

УДК 547.12

О МЕХАНИЗМЕ ДИМЕРИЗАЦИИ СТАБИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

© 2021 г. О. Б. Томилин*, О. В. Бояркина**, Б. С. Танасейчук

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»,
430005, Россия, Саранск, ул. Большевистская, 68
e-mail: *tomilinob@mail.ru, **boyarkinaov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2021 г.

После доработки 23.01.2021 г.

Принята к публикации 24.01.2021 г.

При несимметричной димеризации трифенилметильного и диариламинильного радикалов динамика изменения распределения плотности неспаренного электрона от координаты реакции соответствует одноэлектронному переносу от атома – формального носителя неспаренного электрона к бензольному кольцу. Закономерности образования продуктов димеризации обуславливаются кулоновским взаимодействием эффективных зарядов на атомах реагирующей системы. В полярных средах коэффициент прозрачности потенциального барьера одноэлектронного переноса уменьшается, что определяет отсутствие несимметричной димеризации радикалов.

Ключевые слова: стабильные органические радикалы, несимметричная димеризация, одноэлектронный перенос, кулоновское взаимодействие, координата реакции

DOI: 10.31857/S0514749220120029

ВВЕДЕНИЕ

Литература, посвященная закономерностям димеризации свободных органических радикалов, обширна [1–3]. Можно выделить общепринятые положения, опирающиеся на экспериментальные данные. Симметричная димеризация, предполагающая взаимодействие атомов – формальных носителей неспаренного электрона, протекает в высокополярных средах. Ее протекание реализуется в условиях, не обеспечивающих сколь-нибудь длительное существование радикалов, и поэтому подчиняется кинетическому контролю. Указанное протекание димеризации, по общепринятому мнению, обуславливается взаимодействием атомов с наибольшей плотностью неспаренного электрона, образующих между собой σ -связь.

Несимметричная димеризация протекает в апротонных малополярных растворителях и под-

чиняется термодинамическому контролю. Причем изменение полярности растворителя может вызывать распад симметричных димеров и образование несимметричных димеров, как это показано на примере тетрафенилгидразина [4, 5]. Предполагается, что движущая причина такого вида димеризации – электростатическое взаимодействие эффективных зарядов разноименно заряженных атомов.

Краткий обзор общепринятых положений о закономерностях димеризации свободных стабильных органических радикалов позволят сделать некоторые общие заключения. Имеющиеся экспериментальные данные однозначно указывают на принципиальную роль природы растворителя. Однако, пока остается вне рассмотрения вопрос: на какие характеристики электронного строения взаимодействующих радикалов влияет растворитель. Взаимодействие атомов с наибольшей плот-

ностью неспаренного электрона с образованием симметричных димеров противоречит существующему фундаментальному физическому взаимодействию – кулоновскому взаимодействию. Это означает, что механизм взаимодействия двух стабильных органических радикалов с образованием симметричных димеров пока еще не имеет убедительной теоретической интерпретации.

При рассмотрении кулоновского взаимодействия атомов свободных радикалов следует учитывать ближайшее окружение – «реакционную область» реагирующих атомов, так как в радикалах наблюдается чередование знака эффективных зарядов на атомах при сопоставимых расстояниях в «реакционной области».

На протекание димеризации стабильных органических радикалов значительное влияние наряду с кулоновским взаимодействием оказывают имеющиеся стерические факторы [6].

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить, что проблема построения механизма димеризации свободных органических радикалов, адекватно

описывающего совокупность имеющихся экспериментальных данных, пока далека от своего окончательного решения.

МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе, аналогично подходу, использованному в [7], предпринято исследование изменения характеристик электронного строения взаимодействующих радикалов в зависимости от изменения реакционных координат. Для этого проводился расчет электронного строения реагирующей системы при пошаговом изменении координаты реакции с последующей оптимизацией все остальных геометрических параметров. На схеме 1 представлены рассмотренные реагирующие системы при димеризации трифенилметильного **1** и диариламинильного **2** радикалов.

Пунктирными линиями показаны координаты реакции R путей взаимодействия радикалов. Величина R изменялась в интервале 3.00–1.40 Å с шагом 0.07 Å.

Такая модель исследования, основанная на приближении изолированной молекулы, близка по фи-

Схема 1

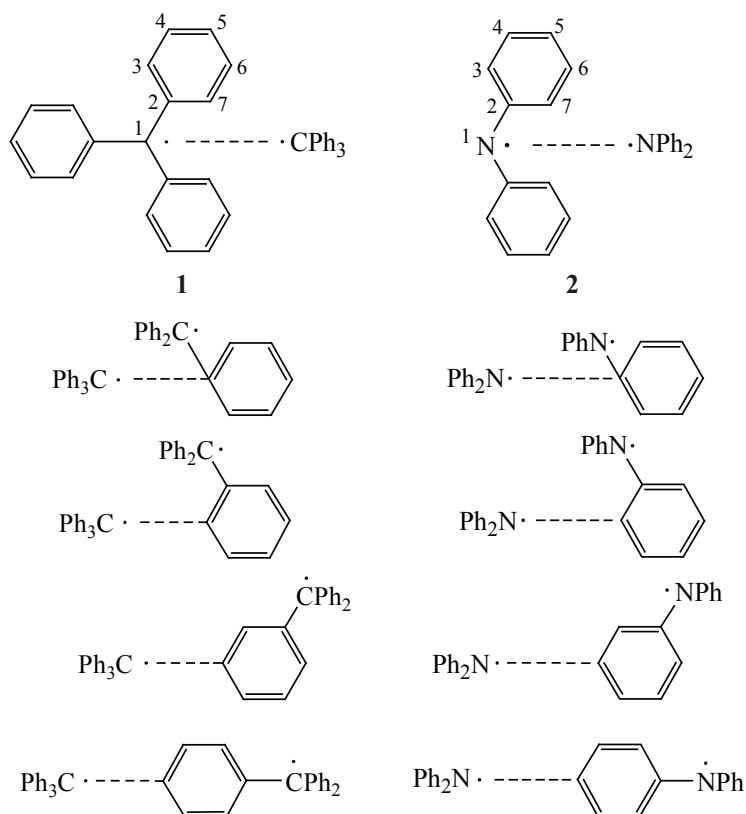
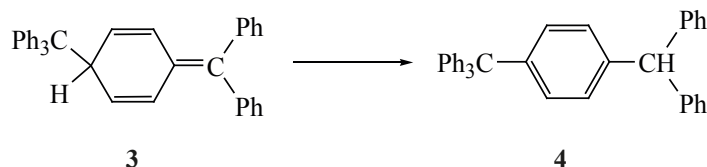


Схема 2



зическому смыслу к взаимодействию радикалов в неполярных растворителях. Поэтому ее результаты будут соотнесены с соответствующими экспериментальными данными.

