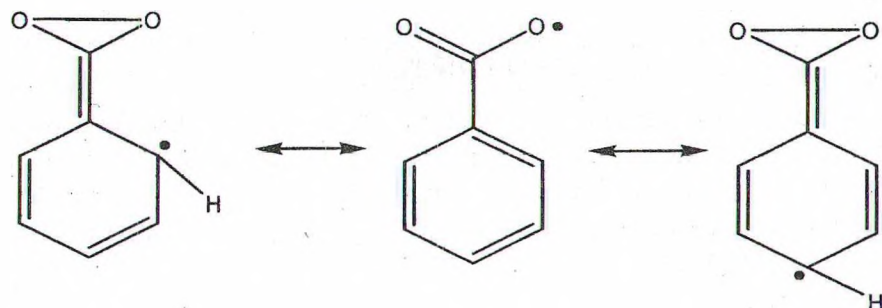


Схема 2

В работе [50] изучены реакции фенильных радикалов, образовавшихся из ПБ с  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CHBr}_3$ . Результаты исследований показали, что в первом случае образовался только  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , во втором –  $\text{C}_6\text{H}_6$ , а в третьем как  $\text{C}_6\text{H}_6$ , так и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ . В  $\text{CCl}_4$  были обнаружены  $\omega$ -трихлортолуиловые кислоты и  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Авторы возразили авторам работы [22] относительно механизма образования  $\omega$ -трихлортолуиловых кислот, представленному ранее. Они считают, что бензилоксильный радикал существует в виде мезомерных форм, которые облегчают образование пара- и орто-изомеров и объясняют отсутствие мета-изомера (схема 2). В подтверждение своего предположения они приводят данные о том, что добавление  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O})\text{OH}$  в реакционную смесь не увеличивает выход  $\omega$ -трихлортолуиловых кислот, что указывает на отсутствие прямой атаки трихлорметильного радикала на  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O})\text{OH}$ .

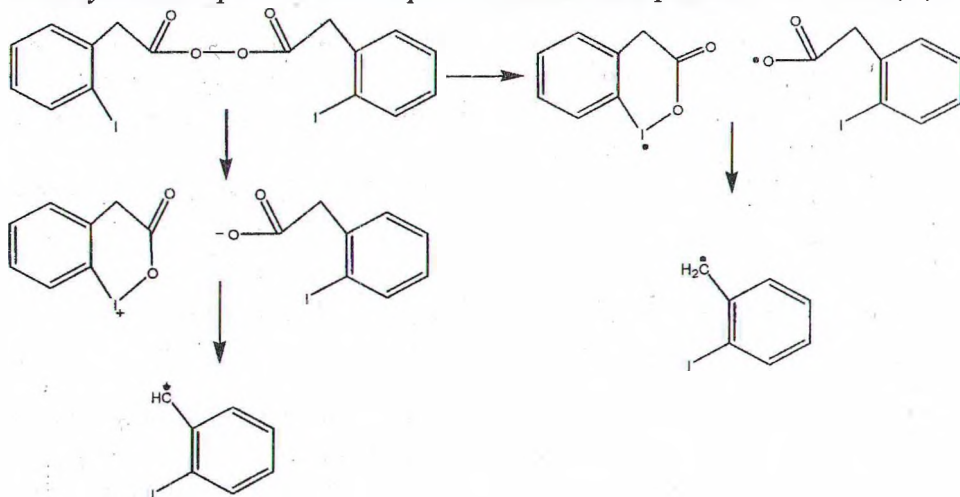


Схема 3

Лефлер и Вилсон [51] изучили термическое разложение пероксида *o*-йодфенилацетила в ряде растворителей, одним из которых был  $\text{CHCl}_3$ . Его разложение протекает с образованием радикалов, способных инициировать реакцию полимеризации виниловых мономеров, а в присутствии  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O})\text{OH}$  и  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  наблюдается кислотный катализ. Термолиз можно представить при помощи схемы 3.

Из продуктов реакции были выделены 2,2'-дйоддипенил (28%), *o*-йодфенилуксусная кислота (9%) и *o*-йодбензил-*o*-йодфенил-ацетат (18%). Кроме того, после прохождения хрома-

тографической колонки был выделен о-йодбензиловый спирт (41%), который образовался в результате гидролиза сложного эфира.

Работа [52] посвящена изучению термического разложения первичных и вторичных ДП в различных растворителях, одним из которых являлся  $CCl_4$ . В качестве первичного ДП исследовался обогащенный  $^{18}O$  по карбонильной группе пероксид  $\delta$ -фенилвалерила. Было установлено, что около 70% 4-фенилбутил- $\delta$ -фенилвалерата образуется в результате клеточной рекомбинации радикалов, а 30% – в процессе перегруппировки. Термолиз вторичного пероксида  $\beta$ -фенилизобутирила, обогащенного  $^{18}O$  по карбонильной группе, привел к образованию 60% 1-фенил-2-пропил- $\beta$ -фенилизобутирата,  $\beta$ -фенилизомаляевой кислоты и 3-фенил-1-пропанола, являющихся продуктами гидролиза сложного эфира. Кроме того, были обнаружены 2-хлор-1-фенилпропан и 1,1,1-трихлор-2-метил-3-фенилпропан. Авторы утверждают, что главным механизмом разложения этого ДП является гетеролитическая карбоксиинверсия (схема 4).

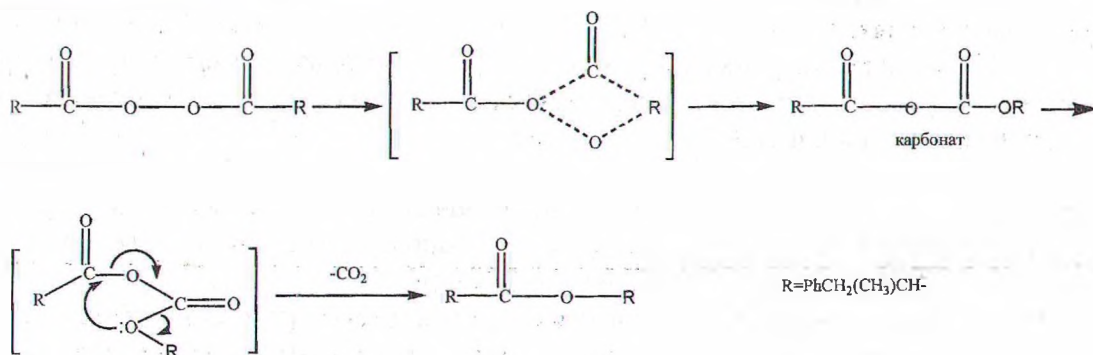


Схема 4

Кроме того, имеет место и гомолиз с образованием  $\beta$ -фенилизобутирилоксильного и 1-фенил-2-пропильного радикалов. Образование промежуточного карбоната было зарегистрировано при помощи ИК-спектроскопии. Он был специально синтезирован, и изучался его термолиз в  $CCl_4$ .

Мольнар исследовал кинетику термического разложения пероксидов 2-фууроила, 5-бром-2-фууроила и 2-фурил- $\beta$ -акрилоила в различных растворителях, одним из которых был дихлорэтан [53]. Энергия активации разложения первого пероксида при изменении его концентрации от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  М изменялась от 27,6 до 26,9 ккал/моль, второго от 27,8 до 27,1 ккал/моль, третьего от 23,8 до 23,0 ккал/моль, тогда как ПБ – от 30,6 до 29,3 ккал/моль.

