

УДК 541.14

ФОТОХИМИЯ ПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И НА АКТИВИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

М. Я. Мельников

(кафедра химической кинетики; e-mail: melnikov@excite.chem.msu.su)

Рассмотрены данные о механизме и эффективности фотохимических реакций пероксидных радикалов в твердой фазе и на активированной поверхности твердых тел. Показано, что при возбуждении в состояния $2^2A'$ и $2^2A''$ пероксидные радикалы диссоциируют по O–O- и C–O-связям. Образование в этом случае некоторого количества продуктов превращения из A^2A' -состояния, по всей видимости, связано с протеканием экзотермической «внутриклеточной» реакции продуктов диссоциации по O–O-связи. Проанализирована эффективность фоторадикальных цепных реакций с участием пероксидных радикалов на активированной поверхности и в полистироле. Показано, что длина цепи в таких процессах ограничена в реальных экспериментах величиной $n \leq 30$.

Механизм превращений пероксидных радикалов под действием света в течение длительного времени привлекает внимание исследователей, что связано прежде всего с важной ролью этих частиц в различных фотоокислительных

процессах. В литературе рассматривались разные направления превращения пероксидных радикалов под действием света. При этом использование матричной стабилизации пероксидных радикалов в различных твердых телах (от полимеров до смесей аргона с кислородом) в широком температурном интервале (от комнатных температур до 4 К) не позволяло избежать протекания вторичных реакций и усложняло интерпретацию полученных данных. В настоящей работе сделана попытка обобщения имеющихся в литературе данных о фотохимии пероксидных радикалов, включая результаты исследований методом матричной стабилизации на поверхности твердого тела. Автору хотелось создать полную картину механизма этих превращений, которая не вступала бы в противоречие с данными теоретических расчетов и экспериментов по газофазной фотохимии пероксидных радикалов.

Спектры поглощения пероксидных радикалов, электронные переходы

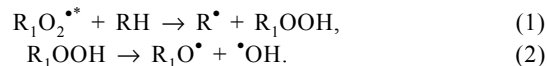
В радикале HO_2^{\bullet} в основном состоянии X^2A' (симметрия C_2) неспаренный электрон локализован на терминальном атоме кислорода и занимает 2р-атомную орбиталь, перпендикулярную плоскости симметрии. Низшее возбужденное состояние A^2A' , отвечающее переходу электрона неподеленной пары терминального атома кислорода на частично заполненную 2р-орбиталь того же атома, имеет энергию около 0,87 эВ [1]. Для других пероксидных радикалов эта энергия не сильно отличается, в частности, для радикала $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2^{\bullet}$ она составляет около 0,97 эВ [1]. Величину сечения поглощения σ непосредственно в этом электронном переходе не измеряли, однако в соответствии с данными [2] ее можно оценить как лежащую в диапазоне $(4-8) \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-2}$ (коэффициент экстинкции $\epsilon \approx 10-20 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). В [3] эти значения сечений поглощения были использованы для описания поведения различных по структуре пероксидных радикалов при фотоллизе в ближней ИК-области.

Два следующих (по величине энергии) возбужденных состояния пероксидных радикалов $2^2A'$ и $2^2A'$ имеют значительно бо́льшую энергию возбуждения, составляющую около 6–7 эВ. Наиболее полная информация о спектрах поглощения разных пероксидных радикалов в УФ-области содержится в [4, 5]. При этом в [5] эти данные приведены для спектров пероксидных радикалов в газовой фазе, т.е. в отсутствие каких-либо возможных специфических взаимодействий с молекулами среды. В большинстве случаев спектры поглощения пероксидных радикалов в УФ-области представляют собой одну или две (при наличии в структуре дополнительной хромофорной группы) широких бесструктурных полос в области 200–350 нм (табл. 1).

Механизмы фотохимических реакций пероксидных радикалов, матричные эффекты

Интерпретация данных, полученных при исследовании фотохимических реакций пероксидных радикалов в твердой фазе, весьма противоречива. Одним из первых подходов [7–9], использовавшихся при анализе фотопревращения пероксидных радикалов, полученных при окислении

алкильных, аллильных и полиеновых макрорадикалов в γ -облученном полипропилене при действии света ($\lambda \geq 280 \text{ нм}$, $\lambda \leq 370 \text{ нм}$), было предположение о следующем механизме процесса:



Основными доводами, выдвигавшимися в пользу вышеприведенного механизма, служили:

1) образование радикалов матрицы R при фотоллизе пероксидных радикалов [7–10];

2) наличие близкого к классическому изотопного эффекта в квантовых выходах реакции (1) при замене атомов водорода на дейтерий в полиэтилене и полипропилене [9, 11] (табл. 2);

3) наблюдавшийся авторами значительный рост концентрации парамагнитных частиц (в три и более раза) при действии $\lambda \leq 280 \text{ нм}$, т.е. в полосе поглощения гидроперекисей, обусловленный протеканием реакции (2) и последующих реакций с участием гидроксильных и алкоксильных радикалов [8, 9, 12, 13].