Расчеты электронной структуры реагирующих систем проводились методом функционала плотности DFT с использованием гибридного функционала UB3LYP [8] в базисе 6-31G [9] в пакете прикладных программ Orca[10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для радикала **1** характерно образование несимметричного димера **3**, имеющего метиленхиноидную структуру и перегруппировывающегося в углеводород Ульмана–Борсума **4** [11] (схема 2).

Можно предположить, что симметричный димер радикала **1** – гексафенилэтан, вероятно, может быть получен восстановлением триарилкарбинола двуххлористым ванадием в сильноокислой среде [12]. Однако, стерические факторы, по-видимому, препятствуют симметричной димеризации образующихся радикалов. Поэтому значительная часть трифенилметильных радикалов выпадает из раствора в твердом виде. При растворении образующегося продукта раствор приобретает интенсивную желтую окраску, которая постепенно ослабевает в связи с образованием несимметричного димера.

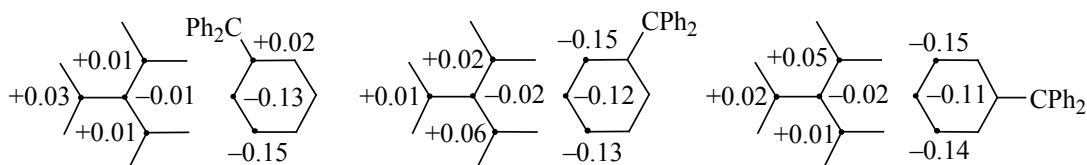
Рассмотрим, следуя схеме 1, четыре возможных взаимодействия атомов углерода при димеризации радикала **1**: $R_{C^1C^1'}$, $R_{C^1C^2'}$, $R_{C^1C^3'}$, $R_{C^1C^4'}$, $R_{C^1C^5'}$. В каждой точке координаты реакции проводилась оптимизация геометрии реагирующей си-

стемы и определялась ее полная энергия E_{tot} . Так как реагирующая система – бирадикал, то оптимизация проводилась для триплетного состояния $M = 3$.

Рассмотрение механизмов димеризации стабильных органических радикалов будем проводить, исходя из того, что все химические взаимодействия обуславливаются фундаментальным физическим взаимодействием – кулоновским взаимодействием эффективных зарядов атомов реагирующей системы. Величины эффективных зарядов на атомах радикала **1**, которые могут участвовать во взаимодействии при димеризации, имеют отрицательные значения. Электронейтральность радикала **1** обеспечивается положительными эффективными зарядами на атомах водорода. Однако, эффективные заряды на атомах, образующих C–C связь при димеризации, предполагают кулоновское отталкивание одноименных зарядов. Это означает, что взаимодействие атомов объемных структурных фрагментов радикала **1** предполагает учет дополнительных кулоновских взаимодействий атомов, окружающих выбранный реакционный центр. На схеме 3 показано распределение эффективных зарядов на атомах q_i (а.е.з.) в реакционной области при значении координаты реакции $R_{C^1C^3'} = R_{C^1C^4'} = R_{C^1C^5'} = 3.0 \text{ \AA}$.

Совокупный учет кулоновских взаимодействий реагирующих атомов и атомов, окружающих реакционный центр, осуществляется в вычислении величины E_{tot} реагирующей системы в зависимости от расположения атомов относительно друг друга (рис. 1).

Схема 3



На рис. 1 показано, что величина E_{tot} увеличивается с уменьшением расстояния $R_{C^1C^1'}$ и $R_{C^1C^2'}$, что свидетельствует о невозможности такого взаимодействия в рамках принятых предположений. Зависимости величин E_{tot} от координат $R_{C^1C^3'}$, $R_{C^1C^4'}$, $R_{C^1C^5'}$ в рассматриваемом интервале расстояний имеют экстремум, что указывает на образование переходного состояния в области $\sim 2.00 \text{ \AA}$.

Для установления структуры образующегося переходного состояния рассмотрим изменение плотности неспаренного электрона p_i на атомах реагирующей системы, зависимости которой от $R_{C^1C^3'}$, $R_{C^1C^4'}$, $R_{C^1C^5'}$ представлены на рис. 2, а–с.

При уменьшении $R_{C^1C^3'}$, $R_{C^1C^4'}$ и $R_{C^1C^5'}$ от 2.50 до 1.50 \AA происходит уменьшение суммарной плотности неспаренного электрона до нуля на одной половине образующегося димера и увеличение суммарной плотности неспаренного электрона на другой (атомы C^1-C^7). Представленные результаты можно интерпретировать, как процесс

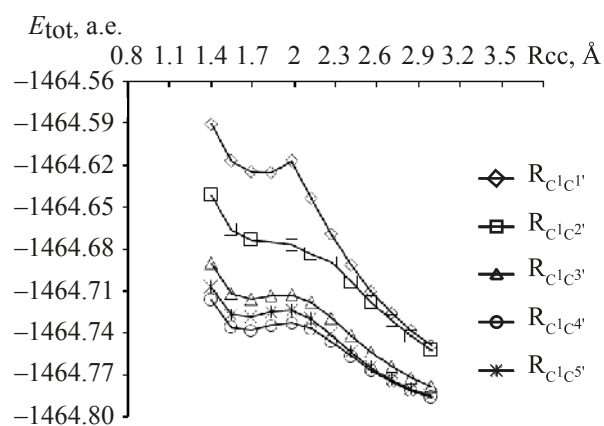


Рис. 1. Зависимости полной энергии E_{tot} реагирующей системы от координаты реакции R_{CC} при димеризации радикала 1