Ольдекоп с сотрудниками [54] исследовал реакции ПА при разложении в 1,1-дихлор-, 1,1,1-трихлор-, 1,1,2-трихлор-, 1,1,2,2-тетрахлор-, 1,1,1,2-тетрахлорэтане и 1,1-дихлор- и 2,2-дихлорпропанах. Установлено, что метильные радикалы отрывают атом водорода от  $CHCl_2$ -групп 1,1-дихлор-, 1,1,2-трихлор-, 1,1,2,2-тетрахлорэтанов и 2,2-дихлорпропана. При взаимодействии ПА с 1,1,1-трихлор-, 1,1,1,2-тетрахлорэтанами и 2,2-дихлорпропаном обнаружена гомолитическая перегруппировка первоначально образующихся полихлоралкильных радикалов с 1,2-миграцией хлора:



В работе [55] представлены результаты исследования механизма термического разложения раствора пероксида циклопропанацетила в  $CCl_4$ . Главными продуктами разложения при 328 К были циклопропил циклопропанацетат, циклопропилциклопропанацетил карбонат, 1,1,1,3,5-пентахлорпентан и  $CO_2$ . При условиях разложения пероксида карбонат не дает сложный эфир, который образуется, главным образом, в результате клеточной



рекомбинации радикалов. Разложение 0,03 М раствора пероксида протекало по реакции первого порядка с константой скорости  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Термическому распаду несимметричных ДП ацетилизобутирила и ацетилизовалерила в различных растворителях, одним из которых являлся  $\text{CCl}_4$ , посвящена работа [56]. Распад пероксидов подчинился уравнению первого порядка с незначительным наличием индуцированного разложения. Разложение пероксида ацетилизобутирила происходит с участием значительно большей доли полярных процессов по сравнению с пероксидом ацетилизовалерила, о чем можно судить по выходам ацилалкилкарбонатов (0,41 и 0,02 моль/моль пероксида соответственно).

Необходимо подчеркнуть, что в первом случае образуется исключительно ацетилизопропилкарбонат. Среди других продуктов разложения пероксидов найдено преимущественное образование  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  по сравнению с изомаляной и изовалериановыми кислотами, а также преимущественное образование соответствующих эфиров уксусной кислоты.

Кинетика и механизм процесса термической диссоциации полимерных ДП в различных растворителях, в том числе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CCl}_4$ , описаны в работе [57]. Было установлено, что в  $\text{CCl}_4$  скорость термической диссоциации минимальна по сравнению с другими растворителями. Количественные расчеты показали, что выход эфиров и кислот зависит от концентрации пероксидов и реакционной среды.

Изучение соотношения ионных и радикальных путей термического распада несимметричных ДП в различных растворителях, в том числе и  $\text{CCl}_4$ , проведено в [58]. Из сравнения выхода ацилалкилкарбонатов следует, что ионная составляющая распада пероксидов в сильной степени зависит от структуры радикалов.

Продолжением начатого исследования является работа [59]. В ней был исследован термолиз пероксидов ацетил-2-метил-пропаноила, ацетил-2-метилбутаноила, ацетил-2-метилоктаноила, ацетил-2,3,-диметилбутаноила и ацетил-2,3,3-триметилбутаноила в четырех растворителях, одним из которых являлся  $\text{CCl}_4$ . По мнению авторов, наличие в молекуле ДП вторичного или третичного алкильного радикала приводит к его термолизу через полярное переходное состояние по схеме 5.

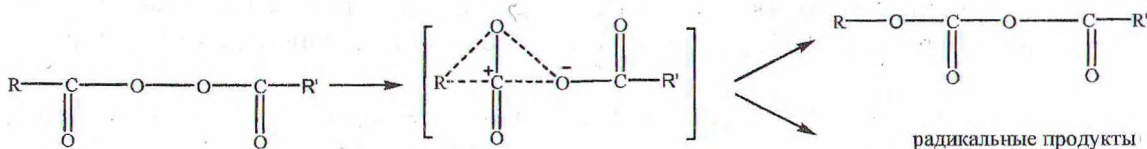


Схема 5

Образующиеся ацилалкилкарбонаты далее распадаются с образованием сложных эфиров. Установлено, что увеличение длины цепи алкильного заместителя и степени разветвления заместителя при  $\alpha$ -углеродном атоме ацила приводит к увеличению доли полярных процессов. Термический распад первых трех пероксидов в  $\text{CCl}_4$  в присутствии  $\text{O}_2$  сопровождается хемиллюминесценцией. Показано, что уменьшение температуры термолиза приводит к увеличению выхода карбонатов. В процессе термолиза растворов пероксида ацетил-2-метилпропаноила в  $\text{CCl}_4$  методом ПМР были измерены выходы следующих продуктов: ацетилизопропилкарбонат (30,5%), изопропилацетат (6,8%),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (30,0%), 1,1,1,3-тетрахлорбутан (26,1%), изопропилхлорид (2,1%), а также незначительные количества трет-бутилхлорида, 2,2-дихлорпропана и других хлорированных соединений. Для других пероксидов измерены выходы соответствующих карбонатов, сложных эфиров и  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ .

В работе [60] исследовано взаимодействие ПА с 1,1,3-трихлор-1-пропеном. Были выделены 1,1,3-трихлор-2-метилпропан (0,3 моль на 1 моль ПА), 1,1,3-трихлор-2,4-ди(хлорметил)-3-пентен (0,46 моль на 1 моль ПА) и 1,1,3,5,5-пентахлор-2-(хлорметил)-3-

пентен (0,65 моль на 1 моль ПА). Присоединение метильных радикалов из ПА идет по наименее замещенному атому углерода С=C связи исходного трихлорпропена.

Основными продуктами реакции ПА с 3,3,3-трихлор-1-пропеном являются 1,1,4,4,5-пентахлор-1-гептен (1,2 моль на 1 моль ПА) и 1,1,4,4,5,6-гексахлор-1-гексен (9,1 моль на 1 моль ПА).

Исследование перегруппировок при термоллизе оксидов циклобутаноила, циклобутилацетила и циклопропилацетила в  $CCl_4$ ,  $CNBr_3$  и дибромэтаноле проведено в работе [61]. Найдено, что при термоллизе вышеуказанных пероксидов во всех рассмотренных растворителях образуются сложные эфиры как нормального строения, так и перегруппированные.

При разложении пероксида циклобутаноила образуются циклобутиловый, циклопропилметилловый и 3-бутениловый эфиры циклобутанкарбоновой кислоты, при разложении пероксида циклопропилацетила – циклопропилметилловый, циклобутиловый и 3-бутениловый эфиры циклопропилуксусной кислоты, а при разложении пероксида циклобутилацетила – циклобутилметилловый и циклопентилловый эфиры циклобутилуксусной кислоты.

Кроме того, термоллиз пероксидов циклобутаноила и циклопропилацетила приводит к образованию смеси циклобутил-циклопропилметил- и 3-бутенилгалогенидов. При термоллизе же пероксида циклобутилацетила образование перегруппированных галогенидов не происходит. Методом ЯМР  $^{13}C$  показано, что при разложении указанных пероксидов не образуются промежуточные карбокатионы, а образование «радикальных» и «нерадикальных» продуктов происходит параллельно, а не последовательно, как считалось ранее.

