

УДК 547.12

ОДНОЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС ПРИ ДИМЕРИЗАЦИИ ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

© 2022 г. О. Б. Томилин*, О. В. Бояркина, Б. С. Танасейчук

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

Поступила в редакцию 02.11.2021 г.

После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 16.12.2021 г.

Реализация стадии одноэлектронного переноса при димеризации феноксильных радикалов подтверждена проведенными квантово-химическими расчетами. Одноэлектронный перенос осуществляется на определенном расстоянии между взаимодействующими атомами, которое превышает длину образующейся химической связи. Образовавшееся новое состояние электронной структуры реагирующей системы определяет направление димеризации благодаря кулоновским взаимодействиям. На возможность осуществления одноэлектронного переноса существенное влияние оказывают стерические факторы и полярность растворителя.

Ключевые слова: феноксильные радикалы, симметричная и несимметричная димеризация, одноэлектронный перенос, катион-радикал, ионная пара, кулоновское взаимодействие, координата реакции

DOI: 10.31857/S0514749222050019, **EDN:** CTFLCJ

ВВЕДЕНИЕ

Реакционная способность органических соединений обуславливает протекание реакций электрофильного и нуклеофильного присоединения за счет кулоновского взаимодействия разноименно заряженных атомов реагентов, а также радикального присоединения, основанного на взаимодействии атомов с высокой плотностью неспаренного электрона. Если кулоновское взаимодействие разноименных эффективных зарядов атомов реагентов представляет собой одно из фундаментальных физических взаимодействий, то взаимодействие атомов молекул с высокой плотностью неспаренного электрона не имеет фундаментального физического обоснования.

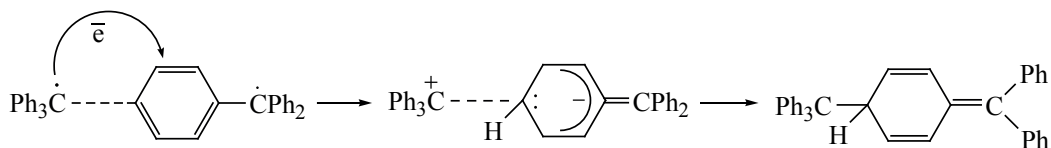
Считаем, что взаимодействие органических радикальных соединений представляет собой одно-

электронный перенос от молекулы субстрата к реагенту или наоборот с последующим кулоновским взаимодействием образующихся эффективных зарядов на атомах реагирующих молекул.

Показано [1], что несимметричная димеризация дифениламина и трифенилметила протекает в результате одноэлектронного переноса по донорно-акцепторному типу (схема 1).

Этот результат не вызывает серьезных возражений, так как именно несимметричность реагирующей системы обеспечивает возможность донорно-акцепторного взаимодействия. Как правило [2–4], несимметричной димеризации органических стабильных радикалов способствует наличие малополярных или неполярных растворителей, что обеспечивает условия взаимодействия, близкие к условиям взаимодействия в модели изолированных молекул.

Схема 1



Однако в случае симметричной димеризации органических стабильных радикалов существует тождественность донорно-акцепторных свойств реагирующих атомов, что и является причиной постулирования особого вида взаимодействия атомов с наибольшей плотностью неспаренного электрона. Описание механизма симметричной димеризации в рамках кулоновского взаимодействия возможно, если предположить, что в реальных условиях симметрично димеризующиеся радикалы имеют различную электронную структуру.

Образование симметричных и несимметричных димеров пространственно-затрудненных феноксильных радикалов во многом обусловлено особенностями их строения. Самым простым и доступным методом синтеза феноксилов является окисление фенолов одноэлектронными окислителями: либо оксидами металлов Ag_2O , MnO_2 , PbO_2 в неполярных растворителях, либо феррицианидом калия в щелочной среде.

Независимо от вида окислителя фенолов **1** возможно образование как симметричного, так и несимметричного димера. Так, при окислении [5] 2,6-ди-*трет*-бутилфенола феррицианидом калия в щелочной среде был получен симметричный димер **2** – 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-1,1'-дигидро-2,5,2',5'-бис-циклогексадиен-4,4'-дион. Данный димер и продукт его дальнейшего окисления – дифенохинон **3** – были получены также [6] при использовании в качестве окислителя оксида серебра в бензоле, при этом наличие кисло-

рода не оказывает влияния на это взаимодействие (схема 2).

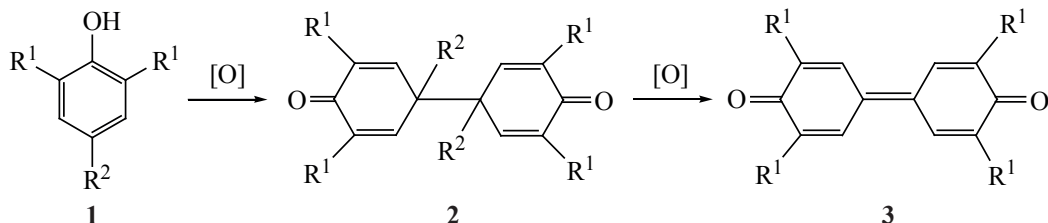
При изучении окисления замещенных фенолов одноэлектронными окислителями было установлено [7], что наличие пространственно-объемных заместителей ($\text{R}^1 = i\text{-Bu}$, $t\text{-Bu}$, $i\text{-Pr}$, $\text{R}^2 = \text{H}$) способствует преимущественному образованию 4,4-дифенохинонов **3**. Однако уменьшение пространственных затруднений при атаке атома кислорода, например, за счет метильной группы ($\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$), приводит к образованию полифеноловых эфиров **5**, которые образуются из простых хиноловых эфиров **4** – продуктов несимметричной димеризации феноксильных радикалов (схема 3).

Способность образовывать хиноловые эфиры **4** также характерна, например, для 2,4,6-трифенилфеноксила, 4-метокси-2,6-дифенилфеноксила, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенилфеноксила, 2,5-ди-*трет*-бутил-4-метоксифеноксила [8–11].