одноэлектронного переноса, который реализуется в интервале расстояний 2.50–1.50 \AA реагирующих атомов. Состоявшееся качественное изменение электронной структуры реагирующей системы в переходном состоянии создает условия для реком-

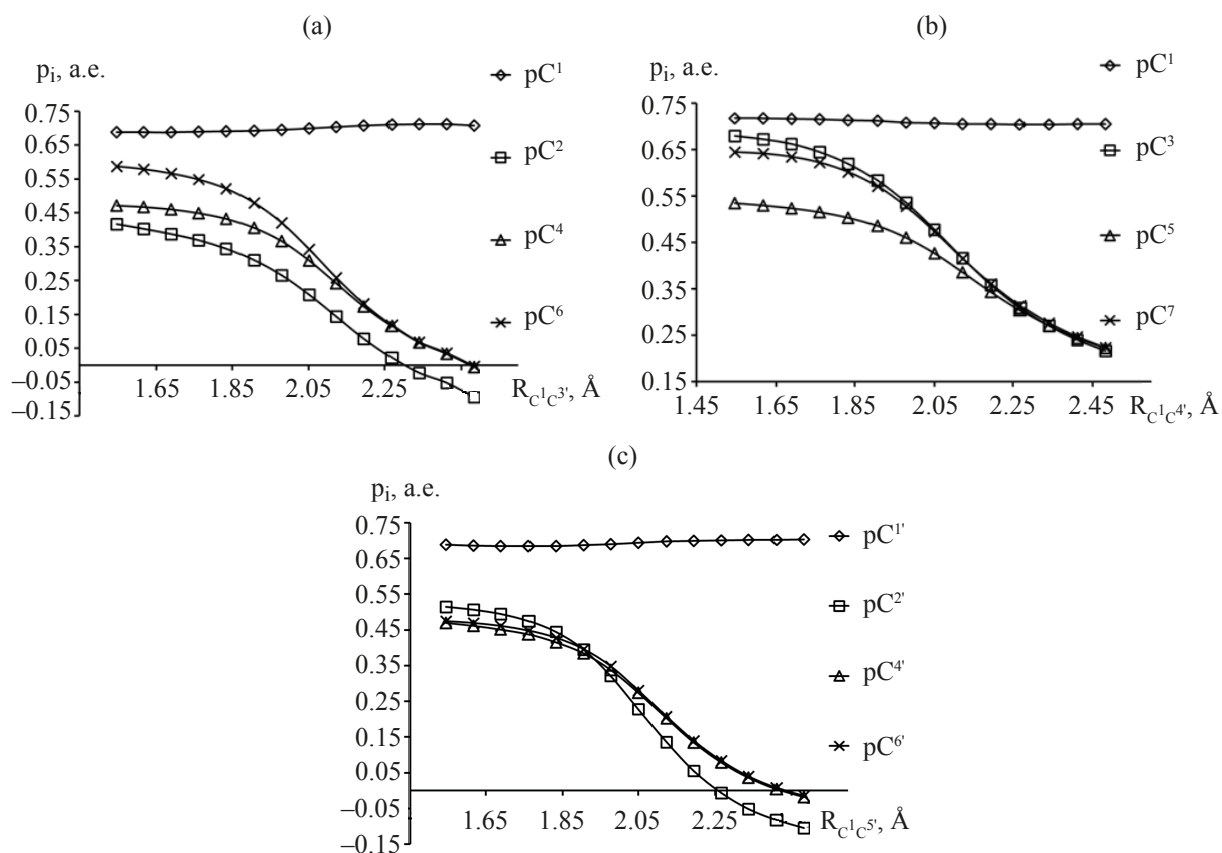


Рис. 2. Зависимости величин спиновой плотности p_i атомов от координаты реакции: (а) – $R_{C^1C^3'}$; (б) – $R_{C^1C^4'}$; (с) – $R_{C^1C^5'}$ при димеризации радикала 1

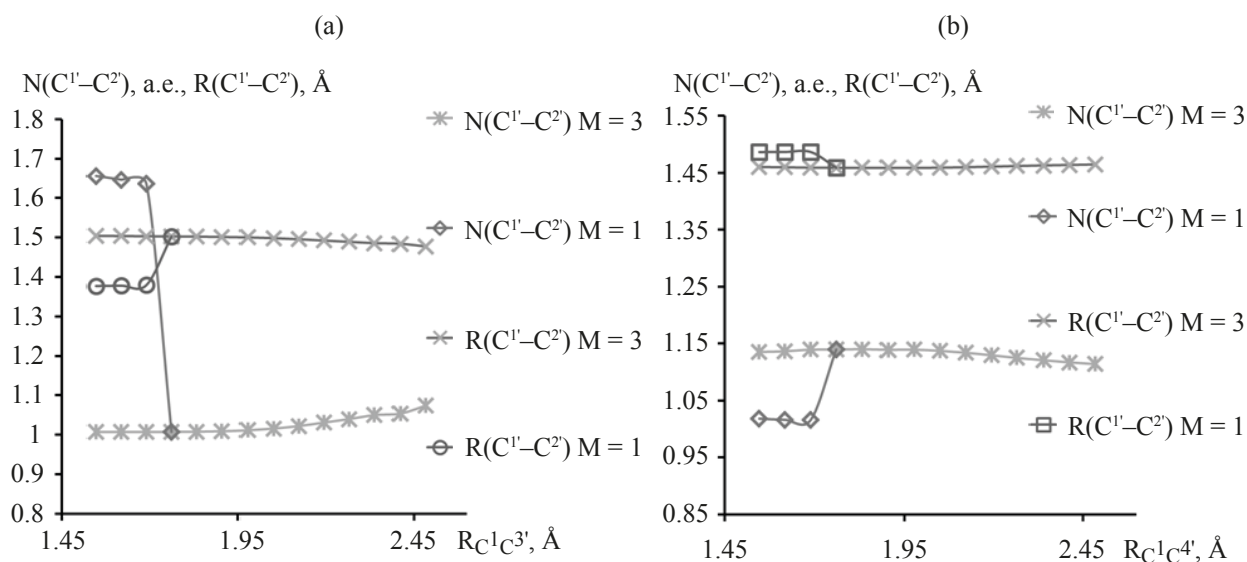


Рис. 3. Зависимости порядка связи $N(C^1-C^2)$ и длины связи $R(C^1-C^2)$ для $M=3$ и $M=1$ от координаты реакции: (а) – $R_{C^1C^3}$; (б) – $R_{C^1C^4}$ при димеризации радикала **1**

бинации неспаренных электронов с образованием синглетного электронного состояния реагирующей системы, что должно найти отражение в электронных и структурных характеристиках.