Изучению влияния растворителя на скорость термического распада ПБ в бинарных смесях, одной из которых была  $CCl_4$ -стирол, посвящена работа [62]. Установлено, что для этой смеси скорость не зависит от ее состава.

Цветков и Жуковский провели изучение процесса термоллиза полимерных пероксидов в бинарных смесях органических растворителей, одной из которых была  $CCl_4$ -ДМСО [63]. Показано, что при растворении полимерных пероксидов образуются сложные сольваты, а не состава 1:1.

В работе [64] исследовано термическое разложение ДП в 24 различных растворителях, в том числе  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  и дихлорэтаноле. Изучались растворы пероксидов дикаприилдиперадипината, дикапроилдиперадипината, диацетилдиперсебацината, дикаприилдиперсебацината, диундеканойлдиперсебацината и дикапроилдиперглутарата. Для сравнения изучался термоллиз растворов пероксида лауроила. Установлено, что природа растворителя оказывает существенное влияние на эффективную константу скорости распада. При концентрации пероксида, равной 0,025 М, достаточно 0,01 М 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионол) для подавления реакций индуцированного распада. По мнению авторов, в случае полифункциональных пероксидов индуцированный распад протекает по двум параллельным механизмам: внутри- и межмолекулярному. Межмолекулярное разложение вызывается радикалами как из пероксида, так и из растворителя. Для хлороформа межмолекулярный механизм практически не проявляется. Доля внутримолекулярного индуцированного распада зависит не только от природы реакционной среды, но и от структуры пероксида. В наибольшей мере этот распад проявляется в том случае, когда число углеродных атомов между пероксидными группами равно 5–7.

Дутка изучал термоллиз пероксида лауроила, дикаприилдиперадипината и полимерных пероксидов азелаиновой и себаиновой кислот в 11 растворителях, в том числе  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  и  $CH_2Cl_2$  [65]. Исследования показали, что энергия активации термоллиза пероксида лауроила в  $CCl_4$  (128,8 кДж/моль) заметно отличается от энергии активации термоллиза в  $CHCl_3$  (116,9 кДж/моль) и  $CH_2Cl_2$  (117,5 кДж/моль). Наличие компенсационного эффекта свидетельствует о сложности и многостадийности механизма термического разложения.

В работе [66] предложена методика определения энергии активации термического распада ДП при непрерывно меняющейся температуре. В качестве объекта исследования был выбран разбавленный раствор пероксида ацетил-2-метил-пропаноила в  $CCl_4$ , который

анализировался в проточной системе при помощи ИК-спектрометра. Данные ИК-спектров, записанные через равные промежутки времени, обрабатывали на ЭВМ по составленной программе. Величина энергии активации, определенная по предлагаемой методике, практически совпала со значением, рассчитанным из констант скоростей реакции при постоянных температурах.

Особенности кинетики термического разложения смесей пероксидов ацилов в различных растворителях, в том числе и  $\text{CCl}_4$ , были исследованы в работе [67]. Анализировались пероксиды фракций ( $\text{C}_7 - \text{C}_9$ ) жирных кислот. Сравнение полученных кинетических параметров с соответствующими величинами для индивидуальных пероксидов данного типа показывает, что в смесях последних кинетика термодеструкции усложняется совместным наличием в системе радикалов, различающихся по активности.

Иницирующая способность ДП при полимеризации виниловых мономеров в присутствии минеральных наполнителей в различных растворителях, одним из которых был  $\text{CHCl}_3$ , проанализирована в [68]. Изучена кинетика радикалообразования в полимеризационных средах в присутствии аэросила и рутила. Введение наполнителя существенно влияет на эффективность иницирования радикальной полимеризации. Каталитическое действие наполнителя на термолиз исследованных пероксидов возрастает в ряду: ПБ, лаурилпероксид, дикапринилдиперодипинат, полипероксид себаценовой кислоты. Аэросил, обладая более развитой поверхностью и наличием кислотных групп на ней, оказывает большее влияние на термолиз инициаторов и скорость полимеризации, чем рutil. Наполнители увеличивают скорость полимеризации полярных мономеров (акрилаты, метакрилаты) и уменьшают неполярных (стирол).

Перегруппировка ДП с миграцией этильной группы в  $\text{CCl}_4$  описана в [69]. Изучалась кинетика и продукты термического разложения пероксидов бензоилпропионила, *p*-нитробензоилпропионила, хлорацетилпропионила, трихлорацетилпропионила и трифторацетилпропионила. Для первых двух пероксидов происходит образование только радикальных продуктов. Для третьего пероксида был обнаружен этилхлорацетилкарбонат (10%), для четвертого степень протекания гетеролитических процессов выше, а для пятого составляла более половины. В указанном ряду пероксидов степень протекания гетеролитических процессов хорошо коррелирует с  $\text{pK}_a$  соответствующих карбоновых кислот. Показано, что движущая сила перегруппировки пероксидов пропорциональна разнице между потенциалом ионизации электронодонорного фрагмента и средством к электрону электроноакцепторного.

Лефлер с сотрудниками изучил разложение пероксида изобутирила и циклобутанкарбонил-*m*-хлорбензоила в  $\text{CO}_2$ , находящемся в критическом состоянии,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  [70]. Было найдено, что константа скорости термолиза пероксида изобутирила в  $\text{CO}_2$  при 313 К равна  $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , в  $\text{CCl}_4 - 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , а в  $\text{CHCl}_3 - 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  соответственно. Константа скорости разложения второго пероксида при 328 К в  $\text{CO}_2$  равна  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , в  $\text{CCl}_4 - 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , а в  $\text{CHCl}_3 - 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  соответственно. Алкильные группы в алкил-*m*-хлорбензоатах и алкил-*m*-хлорбензоилкарбонатах оказались перегруппированными в циклопропилметильную и 3-бутенильную группы. Установлено, что  $^{13}\text{C}$  обогащенный карбонил в циклопропил-*m*-хлорбензилкарбонате обменялся приблизительно на 12%, а неперегруппированный карбонат остался без изменений. В  $\text{CCl}_4$ , по сравнению с  $\text{CO}_2$  в критическом состоянии, наблюдался более высокий суммарный выход карбонатов без изменения отношения выходов изомеров. Термолиз в  $\text{CHCl}_3$  приводит к уменьшению выхода карбонатов без изменения отношения выходов изомеров, но при этом увеличивается выход сложных эфиров. Авторы высказали предположение, что первичный интермедиат представляет собой гибрид из ионной и радикальной пары, который затем превращается либо в радикальную, либо в ионную пару, дающую продукты реакции.

Это предположение отличается от предположения, сделанного Уоллингом [71], которое часто приводят, считая наиболее приемлемым. Оно заключается в том, что продукты радикального и «полярного» распада образуются из общего неустойчивого соединения типа внутренней ионной пара – внутренней радикальной пары. Последняя преобразуется в разделенную радикальную пару, которая может быстро превратиться во внутреннюю. В приведенной схеме все переходы осуществляются быстро, и это противоречит результатам наблюдения эффектов ХПЯ, которые будут обсуждаться ниже. Однако последние не противоречат выводам Лефлера [70].