При окислении фенолов со свободными *орто*-положениями образуются *орто-орто*, *орто*-атом кислорода O димеры [10, 12], например, 4,4',5,5'-тетраметокси-2,2'-дифенохинон при окислении 3,4-диметоксифенола феррицианидом калия в щелочной среде.

Полученные при окислении 4-фенил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола щелочным феррицианидом калия радикалы не образуют димеров, но взаимодействуют с кис-

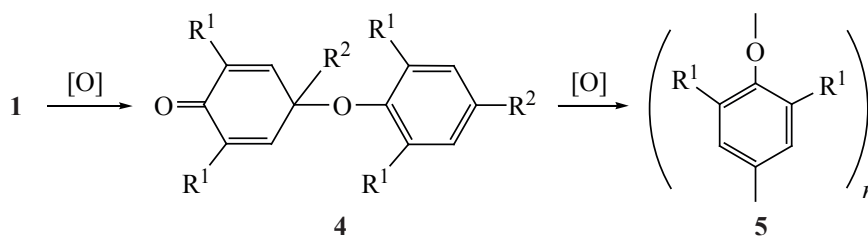
Схема 2



[O]: Ag_2O , PbO_2 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (KOH).

$\text{R}^1 = i\text{-Bu}$, $t\text{-Bu}$, $i\text{-Pr}$; $\text{R}^2 = \text{H}$.

Схема 3



[O]: Ag₂O, PbO₂, K₃Fe(CN)₆ (KOH).

R¹ = Me, *t*-Bu, Ph; R² = H, OMe, Ph.

лородом с образованием соответствующих пероксидов [13, 14].

Воздействие [15–18] на фенолы различных окислителей и ионизирующего излучения в полярных и неполярных растворителях приводит к образованию на первой стадии катион-радикала фенола, который регистрируется инструментальными методами, и его последующей трансформации в стабильный феноксильный радикал (схема 4).

В различных растворителях катион-радикалы, как заряженные частицы, могут быть ассоциированы в ионные пары. Так, например, изучено [19–21] влияние природы растворителя на образование стабильных катион-радикалов ряда ароматических аминов. Согласно проведенным исследованиям, в растворителях с относительно высокой диэлектрической проницаемостью (CH₃CN, C₂H₄Cl₂) наблюдается ассоциация катион-радикальных солей в сольватно разделенные ионные пары, константа диссоциации которых уменьшается с уменьшением величины диэлектрической проницаемости. В хлорбензоле, анизоле образуются контактные ионные пары.

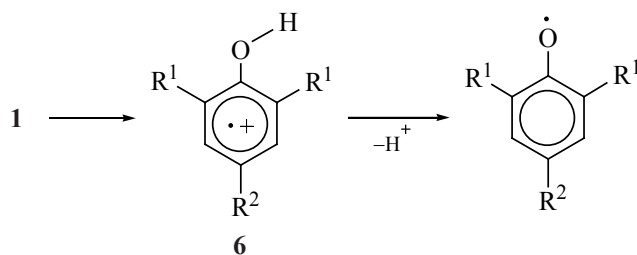
Делокализация заряда по катион-радикальному остову и увеличение размера аниона уменьшают электростатическое взаимодействие между иона-

ми. В целом, наличие этого электростатического взаимодействия оказывает возмущающее действие на электронную структуру катион-радикалов, что проявляется, например, в смещении частот поглощения. Причем, чем более тесно связан катион-радикал с анионом, тем более значительно данное воздействие.

Анионом в ионной паре катион-радикала фенола может быть гидроксильная группа щелочного раствора при окислении феррицианидом натрия или калия. Гидроксильная группа ионной пары может быть образована в процессе окисления оксидами PbO₂, Ag₂O и др. Согласно [6], при окислении 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола оксидом серебра часть кислорода, которая в конечном итоге попадает в образующийся пероксид, поступает непосредственно из Ag₂O. Возможными ионными парами, образующимися с участием катион-радикала фенола, являются ArOH⁺OH⁻, ArONa⁺OH⁻. Известно, что феноляты обладают более выраженными электронодонорными свойствами, чем фенолы.

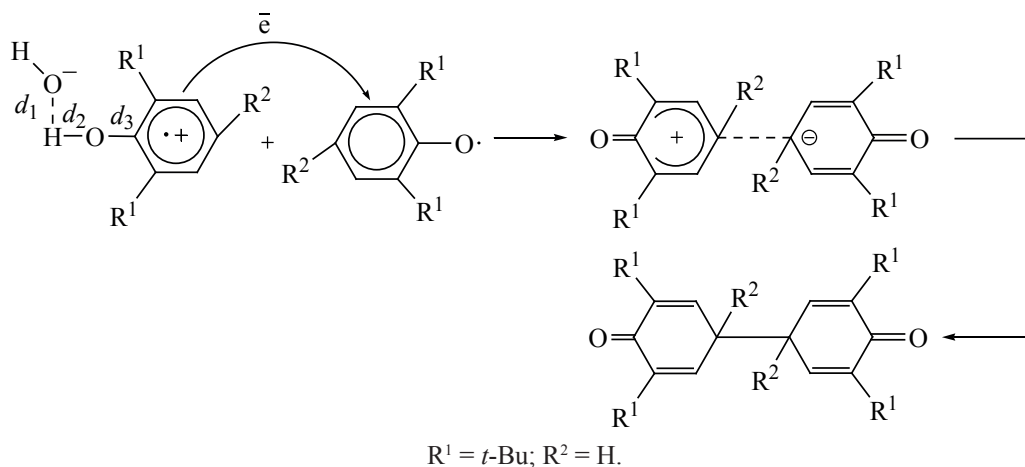
Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что симметричный димер является продуктом взаимодействия ионной пары катион-радикала фенола и образовавшегося феноксильного радикала (схема 5).