Важнейший результат одноэлектронного переноса – образование двойной связи C^1-C^2 при димеризации радикала **1** по координатам $R_{C^1C^3}$ и $R_{C^1C^5}$, в отличие от $R_{C^1C^4}$. Об этом свидетельствуют зависимости порядка связи $N(C^1-C^2)$ и длины связи $R(C^1-C^2)$ от изменения координаты реакции $R_{C^1C^3}$ и $R_{C^1C^4}$, представленные на рис. 3. Указанные характеристики в интервале $R_{CC} = 2.5$ –

1.7 Å рассчитывались для триплетного состояния ($M=3$) и в интервале 1.7–1.4 Å для синглетного состояния ($M=1$). Зависимости величин $N(C^1-C^2)$ и $R(C^1-C^2)$ по координате $R_{C^1C^5}$ аналогичны зависимостям по координате $R_{C^1C^3}$.

Таким образом, структура переходного состояния при димеризации радикала **1** с учетом переноса электрона может быть представлена на схеме 4.

Образующиеся переходные состояния в этом случае имеют иное распределение эффективных зарядов на атомах в реакционной области. На схеме 5 приведено распределение величин q_i (а.е.з.)

Схема 4

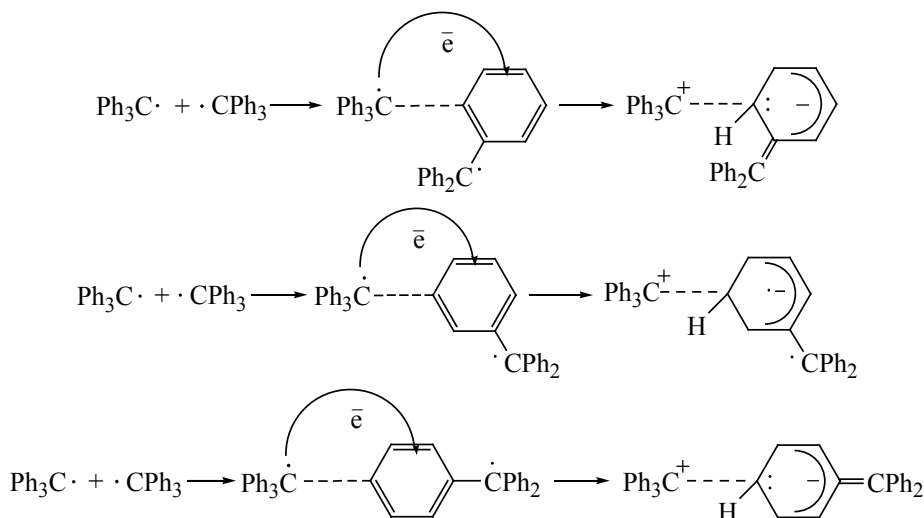
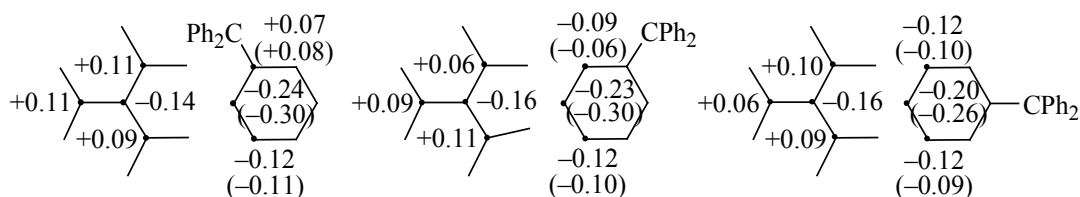


Схема 5



на атомах реакционной области для $M = 1$ при значении координаты реакции $R_{CC} = 1.7 \text{ \AA}$, в скобках – при значении 1.4 \AA .

Кулоновское взаимодействие атомов реакционной области в процессе димеризации после переноса электрона ($R_{CC} = 1.4 \text{ \AA}$) похоже на взаимодействие в начальной стадии ($R_{CC} = 1.7 \text{ \AA}$), однако величины эффективных зарядов становятся иными в бензольном кольце, которое взаимодействует с третичным атомом углерода.

Для учета совокупного кулоновского взаимодействия также были вычислены зависимости полной энергии системы в синглетном состоянии от координаты реакции R_{CC} , которое изменяется в интервале $2.0\text{--}1.4 \text{ \AA}$ с шагом 0.07 \AA (рис. 4). Кроме того, на представленные зависимости наложены зависимости величин E_{tot} , найденные для $M = 3$ в интервале $R_{CC} = 2.5\text{--}1.5 \text{ \AA}$.

Как следует из рис. 4, образование промежуточного соединения и его димера энергетически более выгодно при несимметричной димеризации в *para*-положение бензольного кольца радикала **1**. Это результат полностью соответствует экспериментальным данным [11].

Представленный выше подход исследования динамики изменения электронных характеристик в процессе реакции димеризации органических радикальных систем позволяет удовлетворительно качественно интерпретировать механизм димеризации на основе только фундаментального физического взаимодействия – кулоновского взаимодействия эффективных зарядов атомов молекулы.