Изучению влияния органических растворителей на скорость термического распада моно-, ди- и полимерных ДП посвящена работа [72]. Найден вклад меж- и внутримолекулярного распада изученных пероксидов в суммарную реакцию термолита. Внутримолекулярное индуцированное разложение в большей мере выражено для полимерных ДП. Для всех исследованных пероксидов отмечено наличие компенсационного эффекта.

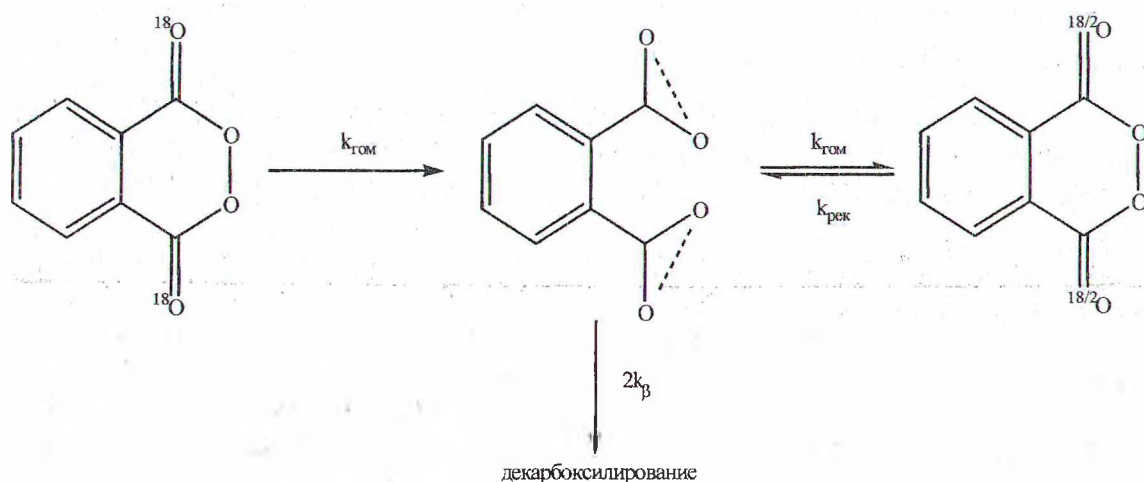


Схема 6

В работе [73] на основании исследования переноса  $^{18}\text{O}$  в карбонил  $^{18}\text{O}$  меченых пероксидах циклопропанкарбонила и бензоилциклопропанкарбонила анализировался механизм их термолита. Разложение может протекать либо гомолитически при разрыве одной  $\text{O}-\text{O}$  связи с образованием ацилоксильных радикалов, либо по согласованному механизму с разрывом многих связей, похожему на перегруппировку Коупа для гекса-1,5-диенов. Анализ влияния вязкости растворителя, одним из которых был  $\text{CCl}_4$ , на скорость разложения показал, что  $^{18}\text{O}$ -перенос осуществляется почти исключительно при рекомбинации тесной циклопропанкарбокисильной радикальной пары. Последовательная замена циклопропильных групп на фенильные группы в пероксиде заметно уменьшает скорость  $^{18}\text{O}$ -переноса.

Дальнейшее изучение  $^{18}\text{O}$ -переноса в карбонил  $^{18}\text{O}$ -меченом пероксиде фталоила в  $\text{CCl}_4$  было проведено в [74]. Установлено, что  $^{18}\text{O}$ -перенос протекает в 42 раза быстрее, чем его разложение при 353 К. По мнению авторов, это единственный такой пероксид. Полученные результаты лучше всего объяснить при помощи повторной рекомбинации образующегося фталоилоксильного радикального интермедиата по схеме 6.

Рыжковым методами ПМР-спектроскопии и капиллярной ГЖХ изучена кинетика термолита пероксида лауроила в толуоле- $d_8$  и перфторметилциклогексане [75]. Термическое разложение 0,1 М раствора пероксида в перфторметилциклогексане протекает по реакции первого порядка с константой скорости, равной  $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 362 К. В качестве основных продуктов идентифицированы ундециллаурат (10–13%), ундецен (5–7%), лауриновая кислота (3–4%), ундекан и докозан (24–28%). Реакция протекает как по радикаль-

ному, так и по ионному механизмам с образованием ундециллаурилкарбоната (3–12%). В присутствии  $CCl_3Br$ , как акцептора радикалов, происходит образование и ундецилхлорида, и ундецилбромиды.

Исследование поведения системы ПБ-трифторацетилацетонат железа (III) в процессах терморазложения и полимеризации в различных растворителях, одним из которых был  $CHCl_3$ , проведено в [76]. В зависимости от соотношения компонентов в системе показана возможность образования нескольких типов комплексов. Распад ПБ из комплекса происходит с высокими скоростями и низкими энергиями активации, доля радикального распада составляет около 40%. По сравнению с распадом чистого ПБ, распад ПБ из комплекса протекает на 4 порядка быстрее, с  $E_{акт}=25-33$  кДж/моль. Изучена полимеризация стирола, метилметакрилата, винилацетата инициированная указанной системой.

Таким образом, проведенные исследования показали, что термолиз ДП в рассмотренных растворителях протекает достаточно сложно с активным участием растворителя, а скорость разложения и состав продуктов сильно зависят от природы пероксида.

### Фотохимическое разложение

Изучению фотохимического разложения ДП, в отличие от термического, посвящено незначительное количество работ, а поскольку галоидсодержащие растворители пропускают только мягкий УФ-свет, то количество работ, посвященных такому способу инициирования, еще меньше.

В работе [77] анализируется термолиз, прямой и сенсibilизированный хризенон (синглетный сенсibilизатор), бензофеноном и 3'-метоксиацитофеноном (триплетные сенсibilизаторы),  $C_6H_6$  и  $CCl_4$  0,02 М растворов пероксида 2-фенил-бензоила. Термолиз проводился при 351 К, а фотолиз при 303 и 313 К светом с длиной волны 313 и 366 нм. Были определены квантовые выходы для прямого (0,48) и сенсibilизированного хризенон (0,43) фотолиза в  $C_6H_6$  и сенсibilизированного бензофеноном (0,62) и 3'-метоксиацитофеноном (0,60) фотолиза в  $CCl_4$ .

Во всех случаях главными продуктами разложения являлись бифенил-2,2'-карболаптон, 2-фенилбензойная кислота и  $CO_2$ . Кроме того, в  $CCl_4$  были обнаружены бифенил и 2-хлорбифенил. Авторы предполагают, что синглетное возбужденное состояние хризена тушится пероксидом через образование эксиплекса, так как прямая передача энергии невозможна из-за низкого значения энергии синглетного возбужденного состояния хризена (79 ккал/моль).

Игольд с соавторами провел кинетические исследования поведения бензоилоксильных радикалов, образующихся в процессе фотолиза [78]. Для этого использовалась техника лазерного флеш-фотолиза ПБ пероксида 4,4'-дibenзоил бензоила во фреоне 113 ( $CF_2ClCFCFCl_2$ ). Этот пероксид фотолизуется с квантовым выходом около единицы из триплетного электронного состояния. Облучались  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $1,1 \cdot 10^{-2}$  М растворы светом с длиной волны 308 нм. Анализ проводился методом ЭПР при помощи N-трет-бутил- $\alpha$ -фенилнитрона, который образует оба спиновых аддукта как с бензоилоксильными, так и с фенильными радикалами. Кроме того, использовался 2,4,6-три-трет-бутилфенол. Проведенные кинетические исследования показали, что константа скорости декарбоксилирования бензоилоксильных радикалов при комнатной температуре  $\geq 10^8$  с<sup>-1</sup>.