Последний аргумент явился решающим в пользу рассматриваемого механизма.

Однако проведенный в [14] анализ кинетики реакций (1), (2) в твердой фазе однозначно показал, что даже при максимальных известных величинах квантовых выходов реакции (2) ($\Phi \approx 0,3$) [15] увеличение числа парамагнитных центров не может превышать 10–15% по сравнению с исходным и наблюдавшиеся в [8, 9, 12, 13] эффекты, по всей видимости, связаны с присутствием неконтролируемых примесей. Данные [14] полностью подтвердили экспериментальные результаты [16], полученные при фотоллизе различных по структуре алкилпероксидных радикалов в полимерах и низкомолекулярных органических «стеклах» при 77 К. При этом авторам [16] удалось при использовании света ($\lambda \geq 280 \text{ нм}$) обнаружить образование гидроперекиси ROOH в количестве не превышающем 10% от количества распавшихся пероксидных радикалов.

Другим возможным направлением превращения пероксидных радикалов при их фотовозбуждении является диссоциация. Возможность протекания таких реакций отмечалась в работах [17, 18], однако только в [19] на

Таблица 1

Спектральные характеристики некоторых типов пероксидных радикалов RO_2^{\bullet}

R	$\epsilon \cdot 10^{-3}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$	Примечания
Алкил	$3,0 \pm 0,4$	237–242	[5]
Ацил	$2,5 \pm 0,9$ $2,3 - 5,7$	≈ 240 207	[4, 5] $\pi \rightarrow \pi^*$ – переход в C=O группе
Алкилгалогенид	$2,6 \pm 0,8$	< 220	[5]
Гидроксиалкил	1,0 – 2,5	230–250	[4]
NH ₂	$1,1 \pm 0,5$	290–350	[4]
RS	0,29–0,4	530–540	[6]

Т а б л и ц а 2

Квантовые выходы фотохимических реакций пероксидных радикалов в газовой и конденсированной фазах

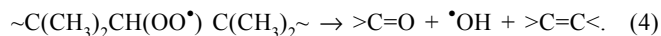
Радикал	Условия проведения реакции	λ , нм	Квантовый выход / (разрываемая связь)	Литература
CH ₃ O ₂	Газовая фаза	248	0,2±0,1 / (C-O) 0,06±0,03 / (O-O)	35
RO ₂	Полиэтилен, 77 К	≥ 220	0,3	3
RO ₂	Полипропилен, 77 К	≥ 220	0,13 ± 0,03	3
RO ₂	Дейтерополиэтилен, 77 К	≥ 220	0,2 ± 0,07	5,37
RO ₂	Дейтерополипропилен, 77 К	≥ 220	0,04 ± 0,01	5,37
RO ₂	Полиизобутилен, 77 К	254	≈ 0,01 / (C-O) ≈ 0,02 / (C-C)	23
RO ₂	Метилциклогексан, 77 К	254 313	0,04 0,02	39
(CH ₃) ₃ CO ₂	3-метилпентан, 77 К	254	0,01/ (C-O) 0,01/ (O-O)	19
RO ₂	Полистирол, 77 К	365	0,5 / (C-C)	40
RSOO	Растворы меркаптанов в 5 M LiCl, 77 К	546	0,8	49

примере фотопревращений *трет*-бутилпероксидных радикалов в 3-метилпентане впервые удалось экспериментально показать, что пероксидные радикалы диссоциируют по C–O-связи:



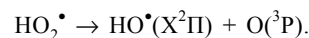
Экспериментальное подтверждение реакция (3) нашла позднее при изучении фотопревращений радикалов HO₂[•], DO₂[•], CH₃O₂[•] при 5 К [20]. Реакцию (3) использовали для интерпретации экспериментальных данных, полученных при действии света на γ -облученный полиметилметакрилат [21], а также для объяснения состава радикальных продуктов гетерогенно-каталитических превращений [22].

В то же время сравнение квантовых выходов расхода пероксидных и накопления *трет*-бутильных радикалов (табл. 2) показало [19], что в системе должны протекать другие реакции диссоциации, отличные от (3). На это же указывали и данные [20], где среди продуктов фотолиза CH₃O₂[•] при 5 К были обнаружены радикалы HCO[•]. В [23] в результате фотохимических реакций пероксидных макрорадикалов в полиизобутилене при 77 К было обнаружено уменьшение среднечисловой молекулярной массы полимера, т.е. получено однозначное указание на разрыв C–C-связей в основной цепи полимера. Механизм фотохимических реакций пероксидных радикалов, предложенный автором [23], помимо реакций (1), (3) включал в себя и реакцию (4), ранее предлагавшуюся для объяснения состава продуктов термического распада пероксидных радикалов [24]. При этом соотношение квантовых выходов реакций (1), (3), (4) составило 1:1:2 [23], т.е. реакция диссоциации, приводящая в конечном итоге к разрыву C–C-связи является основной:



Преимущественным протеканием реакции (4) при фотолизе пероксидных радикалов можно было объяснить наблюдавшийся ранее при переходе от полиолефинов к их дейтерированным аналогам изотопный эффект [9, 11], а также крайне малые выходы гидроперекисей, измеренные в [16].