Симметричный димер радикала **2** – тетрафенилгидразин получают окислением дифениламина KMnO_4 в ацетоне [13]. В то же время тетрафенилгидразин способен к диссоциации при нагревании в апротонных малополярных растворителях [14,

15] с образованием несимметричных неустойчивых димеров **5** и **6**, выступающих промежуточными продуктами в реакциях синтеза- и *o*-семидионов и их полимеров [4, 16, 17] (схема 6).

Аналогичное поведение проявляют радикалы, димеры которых представлены ниже [18–20] (схема 7).

Как и в случае радикала **1**, величины эффективных зарядов на реагирующих атомах радикала **2** так же имеют отрицательные знаки, причем заряд на атоме азота имеет существенную величину ($q_N = -0.5$ а.е.з.). Таким образом, эффективные заряды на атомах, образующих связь C–N при димеризации, предполагают отталкивание одноименных зарядов. Расширение реакционной области, представленной на схеме 8 ($R_{NC} = 3.0 \text{ \AA}$), также не предполагает димеризации благодаря кулоновскому взаимодействию между реагирующими атомами.

На рис. 5 представлены зависимости E_{tot} от R_{NN} и R_{NC} для взаимодействий $N^1\text{--}N^{1'}$, $N^1\text{--}C^{3'}$, $N^1\text{--}C^{4'}$,

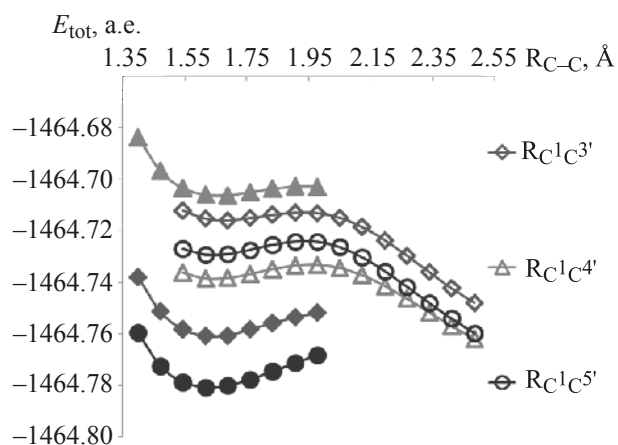


Рис. 4. Зависимости полной энергии E_{tot} реагирующей системы от координаты реакции R_{CC} в интервале $2.5\text{--}1.5 \text{ \AA}$ для $M=3$ (светлые знаки) и в интервале $2.0\text{--}1.4 \text{ \AA}$ для $M=1$ (затемненные знаки) при димеризации радикала **1**

Схема 6

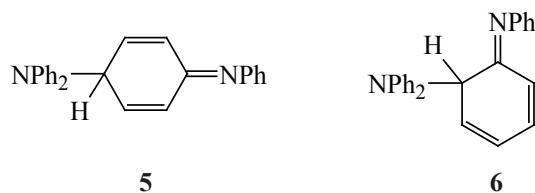


Схема 7

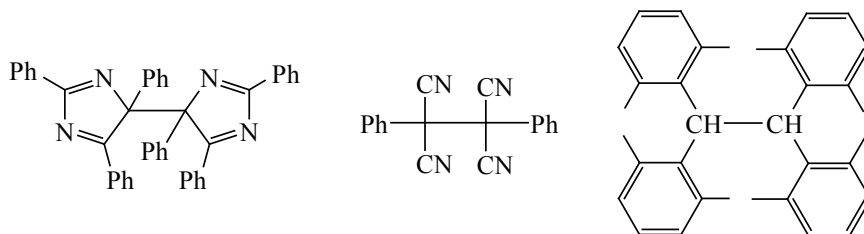
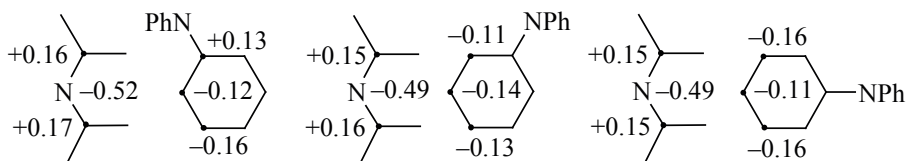


Схема 8



N^1-C^5' при димеризации радикала **2** в триплетном состоянии ($M = 3$). Координаты реакции R_{NN} и R_{NC} изменялись в интервале 3.00–1.40 Å с шагом 0.07 Å.

Как следует из рис. 5, происходит увеличение величины E_{tot} с уменьшением расстояния R , что соответствует реализуемым кулоновским взаимодействиям атомов реакционной области, представленным на схеме 8. Однако, зависимости E_{tot} от $R_{N^1C^3'}$, $R_{N^1C^4'}$, $R_{N^1C^5'}$ имеют экстремумы в области

1.8–1.9 Å, что свидетельствует об образовании переходного состояния с существенным изменением электронного состояния реагирующей системы.

Для установления структуры переходного состояния рассмотрим изменение плотности неспаренного электрона p_i на атомах реагирующих систем в зависимости от $R_{N^1C^3'}$, $R_{N^1C^4'}$, $R_{N^1C^5'}$ (рис. 6).

При уменьшении величины R_{NC} до 1.5 Å происходит уменьшение до нуля плотности неспаренного электрона, локализованной на атомах первой половины димера независимо от направления димеризации. В то же время наблюдается увеличение плотности неспаренного электрона на атомах второй половины димера. Более существенное увеличение плотности неспаренного электрона происходит на атомах $C^{2'}$, $C^{4'}$, $C^{6'}$ при димеризации по связям $N^1-C^{3'}$ и $N^1-C^{5'}$, на атомах $C^{3'}$, $C^{5'}$, $C^{7'}$ при димеризации по связи $N^1-C^{4'}$.