Схема 4



R¹ = H, Me, OMe, Ph; R² = H, OMe.

Схема 5



Исследованию взаимодействия органических радикалов на примере димеризации различных феноксильных радикалов посвящена настоящая работа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для системности исследования закономерностей димеризации феноксильных радикалов первоначально рассмотрено взаимодействие ионной пары катион-радикала фенола и феноксильного радикала для $R^1 = t\text{-Bu}$ и $R^2 = \text{H}$ (схемы 6–8).

Оценку процесса одноэлектронного переноса проводили на основе величины $P_{\text{фен}}$, определяемой как суммарная спиновая плотность на атомах феноксильной части реагирующей системы:

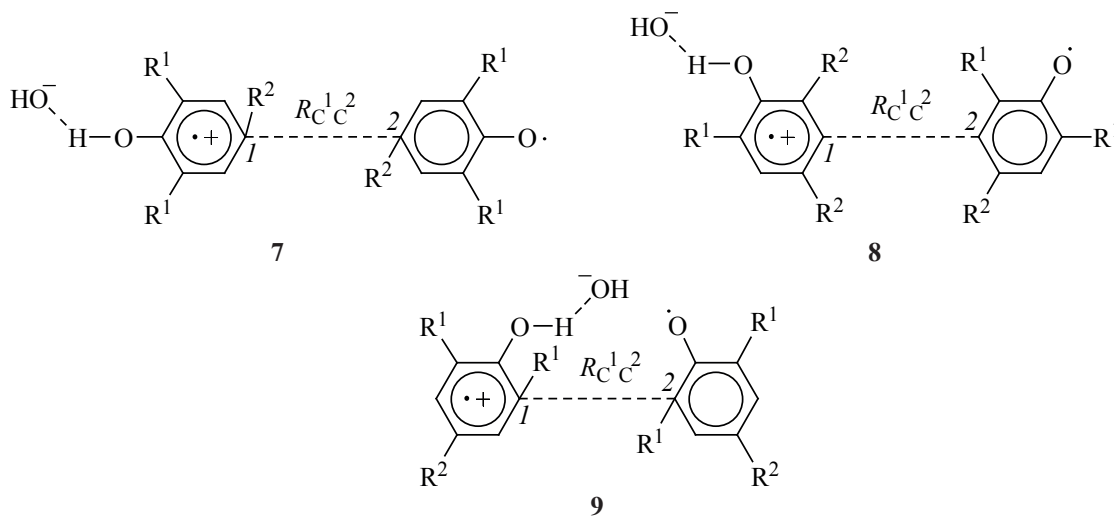
$$P_{\text{фен}} = \sum_i P_i, \quad (1)$$

где $P_{\text{фен}}$ – суммарная спиновая плотность на атомах феноксильной части димера; P_i – спиновая плотность i -го атома феноксильной части димера.

На рис. 1 представлено изменение величины $P_{\text{фен}}$ в зависимости от координаты реакции $R_C^{1,2}$ (R_{CO}) при мультиплетности $M = 3$ для димеров **7** и **16**.

Отметим, что аналогичная зависимость величины $P_{\text{фен}}$ от координаты реакции $R_C^{1,2}$ для димера **7** характерна для димеров **8, 9, 13–15**. Уменьшение величины $P_{\text{фен}}$ при уменьшении координаты реакции R характерно для димеров **10–12, 16–18**.

Схема 6



$R^1 = t\text{-Bu, Ph}; R^2 = \text{H, } t\text{-Bu, Ph}.$

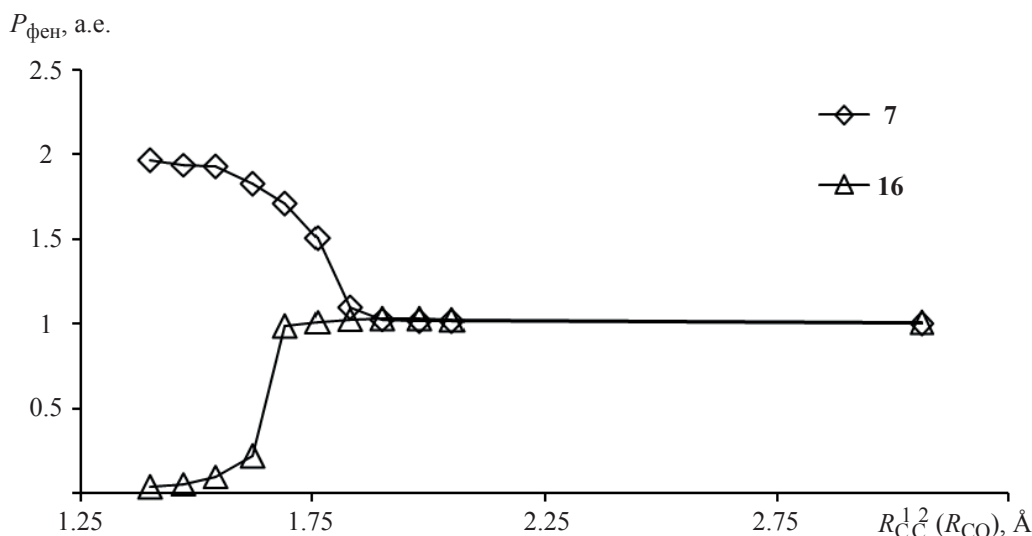


Рис. 1. Суммарная спиновая плотность $P_{\text{фен}}$ на атомах феноксильной части димеров **7** и **16** ($R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{H}$) в зависимости от координаты реакции $R_{\text{C}1\text{C}2}^{1,2}(R_{\text{CO}})$ при мультиплетности $M = 3$

димеров **10–12**, **17** в интервале $1.5 \text{ \AA} \leq R \leq 2 \text{ \AA}$ и для димеров **16**, **18** в интервале $1.5 \text{ \AA} \leq R \leq 1.65 \text{ \AA}$ происходит уменьшение величины $P_{\text{фен}}$ от 1.00 до 0.00 а.е. и, соответственно, осуществляется одноэлектронный перенос от феноксильного радикала к ионной паре катион-радикала фенола. Изменение направления одноэлектронного переноса не вызывает удивления, так как энергии верхней занятой спин-орбитали (ВЗСО) и нижней вакантной спин-орбитали (НВСО) феноксильного радикала и ионной пары катион-радикала фенола незначительно отличаются (см. экспериментальную часть).