В следующей работе [79] были продолжены кинетические исследования ацилоксильных радикалов. Для этого проводился флеш-фотолиз пероксида 4-метоксибензоила в  $CCl_4$ . Образующийся 4-метоксибензоилоксильный радикал детектировали оптическим методом при помощи времяразрешенной спектроскопии в интервале от 300 до 800 нм. Измерены константы скорости отрыва водорода или присоединения данного радикала к различным соединениям (циклогексен, 1,3-циклогексадиен, 1,4-циклогексадиен, три-

тилсилан, бензол и стирол). Кроме того, была измерена константа скорости декарбоксилирования при 297 К. Она оказалась равной  $3,4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ .

Более подробно данные исследования представлены этими же авторами в [80]. Они утверждают, что после лазерного облучения (308 нм)  $10^{-2} \text{ М}$  раствора пероксида 4-метоксибензоила в  $\text{CCl}_4$  наблюдается спектр поглощения, который состоит из 3 составляющих: широкого постепенно увеличивающегося поглощения интенсивностью от 500 до 800 нм и двух узких полос с максимумами при 390 и 320 нм. Широкое поглощение не зависело от присутствия  $\text{O}_2$ , и поэтому оно не может принадлежать ни триплетному состоянию, ни углеродцентрированному радикалу. Кинетические исследования показывают, что это поглощение принадлежит 4-метоксибензоилоксильному радикалу.

Полосы поглощения с максимумами при 390 и 320 нм ведут себя несколько differently от широкого поглощения, и поэтому их нельзя полностью отнести к поглощению указанного радикала. За поглощение с максимумом при 320 нм ответственны еще два радикала, которые могут образоваться по схеме 7.

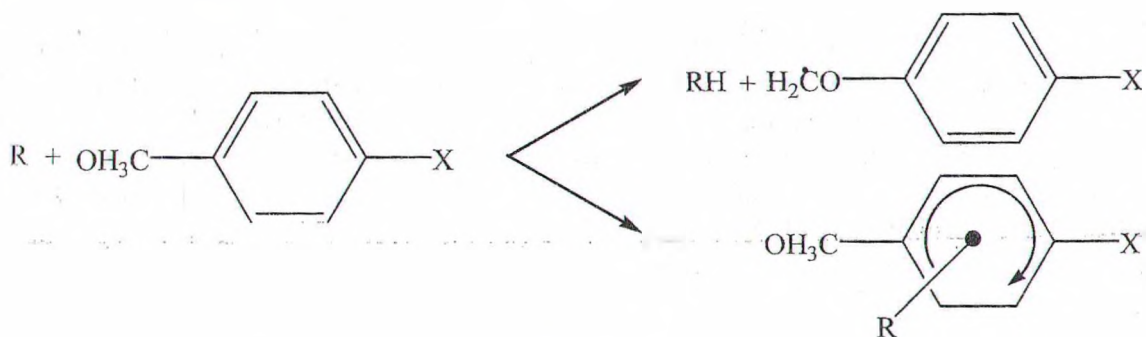


Схема 7

Что касается поглощения с максимумом при 390 нм, то авторам не удалось сделать четкого отнесения. Были измерены константы скоростей декарбоксилирования 4-метоксибензоилоксильных радикалов в интервале температур от 250 до 330 К, и на основании их выведено уравнение Аррениуса для декарбоксилирования

$$k_{\text{дек}} = 10^{11,0 \pm 0,6} \exp(-31000 \pm 3000 / RT) \text{ с}^{-1}.$$

Энергия активации приведена в кДж/Моль.

Однако если учитывать бимолекулярные реакции этого радикала, то уравнение приобретает другие численные значения:

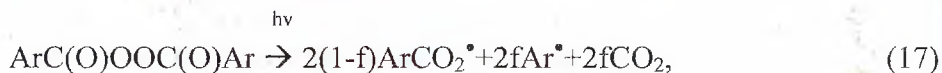
$$k_{\text{дек}} = 10^{12,3 \pm 0,8} \exp(-38000 \pm 4000 / RT) \text{ с}^{-1}.$$

Кроме того, удалось установить, что под действием света второго лазера (700 нм) также наблюдается декарбоксилирование этого радикала, которое возможно и под действием УФ-света.

В работе приводятся константы скорости отрыва атома водорода или присоединения к двойной связи этим же радикалом для следующих соединений: циклогексан, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, триэтилсилан, циклогексен, стирол,  $\beta$ -метилстирол, 1,3-циклогексадиен, 1,4-циклогексадиен, гексафторбензол, хлорбензол, бензол, толуол, кумол, трибутилгидрид олова, *n*-бутилтиол, фенол, фенол-D, фенил-N-трет-бутилнитрон и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил (ТЕМПО). Приводятся также константы взаимодействия 4-метоксибензоилоксильного радикала с исходным пероксидом и трет-бутил-4-метоксибензоатом. Неожиданно высокой оказалась реакция со стабильным радикалом ТЕМПО, что объяснили переносом электрона с ТЕМПО на радикал.

В следующей своей работе Ингольд с соавторами продолжили изучение спектроскопических и кинетических характеристик бензоилокисильных и замещенных бензоилокисильных радикалов [81]. Радикалы генерировались облучением лазера с длиной волны 308 нм растворов в  $\text{CCl}_4$  следующих ДП: 4-метоксибензоила, 4-метилбензоила, 4-хлорбензоила, бензоила, 4-фторбензоила, 3-хлорбензоила.

Облучение растворов, перечисленных ДП, привело к появлению широкого бесструктурного поглощения в диапазоне длин волн от 500 до 800 нм, которое приписывается ароилокисильным радикалам. На основании кинетических исследований авторы пришли к выводу, что при прямом фотолизе, в отличие от термолиза, ДП распадаются как с образованием ароилокисильных, так и арильных радикалов:



где  $f$  – доля арильных радикалов.

Для пероксида 4-метоксибензоила эта доля составила 0,07. В статье приведены значения констант скоростей взаимодействия 4-метоксибензоилокисильных, 4-метилбензоилокисильных, бензоилокисильных и 4-хлорбензоилокисильных радикалов с исходными пероксидами, циклогексаном, триэтилсианом, циклогексенном, стиролом, 1,3-циклогексадиеном и бензолом.

В температурном интервале от 252 до 326 К измерены константы скоростей декарбокисирования для бензоилокисильных и 4-хлорбензоилокисильных радикалов. На основании измеренных величин было получено уравнение Аррениуса для декарбокисирования бензоилокисильного радикала ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ ):

$$k_{\text{дек}} = 10^{12,6 \pm 0,1} \exp(-36000 \pm 1000 / RT) \text{с}^{-1}.$$

и декарбокисирования 4-хлорбензоилокисильного радикала ( $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ ):

$$k_{\text{дек}} = 10^{12,3 \pm 0,4} \exp(-35000 \pm 2000 / RT) \text{с}^{-1}.$$

Проведенные ЭПР исследования показали, что при прямом фотолизе указанных пероксидов в  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{F}_6$  или в смеси с фреоном 113 образуются спиновые аддукты ароилокисильных и арильных радикалов с молекулами растворителя. В статье приведены константы СТВ и  $g$ -фактора образующихся циклогексаденильных радикалов при комнатной температуре.