Представленные выше результаты можно интерпретировать как одноэлектронный перенос от одного взаимодействующего радикала к другому, который реализуется в интервале изменения величины R_{NC} , равной 2.00–1.50 Å. Изменение элек-

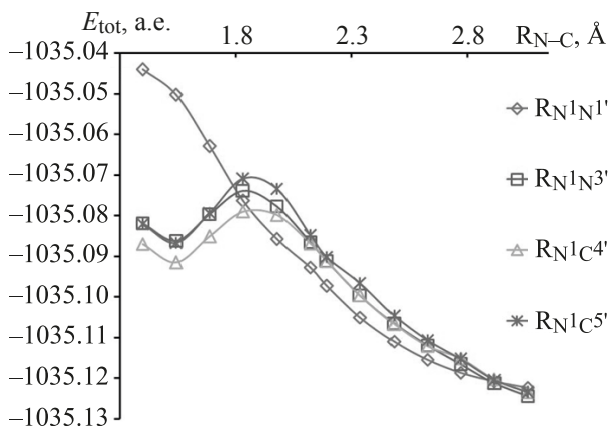


Рис. 5. Зависимости полной энергии E_{tot} реагирующей системы от координат реакции R_{NN} и R_{NC} при димеризации радикала **2**

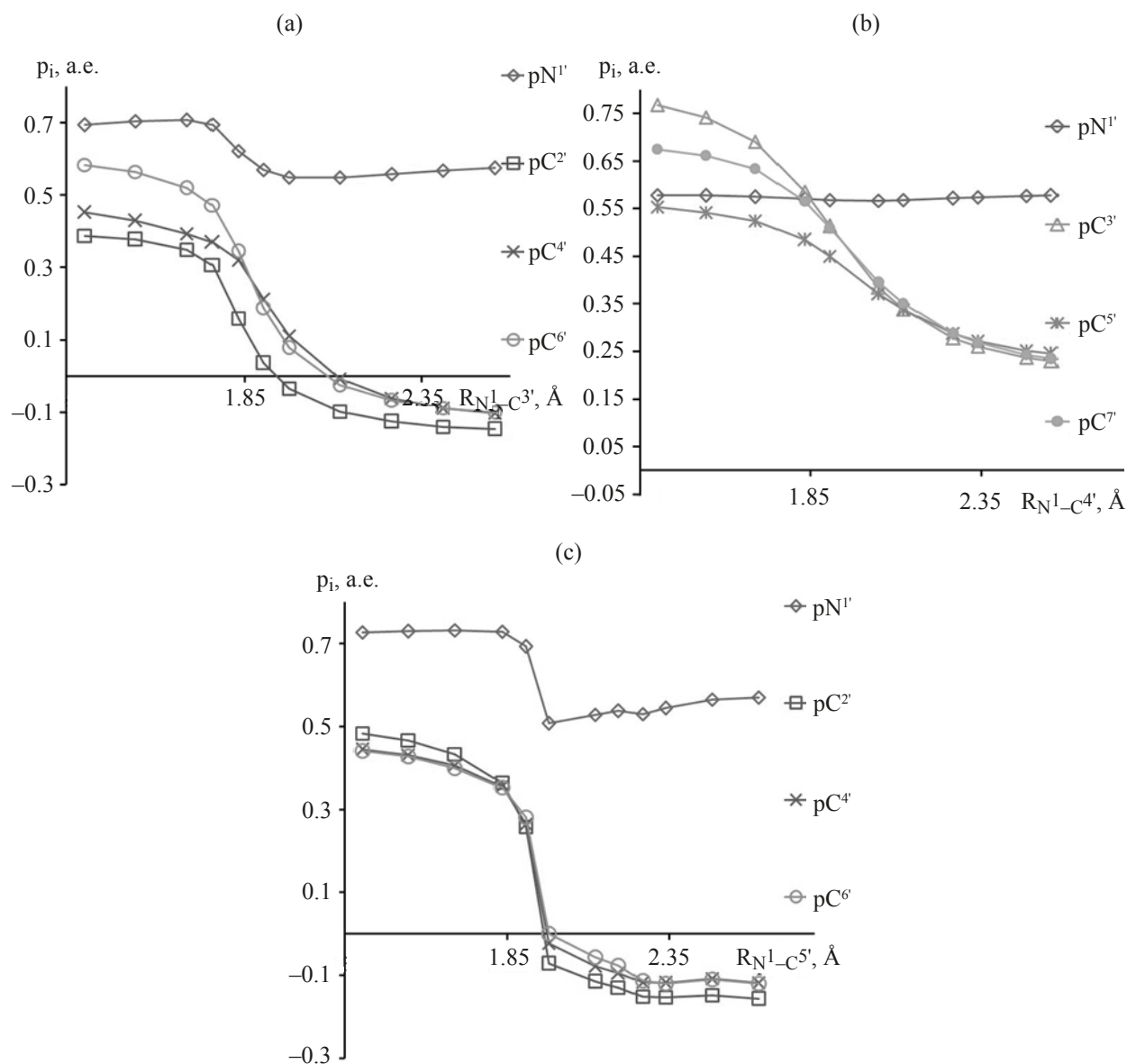


Рис. 6. Зависимости величин плотности неспаренного электрона атомов p_i от координаты реакции: (а) – $R_{N^1C^3}$; (б) – $R_{N^1C^4}$; (с) – $R_{N^1C^5}$ при димеризации радикала **2**

тронного состояния промежуточного соединения создает условия для рекомбинации неспаренных электронов с образованием синглетного электронного состояния ($M = 1$) реагирующей системы, приводящей к изменению электронных и структурных характеристик в промежуточном соединении.

Для исследования изменения электронных и структурных характеристик в промежуточном состоянии вычислим зависимости порядка связи $N(N^1-C^2)$ и длины связи $R(N^1-C^2)$ от изменения координаты реакции $R_{N^1C^3}$ и $R_{N^1C^4}$ в интервале

3.0–1.7 Å для триплетного состояния ($M = 3$) и в интервале 1.7–1.4 Å для синглетного состояния ($M = 1$) (рис. 7). Зависимости величин $N(N^1-C^2)$ и $R(N^1-C^2)$ по координате $R_{N^1C^5}$ аналогичны зависимостям по координате $R_{N^1C^3}$. Как видно из полученных результатов, одноэлектронный перенос приводит к образованию двойной связи N^1-C^2 при димеризации радикала **2** по координате реакции $R_{N^1C^3}$ и $R_{N^1C^5}$.