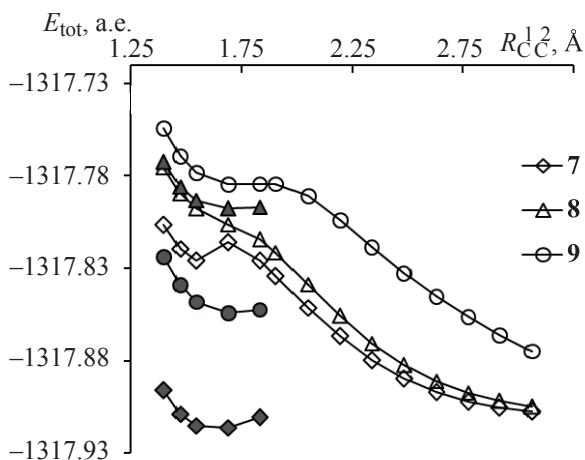


Рис. 2. Зависимость полной энергии E_{tot} от величины координаты реакции $R_{\text{C}1\text{C}2}^{1,2}$ при мультиплетности $M = 3$ (светлые знаки) и $M = 1$ (затемненные знаки) для реагирующих систем **7–9** ($R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{H}$)

Участвующие во взаимодействии атомы углерода и кислорода имеют отрицательные эффективные заряды q , величины которых мало изменяются с изменением координаты реакции R . Например, для димера **7** при $R_{\text{C}1\text{C}2}^{1,2} = 3.06 \text{ \AA}$ значения $q_{\text{C}1}^1$ и $q_{\text{C}2}^2$ составляют -0.102 и -0.106 а.е.з., при $R_{\text{C}1\text{C}2}^{1,2} = 2.05 \text{ \AA}$ составляют -0.102 и -0.106 а.е.з., при $R_{\text{C}1\text{C}2}^{1,2} = 1.69 \text{ \AA}$ составляют -0.220 и -0.224 а.е.з., при $R_{\text{C}1\text{C}2}^{1,2} = 1.4 \text{ \AA}$ составляют -0.217 и -0.224 а.е.з., соответственно.

Однако это обстоятельство не следует понимать как запрет на взаимодействие при димеризации из-за кулоновского отталкивания. Реакционная зона взаимодействия включает и другие близлежащие атомы, имеющие разноименные эффективные заряды. Поэтому суммарную оценку возможности взаимодействия можно устанавливать только по изменению величины полной энергии E_{tot} реагирующих систем **7–18** от величины R , зависимость которой представлена на рис. 2–4, для мультиплетности $M = 1$ при $1.4 \text{ \AA} \leq R_{\text{C}1\text{C}2}^{1,2} \leq 1.8 \text{ \AA}$ и для мультиплетности $M = 3$ при $1.4 \text{ \AA} \leq R_{\text{C}1\text{C}2}^{1,2} \leq 3.0 \text{ \AA}$.

Как видно из рис. 2, при уменьшении величины $R_{\text{C}1\text{C}2}^{1,2}$ происходит увеличение полной энергии E_{tot} . Однако одноэлектронный перенос изменяет электронную структуру реагирующей системы, а также ее мультиплетность, которая становится равной $M = 1$. Изменение мультиплетности для систем **7** и **9** приводит к уменьшению полной энергии E_{tot} , для системы **8** – к увеличению значений

E_{tot} . Сходное изменение величины E_{tot} наблюдается при несимметричной димеризации радикалов с образованием в димерах **10–15** С–С связи, как это показано на рис. 3.

Образование при несимметричной димеризации связи С–О также предполагает одноэлектронный перенос, изменяющий мультиплетность реагирующей системы, с последующим кулоновским взаимодействием эффективных зарядов ее атомов. Любопытно отметить, что в радикалах **16–18** происходит перенос электрона от феноксильной части реагирующей системы к ионной паре катион-радикала фенола (рис. 1) с последующим образованием димера (схема 9).

Как видно из рис. 4, изменение величины E_{tot} при несимметричной димеризации с образованием С–О связи и при аналогичной димеризации с образованием С–С связи сходно.

Представленные на рис. 1–4 результаты расчетов показывают, что существует набор различных донорно-акцепторных взаимодействий при димеризации рассмотренных систем **7–18**. Однако выбор реальных процессов будет обуславлен единой зависимостью энергии E_{tot} от величины координаты реакции $R_{\text{CC}}^{1,2}$ (R_{CO}), которая позволит оценить величины соответствующих активационных барьеров. В связи с тем, что туннелирование электрона (одноэлектронный перенос) имеет определенную протяженность потенциального барьера, построение такой зависимости с изменением мультиплетности в реагирующей системе представляет собой