Авторы провели сравнительный анализ выходов  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  в процессе термолиза и фотолиза при температурах 303 и 353 К ПБ во фреоне 113 с различными добавками циклогексана. Анализ показал, что при прямом фотолизе ПБ образуется мало фенильных радикалов. Аналогичное заключение сделано на основании выходов фенилбензоата и оценено значение  $f$  (уравнение 17) для фотолиза ПБ. Авторы считают, что  $f$  составляет не более 0,3, а скорее всего – 0,1.

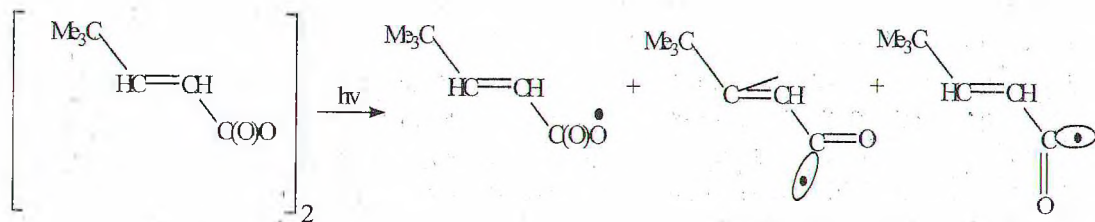
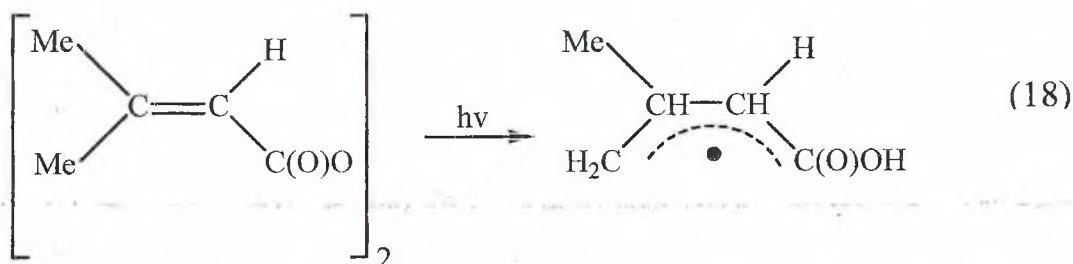


Схема 8

На основании теоретического анализа возможной геометрии бензоилокисильного радикала сделано предположение, что наблюдаемое широкополосное поглощение для этого радикала является результатом перехода из  ${}^2B_2$  основного состояния на энергетическую поверхность  ${}^2A_1$  состояния с симметрией  $C_{2v}$ .

В работе [82] были исследованы при помощи ЭПР спектроскопии радикалы, образовавшиеся при фоторазложении пероксидов (E)-4,4-диметилпент-2-еноила, 4,4-диметилпент-2-иноила, 4,4-диметил(1- ${}^{13}C$ )пент-2-иноила, 4,4-диметил(2- ${}^{13}C$ )пент-2-иноила, 3-метилбут-2-еноила и (E)-циннамоила при низких температурах в циклопропане и  $CFCl_3$ . Было установлено, что первый и второй пероксиды дают соответствующие карбонилнокисильные радикалы  $Me_3CCH=CHC(O)O^\bullet$  и  $Me_3CC=CC(O)O^\bullet$ . Кроме того, образуются алкенилалцильные радикалы S-цис и S-транс.

Карбонильные радикалы не были обнаружены при фотолизе пероксидов 3-метилбут-2-еноила и (E)-циннамоила. Их фотолиз можно представить при помощи следующих уравнений.



Также образуются похожие радикалы при взаимодействии ДП с промежуточным карбонилнокисильным радикалом (схема 9).

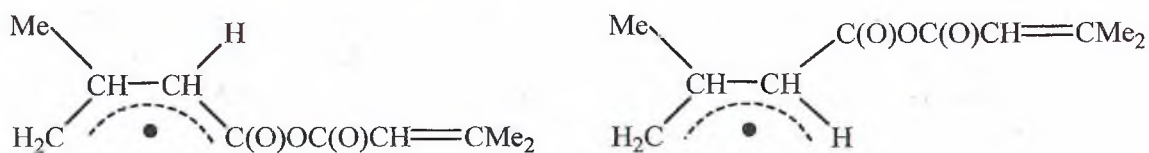
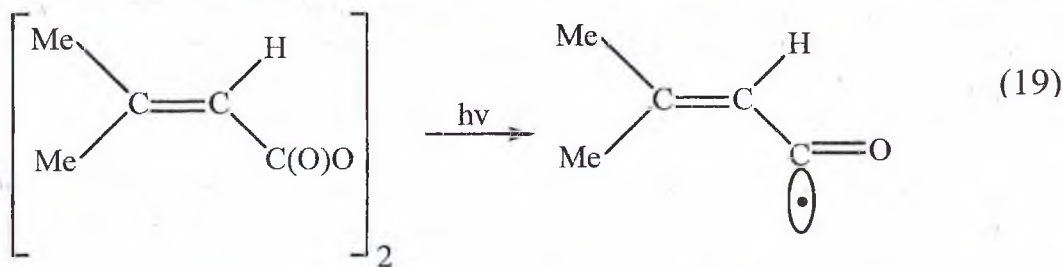


Схема 9

Кроме того, удалось обнаружить новый путь фоторазложения ДП с разрывом C-O связи.



При фотолизе пероксида (E)-циннамоила обнаруживается радикал сложного строения (схема 10).

Влиянию структуры на декарбоксилирование и реакционную способность арилнокисильных радикалов, генерированных лазерным фотолизом ДП в ацетонитриле и  $CCl_4$ , посвящена работа [83]. Были исследованы следующие ДП: бензоила, 4-хлор-бензоила, 2-хлор-бензоила, 4-метил-бензоила, 4-метокси-бензоила, 2-метокси-бензоила, 1-нафтоила, 2-метил-бензоила, 2-этил-бензоила, 2-бензил-бензоила, 2,6-диметил-бензоила, 2,6-дихлор-бензоила и 2,4,6-триметил-бензоила.