Таким образом, структура переходного состояния при димеризации радикала **2** с учетом переноса электрона может быть представлена на схеме 9.

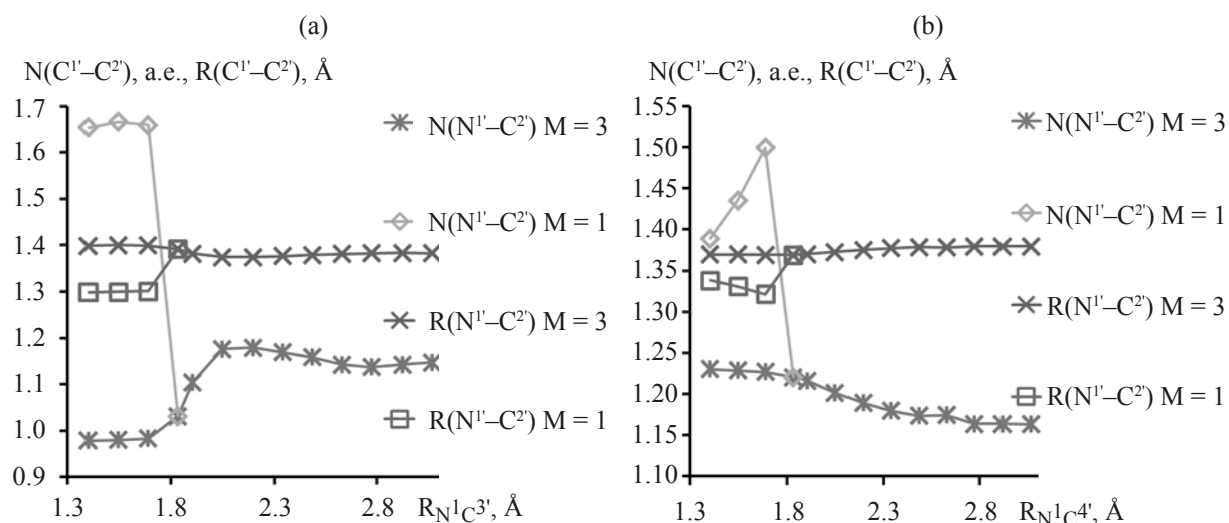


Рис. 7. Зависимости порядка связи $N(N^1-C^2)$ и длины связи $R(N^1-C^2)$ для $M=3$ и $M=1$ от координаты реакции: (a) – $R_{N^1C^3}$; (b) – $R_{N^1C^4}$ при димеризации радикала 2

Естественно, что образующиеся переходные состояния имеют иное распределение эффективных зарядов в реакционной области. На схеме 10 представлено распределение величин q_i (а.е.з) на атомах реакционной области взаимодействующих радикалов для синглетного состояния реагирующей системы при значении координаты реакции $R_{NC} = 2.0$ Å, в скобках – при значении 1.4 Å.

Сравнивая данные, представленные на схемах 8 и 10, можно видеть, что распределение эффективных зарядов на атомах реакционной области изменилось в результате состоявшегося одноэлек-

Схема 9

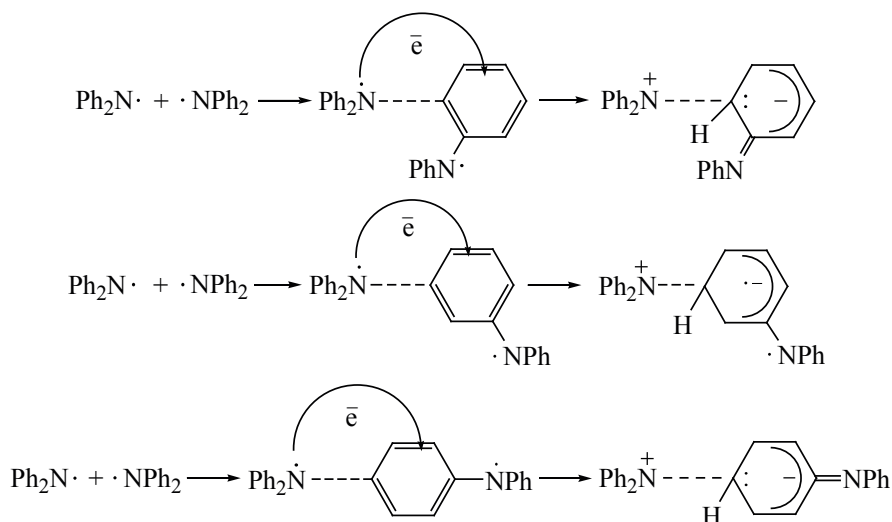
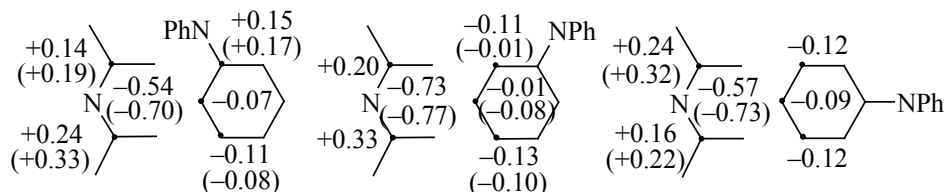


Схема 10



тронного переноса. Эти изменения создают более благоприятное распределение эффективных зарядов для кулоновского взаимодействия в реакционной области при димеризации по связям $N^1-C^{3'}$ и $N^1-C^{5'}$.

Для учета совокупного кулоновского взаимодействия были вычислены зависимости полной энергии E_{tot} реагирующей системы в синглетном состоянии от координаты реакции R_{NC} , которая изменяется в интервале 2.00–1.40 Å с шагом 0.07 Å (рис. 8). Кроме того, на зависимости E_{tot} от R_{NC} наложены зависимости E_{tot} , найденные для триплетного состояния реагирующей системы в интервале $R_{NC} = 2.5-1.5$ Å.

Как следует из рис. 8, значения E_{tot} при образовании промежуточных состояний и их димеров при несимметричной димеризации в *n*- и *o*-положения бензольного кольца радикала **2** – сопоставимые величины. Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным [16–18].