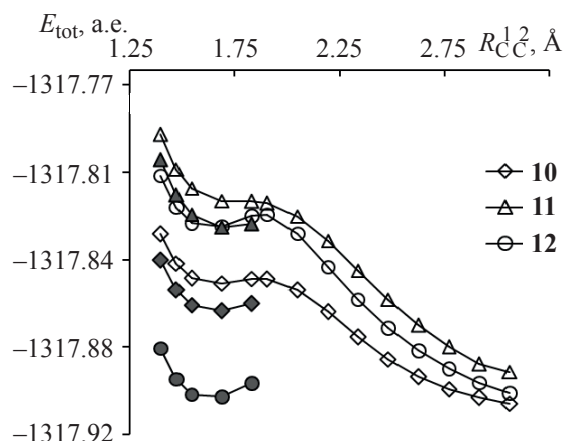


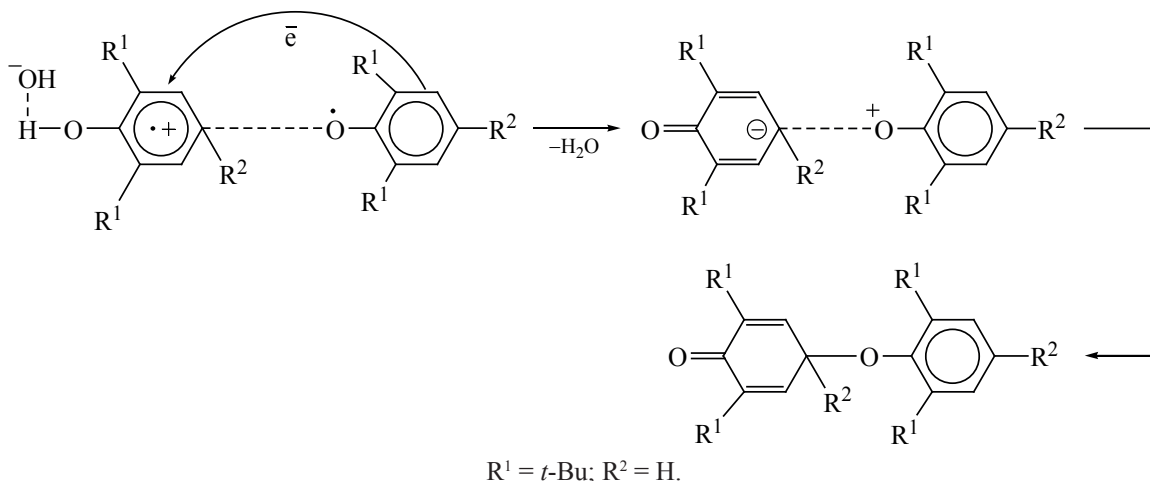
Рис. 3. Зависимость полной энергии E_{tot} от величины координаты реакции $R_{\text{CC}}^{1,2}$ при мультиплетности $M = 3$ (светлые знаки) и $M = 1$ (затемненные знаки) для реагирующих систем **10–12** ($R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{H}$)

самостоятельную теоретическую задачу, которая не имеет строгого решения. Ее качественным решением может быть вычисление величины ΔE по уравнению:

$$\Delta E = E_{\text{totmin}}(\text{димера}) - E_{\text{totmin}}(\text{реагирующей системы}), \quad (2)$$

где $E_{\text{totmin}}(\text{димера})$ – минимальное значение E_{tot} (E_{totmin}) с мультиплетностью $M = 1$; $E_{\text{totmin}}(\text{реагирующей системы})$ – значение суммы E_{tot} феноксильного радикала и ионной пары катион-радикала фенола в изолированном состоянии, что предполагает отсутствие взаимодействия между ними. Если величина $\Delta E < 0$, то протекание реакции по данному пути энергетически предпочтительно, так как в этом случае реализуется относительно незначи-

Схема 9



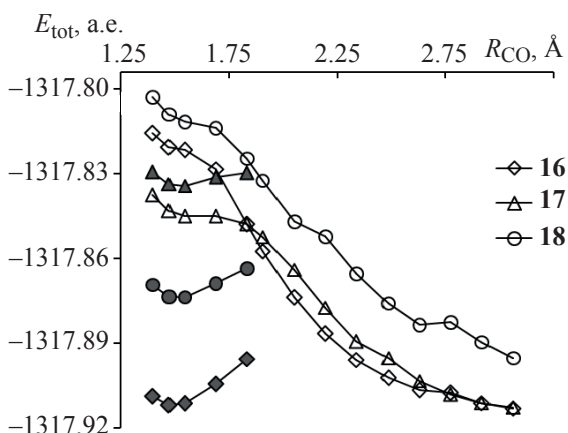


Рис. 4. Зависимость полной энергии E_{tot} от величины координаты реакции R_{CO} при мультиплетности $M = 3$ (светлые знаки) и $M = 1$ (затемненные знаки) реагирующих систем **16–18** ($R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{H}$)

тельный активационный барьер. Увеличение по абсолютной величине отрицательной величины ΔE обуславливает уменьшение энергии активации. Если $\Delta E > 0$, протекание реакции энергетически невыгодно из-за большого активационного барьера.

В табл. 1 представлены сводные данные, указывающие направления одноэлектронного переноса между атомами в реагирующих системах **7–18**, величины минимумов полной энергии E_{totmin} образующихся димеров и величины ΔE .

Таблица 1. Направления одноэлектронного переноса (ионная пара катион-радикала фенола \leftrightarrow феноксил), величины E_{totmin} ($M = 1$), ΔE и координаты реакции R_{min} реагирующих систем **7–18** ($R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{H}$)