В статье приведены спектры поглощения образующихся ароилокисильных радикалов, которые подобны спектрам, приведенным в [79–81]. Несколько отличаются спектры 2,6-диметил-, 2,6-дихлор- и 2,4,6-триметил-бензоилокисильных радикалов. В них наблюдается широкий максимум при 700 нм и незначительный максимум при 450 нм. Предположительно длинноволновое поглощение радикалов принадлежит переходу  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ . Авторы оценили молярный коэффициент экстинкции для 2-метил-бензоилокисильного радикала при 780 нм ( $E_{\max} = 1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). Было установлено, что образующиеся 2-метил-, 2-этил- и 2-бензилбензоилокисильные радикалы испытывают внутримолекулярный перенос атома водорода от алкильного заместителя к карбоксильной группе. Например, для метильного заместителя

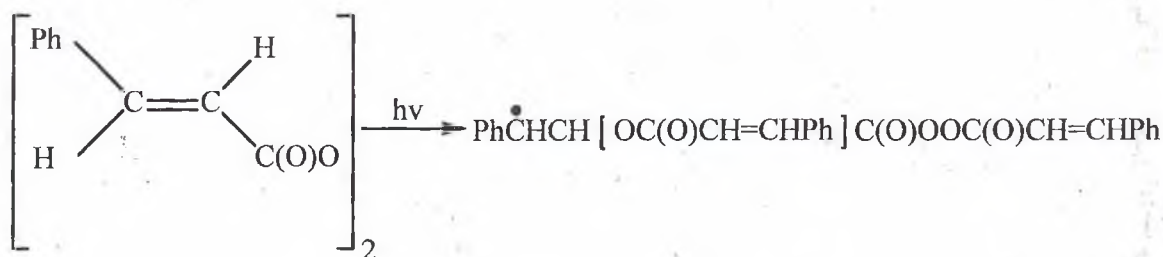


Схема 10



Энергия активации этого процесса составила 4,1 ккал/моль, а предэкспоненциальный фактор  $3,2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ .

Однако наличие двух метильных групп во 2 и 6 положениях или трех (2, 4, 6) не приводит к внутримолекулярному переносу атома водорода.

Авторы измерили параметры уравнения Аррениуса для декарбоксилирования образующихся ароилокисильных радикалов. Энергия активации их декарбоксилирования лежала в пределах 5,7–11 ккал/моль, а  $\log A - 10,3\text{--}13,6 \text{ с}^{-1}$  соответственно. В зависимости от величины константы скорости декарбоксилирования все изученные радикалы разделили на три группы.

Итак, анализ литературных данных по фотолизу ДП показал, что фотохимическое разложение в отличие от термического протекает преимущественно гомолитически с образованием ацилоксильных или ароилокисильных радикалов. Однако, даже в случае ароматических ДП существует канал, по которому в заметных количествах образуются арильные радикалы. Кроме того, удалось обнаружить неописанные при термоллизе перегруппировки ароилокисильных радикалов и образование ацильных радикалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. – М.: Издательство, 1960. – 605 с.
2. Ольдекон Ю.А., Майер Н.А. Реакции распада ацильных перекисей.: Сборник научных работ. – Мн., 1961. № 9. – С. 138–218.
3. Реутов О.А.. Теоретические основы органической химии. – М.: МГУ, 1964. – 240 с.
4. Хавкинс Э.Дж.Э. Органические перекиси, их получение и реакции. – М.: Химия, 1964. – 324 с.
5. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. – М.: Наука, 1966. – 260 с.
6. Прайер У. Свободные радикалы. – М.: Атомиздат, 1970. – 365 с.
7. Hiatt R. Organik peroxides. New-York: Wiley-Interscience, 1971. – 387 p.
8. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. – М.: Химия, 1972. – 423 с.

9. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. – М.: Химия, 1979. – 260 с.
10. Денисов Е.Т. Механизм гомолитического распада молекул в жидкой фазе. Сер. «Кинетика и катализ (итоги науки и техники)». – М.: ВИНТИ. 1981. – Т. 9. – С. 19–23.
11. Bargon J., Fisher H., Johnsen U. // *Z. Naturforsch.* – 1967. – Bd 22a. – S. 1551–1555.
12. Ward H.R., Lawler R.G. // *J. Amer. Chem.* – 1967. – V. 89. – № 21. – P. 5518–5519.
13. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. – М.: Наука, 1974. – 250 с.
14. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. – Новосибирск: Наука, 1978. – 280 с.
15. Грагеров И.П., Киприанова Л.А., Левит А.Ф. Химическая поляризация в исследовании механизма реакций органических соединений. – Киев. Наукова думка. 1985. – 190 с.
16. Бучаченко А.Л. // *Успехи химии.* – 1993. – Т. 62. – № 12. – С. 1139–1149.
17. Kaptein R. Thermal and photochemical decomposition of aliphatic acyl peroxides and related compounds – In.: *Chemically induced magnetic polarization.* New-York.: Wiley, – 1973. – P. 137–196.
18. Fisher H. Aroyl peroxide decompositions.–*Chemically induced magnetic polarization.* New-York.: Wiley, 1973. – P. 197–222.
19. Betnell D., Brinkman M.R. Chemically induced dynamic nuclear spin polarization and its applications. – In.: *Adv. in Phys. Org. Chem.* – 1973. – V. 10. – P. 53–128.
20. Lawler R.G. CIDNP exhibited by thermally decomposing diacyl peroxides. – In.: *Chemically induced magnetic polarization.* Dordrecht: Reidel. – 1977. – P. 17–28.
21. Скановский Е.Д. // *Труды БГТУ, вып. VIII.* – 2000. – С. 138–158.
22. Voesehen J., Gelissen H. // *Rec. trav. chim.* – 1924. – V. 43. – № 6/12. – P. 869–871.
23. Reijnhart A.F.A. // *Rec. trav. chim.* – 1927. – V. 46. – № 1–6. – P. 72–76.
24. Kharasch M.S., Kane S.S., Brown H.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1941. – V. 63. – № 2. – P. 526–528.
25. Kharasch M.S., Kane S.S., Brown H.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1942. – V. 64. – № 6. – P. 1621–1924.
26. Kharasch M.S., Engelmann F., Urry W.N. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1943. – V. 65. – № 12. – P. 2428–2429.
27. Nozaki K., Bartlett P.D. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1946. – V. 68. – № 8/9. – P. 1686–1692.
28. Edwards F.G., Mayo F.R. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1950. – V. 72. – № 3. – P. 1265–1269.
29. Разулев Г.А., Ольдекон Ю.А., Багаев И.Ф. // *ДАН СССР.* – 1950. – Т. 74. – № 1. – С. 73–76.
30. Kharasch M.S., Buchi G. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – № 2. – P. 632–942.
31. Ross S.D., Fineman M.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – № 5. – P. 2176–2181.
32. Разуваев Г.А., Морыганов Б.Н., Степушкина В.А. *ЖОХ.* – 1953. – Т. 23. – № 8. – С. 1376–1379.
33. Морыганов Б.Н. // *ЖОХ.* – 1955. – Т. 25. – № 3. – С. 495–495.
34. Разуваев Г.А., Морыганов Б.Н. Иницирование реакции между четыреххлористым углеродом и изопропиловым спиртом перекисью бензоила. – В сб.: *Изд. АН СССР.* – 1954. – № 1. – С. 4–6.
35. Разуваев Г.А., Морыганов Б.Н., Волкова А.С. // *ЖОХ.* – 1955. – Т. 25. – № 3. – С. 495–499.
36. Багдасарьян Х.С., Милютинская Р.И. // *Ж. физ. химии.* – 1953. – Т. 27. – № 3. – С. 420–432.
37. Багдасарьян Х.С., Милютинская Р.И. Распад перекиси бензоила в различных растворителях. В кн: *Проблемы механизма органических реакций.* Киев: АН УССР, 1954. – С. 88–98.
38. Levy M., Steinbery M., Szwarc M. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1954. – V. 76. – № 23. – P. 5978–5981.