ВЫВОДЫ

Несимметричная димеризация стабильных органических радикалов обеспечивается кулоновским взаимодействием эффективных зарядов атомов, которое усиливается переносом электрона от атома-донора одного радикала к атому-акцептору другого радикала. Существование одноэлектронного переноса, как необходимого естественного процесса при несимметричной димеризации, позволяет понять роль природы растворителя при взаимодействии радикалов между собой.

Одноэлектронный перенос представляет собой квантовый эффект преодоления дуальной частицей потенциального барьера. Существенное изменение полярности растворителя также существенно изменяет характеристики потенциального барьера, коэффициент прозрачности которого весьма мал в высокополярных средах. Поэтому в полярных средах несимметричная димеризация радикалов отсутствует из-за маловероятного протекания одноэлектронного переноса.

Естественно, что при симметричной димеризации одноэлектронный перенос не происходит, так как невозможно выделить на координате реакции атом-донор и атом-акцептор. В то же время

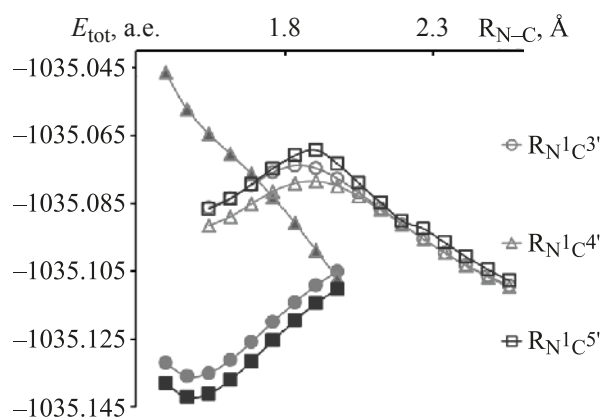


Рис. 8. Зависимости полной энергии E_{tot} реагирующей системы от координаты реакции R_{NC} в интервале 2.5–1.5 Å для $M = 3$ (светлые знаки) и в интервале 2.00–1.40 Å для $M = 1$ (затемненные знаки) при димеризации радикала **2**

полученные результаты показали, что распределение эффективных зарядов на атомах радикалов чувствительно к внешним воздействиям. Можно предположить, что в высокополярных средах происходит существенное изменение распределения эффективных зарядов на атомах реакционной области, которое обеспечивает реализацию кулоновского взаимодействия, приводящего к образованию симметричных димеров.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Худяков И.В., Левин П.П., Кузьмин В.А. *Усп. хим.* **1980**, *49*, 1990–2031. [Khudyakov I.V., Levin P.P., Kuz'min V.A. *Russ. Chem. Rev.* **1980**, *49*, 982–1002.] doi 10.1070/RC1980v049n10ABEN002523
2. Танасейчук Б.С. *ЖОрХ.* **2004**, *40*, 629–632. [Tanaseichuk B.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 603–606.] doi 10.1023/B:RUJO.0000036094.21048.63
3. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. *Органическая химия свободных радикалов*. М.: Химия, **1979**.
4. Welzel P., Dietz C., Ehardt G. *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3550–3565. doi 10.1002/cber.19751081117
5. Musso H. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2881–2886. doi 10.1002/cber.19590921134
6. Томилин О.Б., Танасейчук Б.С., Бояркина О.В. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 1584–1593. [Tomilin O.B., Tanaseichuk B.S., Boyarkina O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1576–1586.] doi 10.1134/S1070428016110051

7. Томилин О.Б., Бояркина О.В., Танасейчук Б.С. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 1813–1823. [Tomilin O.B., Boyarkina O.V., Tanaseichuk B.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 2049–2056.] doi 10.1134/S1070428020120015
8. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabrowski C.F., Frisch M.J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627. doi 10.1021/j100096a001
9. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261. doi 10.1063/1.1677527
10. Neese F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78. doi 10.1002/wcms.81
11. Takeuchi H., Nagai T., Tokura N. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1971**, *44*, 753–756. doi 10.1246/bcsj.44.753
12. Conant J.B., Small L.F., Taulor B.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 1959–1974. doi 10.1021/ja01684a026
13. Гатгерман Л., Виланд Г. *Практические работы по органической химии*. М.: ГХН, **1948**.
14. Cain C.K., Wisclogle F.Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1163–1169. doi 10.1021/ja01862a050
15. Танасейчук Б.С., Живечкова Л.А., Ермишов А.Ю. *ЖОрХ*. **1972**, *8*, 758–760.
16. Welzel P., Günter L., Eckhardt G. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3624–3639. doi 10.1002/cber.19741071116
17. Wieland H. *Lieb. Ann.* **1911**, *381*, 200–216. doi 10.1002/jlac.19113810203
18. White D.M., Sonnenberg J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3825–3829. doi 10.1021/ja00968a027
19. Hartzler H.D. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2654–2658. doi 10.1021/jo01346a047
20. Lankamp H., Nauta W.Th., MacLean C. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 249–254. doi 10.1016/S0040-4039(00)75598-5

About the Mechanism of Dimerization of Stable Organic Radicals

O. B. Tomilin*, O. V. Boyarkina**, and B. S. Tanaseichuk

Mordovian State University, ul. Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005 Russia

e-mail: *tomilinob@mail.ru; **boyarkinaov@mail.ru

Received January 14, 2021; revised January 23, 2021; accepted January 24, 2021

In the case of asymmetric dimerization of triphenylmethyl and diarylaminy radicals, the dynamics of the change in the density distribution of an unpaired electron versus the reaction coordinate corresponds to one-electron transfer from an atom that is a formal carrier of an unpaired electron to the benzene ring. The regularities of the formation of dimerization products are determined by the Coulomb interaction of effective charges on the atoms of the reacting system. In polar media, the transparency coefficient of the potential barrier to one-electron transfer decreases, which determines the absence of asymmetric dimerization of radicals.

Keywords: stable organic radicals, asymmetric dimerization, one-electron transfer, Coulomb interaction, reaction coordinate