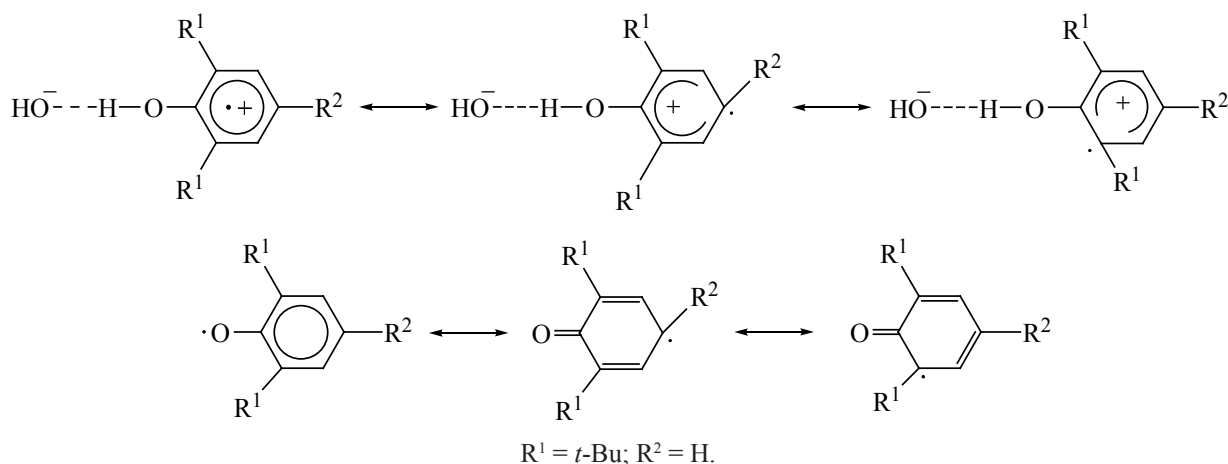
Димер	Направление переноса электрона	E_{totmin} , а.е. (R_{min} , Å)	ΔE , а.е.	Димер	Направление переноса электрона	E_{totmin} , а.е. (R_{min} , Å)	ΔE , а.е.
7	<i>пара</i> \rightarrow <i>пара</i>	-1317.917 (1.62)	-0.014	13	<i>орто</i> \rightarrow <i>мета</i>	- ^a	-
8	<i>мета</i> \rightarrow <i>мета</i>	-	-	14	<i>пара</i> \rightarrow <i>мета</i>	-	-
9	<i>орто</i> \rightarrow <i>орто</i>	-1317.854 (1.69)	0.049	15	<i>пара</i> \rightarrow <i>орто</i>	-1317.904 (1.62)	-0.001
10	<i>мета</i> \leftarrow <i>пара</i>	-1317.869 (1.69)	0.034	16	<i>пара</i> \leftarrow атом кислорода О	-1317.912 (1.47)	-0.008
11	<i>мета</i> \leftarrow <i>орто</i>	-1317.835 (1.69)	0.069	17	<i>мета</i> \leftarrow О	-	-
12	<i>орто</i> \leftarrow <i>пара</i>	-1317.905 (1.62)	-0.002	18	<i>орто</i> \leftarrow О	-1317.874 (1.54)	0.030

^a Прочерками отмечены реагирующие системы, в которых величины полной энергии E_{tot} ($M = 1$) превышают значения E_{tot} ($M = 3$) или не отмечается минимум E_{tot} ($M = 1$) образующихся димеров.

Как видно из табл. 1, наиболее вероятными реакциями димеризации с переносом электрона являются реакции, приводящие к симметричному димеру **7** по схеме 5 и несимметричному димеру **16** по схеме 9 ($R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{H}$). Величина ΔE (димера **7**) меньше величины ΔE (димера **16**), поэтому образование симметричного димера **7** более предпочтительно, что соответствует экспериментальным данным [5, 6]. Согласно [5, 6], при окислении 2,6-ди-*трет*-бутилфенола происходит необратимая димеризация с образованием димера **7** и продукта его дальнейшего окисления – дифенохинона **3**. Образование несимметричного димера **16** будет зависеть от кислотности реакционной среды. Кроме того, возможно незначительное образование несимметричных димеров **12** и **15**, когда донорами и акцепторами электрона являются атомы *пара*- и *орто*-положений как ионной пары катион-радикала фенола, так и феноксильного радикала. Этот результат может быть обусловлен существованием устойчивых резонансных структур с локализацией неспаренного электрона именно в этих положениях, как показано на схеме 10.

Отметим, что донорно-акцепторные свойства рассматриваемых реагирующих систем **7–18** достаточно близки между собой, поэтому характер заместителя на реагирующем атоме углерода может оказывать принципиальное влияние на на-

Схема 10



правление одноэлектронного переноса и, следовательно, на продукты димеризации. Рассмотрим влияние заместителей в феноксильных радикалах на их димеризацию (табл. 2).

Как видно из данных, представленных в табл. 2, в рассматриваемой серии реагирующих систем 7–18 ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$) димеры 7 и 16 имеют отрицательные величины ΔE . Данное заключение соответствует экспериментальным данным [22], согласно которым в кислых средах, способствующих образованию катион-радикалов и ионных пар, образуется преимущественно димер 7, в неполярных растворителях – димер 16 в соответствии со схемами 5 и 9.

Особых результатов по димеризации фенок- сильных радикалов следует ожидать в случае, когда *орто*- и *пара*-положения радикала заняты объемными заместителями $R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$, Ph. Предварительно отметим, что, как отмечалось выше (рис. 1), одноэлектронный перенос между атомами углерода в реагирующей системе осуществляется при больших межатомных расстояниях, чем одноэлектронный перенос между атомами кислорода и углерода. Именно по этой причине 2,4-ди-*трет*-бутилфеноксильный радикал образует только симметричные димеры в *пара-пара*-положениях. Димеры с образованием С–О связей для данного радикала нехарактерны, несмотря на то,

Таблица 2. Направления одноэлектронного переноса (ионная пара катион-радикала фенола \leftrightarrow феноксил), величины E_{totmin} ($M = 1$), ΔE и координаты реакции R_{min} реагирующих систем 7–18 ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$)

Димер	Направление переноса электрона	E_{totmin} , а.е. (R_{min} , Å)	ΔE , а.е.	Димер	Направление переноса электрона	E_{totmin} , а.е. (R_{min} , Å)	ΔE , а.е.
7	<i>пара</i> \rightarrow <i>пара</i>	-1612.942 (1.62)	-0.002	13	<i>орто</i> \rightarrow <i>мета</i>	-1612.889 (1.62)	0.051
8	<i>мета</i> \rightarrow <i>мета</i>	–	–	14	<i>пара</i> \rightarrow <i>мета</i>	-1612.899 (1.62)	0.041
9	<i>орто</i> \leftarrow <i>орто</i>	-1612.907 (1.62)	0.033	15	<i>пара</i> \rightarrow <i>орто</i>	-1612.935 (1.62)	0.005
10	<i>мета</i> \leftarrow <i>пара</i>	-1612.906 (1.62)	0.034	16	<i>пара</i> \leftarrow атом кислорода О	-1612.960 (1.47)	-0.019
11	<i>мета</i> \leftarrow <i>орто</i>	-1612.890 (1.69)	0.050	17	<i>мета</i> \leftarrow О	–	–
12	<i>орто</i> \leftarrow <i>пара</i>	-1612.936 (1.62)	0.004	18	<i>орто</i> \leftarrow О	-1612.937 (1.54)	0.004

что $\Delta E < 0$, так как сближение на более короткое межатомное расстояние требует больших энергетических затрат.