39. DeTar D.F., Hlynsky A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – № 16. – P. 4411–4412.
40. DeTar D.F., Howard J.S. // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – № 16. – P. 4393–4398
41. Necholson A.E., Norish R.G.W. // Discussion of the Faraday Society. – 1956. – № 22. – P. 97–103.
42. DeTar D.F., Weis C. // J. Amer. Chem. Soc. – 1956. – V. 78. – № 17. – P. 4296–4301.
43. DeTar D.F., Weis C. // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – V. 79. – № 12. – P. 3041–3044.
44. DeTar D.F., Weis C. // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – V. 79. – № 12. – P. 3045–3049.
45. Leffler J.E., Faulkner R.D., Petropoulos C.C. // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – V. 80. – № 20. – P. 5435–5437.
46. Denney D.B., Feig G. // J. Amer. Chem. Soc. – 1959. – V. 81. – № 1. – P. 225–228.
47. DeTar D.F., Lamb R.C. // J. Amer. Chem. Soc. – 1959. – V. 81. – № 1. – P. 122–126.
48. Hart H., Wyman D.P. // J. Amer. Chem. Soc. – 1959. – V. 81. – № 18. – P. 4891–4896.
49. Lau H., Hmhart H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1959. – V. 81. – № 18. – P. 4897–4901.
50. Hey D.H., Peters J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – № 1. – P. 79–88.
51. Leffler J.E., Wilson A.F. // J. Org. Chem. – 1960. – V. 25. – № 3. – P. 424–428.
52. Kashiwagi T., Kozuka S., One S. // Tetrahedron. – 1970. – V. 26. – № 15. – P. 3619–3629.
53. Molnar S. // Periodica Polytech. Chem. Engineering. – 1973. – V. 17. – № 3. – P. 257–269.
54. Кабердин Р.В. Ольдкон Ю.А. Бусловская Е.Е. Реакция перекиси ацетила с некоторыми хлорпроизводными этана и пропана // Краткие тезисы докладов пятой Всесоюзной конференции по химии органических перекисных соединений. – 1973. – С. 56–57.
55. Oae S., Fujimori K., Kozuka S., Uchida Y. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II – 1974. – № 15. – P. 1844–1848.
56. Ельмицкий А.П. Ольдкон Ю.А. Безбородов В.С. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. – 1976. – № 2. – С. 58–61.
57. Цветков Н.С., Марковская Р.Ф., Жуковский В.Я. Кинетика и механизм процесса термической диссоциации полимерных диацильных перекисей в растворе // Шестая Всесоюзная конференция по химии органических перекисных соединений: Сб. – Донецк, 1976. – С. 30–31.
58. Сагайдак Д.И., Зятыков И.П., Ельмицкий А.П., Станкевич А.И. Изучение соотношения ионных и радикальных путей термического распада несимметричных диацильных перекисей // Шестая Всесоюзная конференция по химии органических перекисных соединений: Сб. – Донецк, 1976. – С. 30–31.
59. Зятыков И.П., Станкевич А.И., Ельмицкий А.П., Лазарева А.М. // ЖОрХ. – 1980. – Т. 16. – № 9. – С. 1823–1829.
60. Бусловская Е.Е., Кабердин Р.В., Ольдкон Ю.А. Реакции пероксида ацетила с 1,1,3- трихлор- и 3,3,3-трихлор-1-пропенами // VII Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов: Тезисы. – Волгоград, 1980. – С. 14.
61. Мазель К.С., Реутов О.А. Исследование перегруппировок при термоллизе циклобутаноила, циклобутилацетила и циклопропилацетила // VII Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов: Тезисы. – Волгоград, 1980. – С. 99.
62. Саруханян Э.Р., Бейлерян Н.М. Влияние растворителя на скорость термического распада пероксида бензоила в бинарных смесях // VII Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов: Тезисы. – Волгоград, 1980. – С. 115.
63. Цветков Н.С., Жуковский В.Я. Изучение процесса термоллиза полимерных перекисей в бинарных смесях органических растворителей. // VII Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов: Тезисы. – Волгоград, 1980. – С. 127.
64. Дутка В.С. Цветков Н.С., Марковская Р.Ф. // Кинетика и катализ. – 1982. – Т. 23. – № 5. – С. 1071–1074.
65. Дутка В.С. // Вестн. Львов. ун.-та. Сер. хим. – 1983. – № 24. – С. 22–26.
66. Зятыков И.П., Станкевич А.И., Шубер Р.В. // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25. – № 3. – С. 739–741.

67. Артым И.И., Яцышин М.Н., Коноваленко В.В. Особенности кинетики термического разложения смесей пероксидов ацилов в различных растворителях // VIII Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов: Тезисы. – Ленинград, 1985. – С. 16.
68. Цветков Н.С., Ковальский Я.П., Остапович Б.Б. и др. Иницирующая способность диацильных пероксидов при полимеризации виниловых мономеров в присутствии минеральных наполнителей // VIII Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов: Тезисы. – Ленинград, 1985. – С. 106–107.
69. Зятьков И.П., Станкевич А.И., Лазарева А.М. Перегруппировка диациловых пероксидов с миграцией этильной группы // VIII Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов: Тезисы. – Ленинград, 1985. – С. 165.
70. Sigman M.E., Barbas J.T., Leffler J.T. // *J. Org. Chem.* – 1987. – V. 52. – № 9. – P. 1754–1757.
71. Walling C., Waits H.P., Milovanovic J., Pappiaonnou G.G. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1970. – V. 92. – № 16. – P. 4927–4932.
72. Дутка В.С., Панкевич Р.В., Солтыс М.Н. Влияние органических растворителей на реакцию термораспада диацилпероксидов // IX Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов: Тезисы. – Горький, 1990. – С. 133.
73. Fujimory K., Hirose Y., Oae S. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* – 1996. – № 3. – P. 405–412.
74. Fujimory K., Oshib Y., Hirose Y., Oae S. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* – 1996. – № 3 – P. 412–417.
75. Pyzhkov L.R. // *J. Org. Chem.* – 1996. – V. 61. – № 8. – P. 2801–2808.
76. Волошановский И.С., Абдалла Мохаммед Санд, Кириченко И.Н. Исследование системы бензолпероксид – трифторацетилацетонат железа (III) в процессах терморазложения и полимеризации // X Международная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов: Тезисы – Москва, 1998. – С. 35.
77. Tanikawa H., Oohashi K., Sakuragi H., Tokumaru K. // *Bull Chem.Soc.Jap.* – 1983. – V. 56. – № 12. – P. 3786–3790.
78. Grossi L., Luszyk J., Ingold K.U. // *J. Org. Chem.* – 1985. – V. 50. – № 26. – P. 5882–5885.
79. Chateauneuf J., Luszyk J., Ingold K.U. // *J. Org. Chem.Soc.* – 1987. – V. 109. – № 3. – P. 897–899.
80. Chateauneuf J., Luszyk J., Ingold K.U. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – № 9. – P. 2877–2885.
81. Chateauneuf J., Luszyk J., Ingold K.U. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – № 9. – P. 2886–2893.
82. Korth Y.G., Luszyk J., Ingold K.U. // *J. Amer. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* – 1990. – № 11. – P. 1997–2007.
83. Wang J., Tateno T., Sakuragi H., Tokumaru K. // *J. Photochem and Photobiol. A: Chem.* – 1995. – V. 92. – P. 53–59.