Фенильная группа создает меньшие стерические препятствия по сравнению с *трет*-бутильной группой, поэтому 2,4-дифенилфеноксил может в зависимости от условий, как указывалось выше, образовывать димеры с участием и C–C, и C–O связей [22].

Как видно из табл. 3, в рассматриваемой серии реагирующих систем возможен одноэлектронный перенос при расстояниях $1.5 \text{ \AA} < R_{CC}^{1,2} < 2.0 \text{ \AA}$ и $1.5 \text{ \AA} < R_{CO} < 1.65 \text{ \AA}$ для $R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$ и $1.5 \text{ \AA} < R_{CC}^{1,2} < 1.9 \text{ \AA}$ и $1.5 \text{ \AA} < R_{CO} < 1.7 \text{ \AA}$ для $R^1 = R^2 = \text{Ph}$. Однако существующие стерические препятствия обуславливают для радикалов $R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$ достаточно значимые положительные значения ΔE , что свидетельствует об отсутствии способности к димеризации данного радикала. Так называемый синий ароксил – 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксил – не образует димеров, существует в виде мономера как в растворах, так и в твердом состоянии [13].

Системы с $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ также имеют положительные значения ΔE , однако величина ΔE существенно мала при несимметричной димеризации с образованием C–O связи в димерах **16** и **18** в соответствии со схемой 9. Экспериментально уста-

новлено образование 2,4,6-трифенилфеноксидом димера **16**, который легко диссоциирует в растворе на радикалы [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрены фенолы **1**, в которых $R^1 = t\text{-Bu}$, Ph, $R^2 = \text{H}$, $t\text{-Bu}$, Ph. Для изучения строения ионной пары катион-радикала фенола ($R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{H}$) исходное расстояние d_1 было задано $\sim 3 \text{ \AA}$, длина связи d_2 составляла 0.980 \AA , $d_3 = 1.346 \text{ \AA}$ (схема 5).

Однако после проведения оптимизации длины связи составили: $d_1 = 0.984 \text{ \AA}$, $d_2 = 1.805 \text{ \AA}$, $d_3 = 1.293 \text{ \AA}$. Максимальная плотность неспаренного электрона ионной пары сконцентрирована на атоме кислорода фенольного фрагмента $p(\text{O}) = 0.432$ а.е., а также на атомах бензольного кольца: $p(\text{C}^2) = 0.293$ а.е., $p(\text{C}^4) = 0.381$ а.е., $p(\text{C}^6) = 0.330$ а.е. Сходное распределение электронной плотности характерно для 2,6-ди-*трет*-бутилфеноксила: $p(\text{O}) = 0.467$ а.е., $p(\text{C}^2) = p(\text{C}^6) = 0.321$ а.е., $p(\text{C}^4) = 0.394$ а.е.

Значение энергии ВЗСО и НВСО для ионной пары составляет -0.226 и -0.138 а.е., соответственно. Для 2,4-ди-*трет*-бутилфеноксила эти величины составляют -0.217 и -0.126 а.е. Представленные результаты свидетельствуют о благоприятных условиях для реализации донорно-акцепторного взаимодействия.

Таблица 3. Направления одноэлектронного переноса (ионная пара катион-радикала фенола \leftrightarrow феноксил), величины E_{totmin} ($M = 1$), ΔE и координаты реакции R_{min} реагирующих систем **7**, **9**, **12**, **15**, **16**, **18** ($R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$, Ph)

Димер	$R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$			$R^1 = R^2 = \text{Ph}$		
	Направление переноса электрона	E_{totmin} , а.е. (R_{min} , \AA)	ΔE , а.е.	Направление переноса электрона	E_{totmin} , а.е. (R_{min} , \AA)	ΔE , а.е.
7	<i>пара</i> \rightarrow <i>пара</i>	-1632.061 (1.69)	0.051	<i>пара</i> \leftarrow <i>пара</i>	-2074.616 (1.69)	0.046
9	<i>орто</i> \rightarrow <i>орто</i>	-1632.052 (1.69)	0.060	<i>орто</i> \leftarrow <i>орто</i>	-2074.622 (1.62)	0.040
12	<i>орто</i> \leftarrow <i>пара</i>	-1632.064 (1.69)	0.048	<i>орто</i> \leftarrow <i>пара</i>	-2074.621 (1.69)	0.041
15	<i>пара</i> \rightarrow <i>орто</i>	-1632.054 (1.69)	0.058	<i>пара</i> \rightarrow <i>орто</i>	-2074.619 (1.69)	0.043
16	<i>пара</i> \rightarrow атом кислорода O	-1632.072 (1.54)	0.040	<i>пара</i> \leftarrow O	-2074.656 (1.54)	0.006
18	<i>орто</i> \leftarrow O	-1632.074 (1.54)	0.038	<i>орто</i> \leftarrow O	-2074.655 (1.54)	0.007

Аналогично подходу [1], исследовано изменение характеристик электронного строения взаимодействующих радикалов в зависимости от реакционных координат. На схеме 6 представлены рассмотренные реагирующие системы 7–9 при симметричной димеризации феноксильного радикала и родственной ионной пары катион-радикала. Пунктирными линиями показаны координаты реакции R путей взаимодействия радикалов.

Расчет электронного строения реагирующих систем проводили при пошаговом изменении координаты реакции $R_{CC}^{1,2}$ с последующей оптимизацией всех остальных геометрических параметров. Величина R изменялась в интервале 3.00–1.40 Å с шагом 0.07 Å. Так как рассматриваемые реагирующие системы являются бирадикалами, мультиплетность всей реагирующей системы $M = 3$.

Для несимметричной димеризации рассмотрены возможные реагирующие системы с координатами реакции $R_{CC}^{1,2}$ и R_{CO} , представленные на схемах 7 и 8.

Расчеты электронной структуры реагирующих систем проводили методом функционала плотности DFT с использованием гибридного функционала UB3LYP [23] в базисе 6-31G [24] из пакета прикладных программ Orca [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по димеризации феноксильных радикалов обобщают механизмы реакций, включающие стадии одноэлектронного переноса. Реализация стадии одноэлектронного переноса подтверждена проведенными расчетами электронной структуры реагирующих систем с использованием современных методов квантовой химии.

На реализацию одноэлектронного переноса при димеризации феноксильных радикалов как донорно-акцепторного взаимодействия существенное влияние оказывает полярность растворителя, его способность образовывать сольваты с частью взаимодействующих радикалов. Как показано выше, одноэлектронный перенос осуществляется на определенном расстоянии между взаимодействующими атомами, которое превышает длину образующейся химической связи, поэтому расстояние для одноэлектронного переноса существенно зависит от стерических факторов.

В совокупности полученные результаты на классе феноксильных радикалов свидетельствуют о том, что взаимодействие органических радикальных соединений представляет собой одноэлектронный перенос от молекулы субстрата к реагенту или наоборот с последующим кулоновским взаимодействием эффективных зарядов на атомах реагирующих молекул.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томилин О.Б., Бояркина О.В., Танасейчук Б.С. *ЖОрХ*. **2021**, 57, 474–484. [Tomilin O.B., Boyarkina O.V., Tanaseichuk B.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, 57, 506–514.] doi 10.1134/S1070428021040023
2. Welzel P., Dietz C., Ehardt G. *Chem. Ber.* **1975**, 108, 3550–3565. doi 10.1002/cber.19751081117
3. White D.M., Sonnenberg J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3825–3829. doi 10.1021/ja00968a027
4. Lankamp H., Nauta W.Th., MacLean C. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 249–254. doi 10.1016/S0040-4039(00)75598-5
5. Kharasch M.S., Joshi B.S. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1435–1443. doi 10.1021/jo01362a033
6. Blachard H. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 264–266. doi 10.1021/jo01072a605
7. Bruce J.M., Paulley S.E. *Polymer.* **1969**, 10, 701–705. doi 10.1016/0032-3861(69)90089-5
8. Dimroth K., Kalk F., Neubauer G. *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2058–2071. doi 10.1002/cber.19570900952
9. Müller E., Schick A., Mayer R. *Chem. Ber.* **1960**, 93, 2649–2662. doi 10.1002/cber.19600931133
10. Adderley C.J.R., Hewgil F.R. *J. Chem. Soc. C.* **1968**, 1434–1438. doi 10.1039/J39680001434
11. De Jonge C.R.H.I., van der Maeden F.P.B., Biemond M.E.F., Huysmans W.G.B., Mijs W.J. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1976**, 57, 197–204. doi 10.1002/polc.5070570123
12. Hewgill F.R., Middleton B.S. *J. Chem. Soc.* **1965**, 2914–2921. doi 10.1039/JR9650002914
13. Cook C.D., Woodworth R.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6242–6244. doi 10.1021/ja01120a040
14. Müller E., Schick A., Scheffler K. *Chem. Ber.* **1959**, 92, 474–482. doi 10.1002/cber.19590920232
15. Ganapathi M.R., Hermann R., Naumov S., Brede O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 4947–4955. doi 10.1039/B005864P

16. Gadosy T.A., Shukla D., Johnston L.J. *J. Phys. Chem. A*. **1999**, *103*, 8834–8839. doi 10.1021/jp992216x
17. Joshi R., Naumov S., Kapoor S., Mukherjee T., Hermann R., Brede O. *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 665–674. doi 10.1002/poc.836
18. More N.Y., Jeganmohan M. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4305–4312. doi 10.1002/ejoc.201700666
19. Крылов В.А., Кошечко В.Г., Походенко В.Д. *ЖФХ*. **1982**, *56*, 2538–2543.
20. Кошечко В.Г., Крылов В.А., Походенко В.Д. *Теор. эксперим. хим.* **1982**, *18*, 313–318. [Koshechko V.G., Krylov V.A., Pokhodenko V.D. *Theor. Exp. Chem.* **1983**, *18*, 275–279.] doi 10.1007/BF00519849
21. Кошечко В.Г., Крылов В.А. *ЖФХ*. **1984**, *58*, 1334–1340.
22. 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/RC1980v049n10ABEH002523
23. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627. doi 10.1021/j100096a001
24. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261. doi 10.1063/1.1677527
25. Neese F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78. doi 10.1002/wcms.81

Single-Electron Transfer During of Phenoxy Radicals Dimerization

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

Mordovian State University, ul. Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005 Russia
*e-mail: tomilinob@mail.ru

Received November 2, 2021; revised December 13, 2021; accepted December 16, 2021

The realization of the stage of single-electron transfer during the dimerization of phenoxy radicals is confirmed by the performed quantum-chemical calculations. Single-electron transfer occurs at a certain distance between the interacting atoms, which exceeds the length of the resulting chemical bond. The resulting new state of the electronic structure of the reacting system determines the direction of dimerization due to Coulomb interactions. The possibility of single-electron transfer is significantly influenced by steric factors and the polarity of the solvent.

Keywords: phenoxy radicals, symmetric and asymmetric dimerization, single-electron transfer, radical cation, ion pair, Coulomb interaction, reaction coordinate