Результаты расчета поверхностей потенциальной энергии электронно-возбужденных состояний радикала HO₂[•] [25] показали, что состояниям с энергиями возбуждения вблизи 5 эВ соответствуют диссоциативные по O–O-связи термы, причем атом кислорода образуется в основном состоянии ³P:



Косвенным подтверждением протекания такой диссоциации служат данные [26], где при исследовании фотолиза радикалов HO₂[•] в газовой фазе в присутствии кислорода было обнаружено испускание возбужденных молекул кислорода (вызванное переходом $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$), образующихся при взаимодействии молекул кислорода в основном ($X^3\Sigma_g^-$) состоянии с атомами кислорода в состоянии ¹D. В пользу фотодиссоциации различных алкилпероксидных радикалов склонялись и авторы [27–30], исследовавшие эти превращения в аргон-кислородных матрицах методом ИК-спектроскопии. В то же время авторы [31], используя метод ИК-спектроскопии, при фотолизе аллилпероксидных радикалов в Ar (12 К, $\lambda > 250$ нм) наблюдали, по их мнению, образование винилацильного радикала CH₂=CHCO[•], что представляется несколько странным в связи с его собственной светочувствительностью в

выбранной спектральной области, а также с результатами [16], где среди парамагнитных продуктов фотолиза аллилпероксидного радикала в 3-метилпентане при 77 К наблюдали аллильные радикалы.

Существенный вклад в понимание механизма фотопревращения пероксидных радикалов внесло использование метода матричной стабилизации интермедиатов на активированной поверхности диоксида кремния. В первой же работе, выполненной с использованием этого метода [32] для различных пероксидных радикалов, полученных при окислении алкильных, аллильных, винильных, циклогексаденильных и некоторых других типов радикалов, были получены экспериментальные данные, указывающие, по мнению авторов, на то, что во всех рассмотренных случаях основным процессом является диссоциация электронно-возбужденного пероксидного радикала по связи O—O. Однако при этом было отмечено [32], что доля соответствующих парамагнитных продуктов фотолиза пероксидных радикалов, изменяясь в зависимости от их структуры, не превышала $0,8 \pm 0,1$. Позднее [33] было надежно показано, что наблюдаемый качественный состав и кинетика образования парамагнитных продуктов реакции фотопревращения различных алкилпероксидных радикалов свидетельствуют о двух направлениях их фотодиссоциации – реакциях, протекающих с разрывом C—O- и O—O-связей.

При рассмотрении фотопревращений пероксидных радикалов принципиально важным оказался вопрос о путях превращения химически идентичных, но полученных разными способами, интермедиатов на поверхности активированного диоксида кремния. Оказалось [34], что действие света ($\lambda = 313$ нм) на идентичные по структуре, но полученные разными способами пероксидные радикалы при комнатной температуре, по данным ЭПР-спектроскопии, приводит к образованию одних и тех же продуктов фотораспада, однако их соотношение существенно отличается для радикалов, полученных разными способами (табл. 3), т.е. имеет место инверсия селективности. Наблюдаемое различие в соотношении продуктов реакции для пероксидных радикалов, полученных разными способами, однозначно указывает на влияние предьстории активированной поверхности диоксида кремния на кинетику реакций стабилизированных на ней радикалов. В частности, авторы [34] связали наблюдаемый эффект с кислородными вакансиями на поверхности диоксида кремния, способными, взаимодействуя с пероксидными радикалами, влиять на направление их распада и расходоваться в этих процессах. В тех случаях, когда с помощью разных приемов удавалось уменьшить влияние со стороны дефектов активированной поверхности на реакции пероксидных радикалов, наблюдаемое соотношение продуктов их фотодиссоциации приближалось к имеющему место для пероксидных радикалов в газовой фазе [35] (для радикала $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ вклад реакции (3) при фотолизе светом с $\lambda = 248$ нм составляет $74 \pm 13\%$).

Таким образом, использование метода стабилизации интермедиатов на активированной поверхности диоксида кремния позволило получить прямое экспериментальное доказательство фотохимического распада пероксидных радикалов по двум параллельным каналам (с разрывом

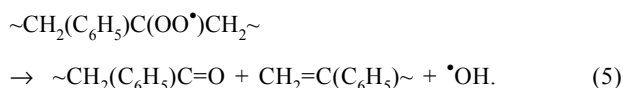
O—O- и C—O-связей). Однако эти данные, касающиеся механизма первичного акта фотопревращения пероксидных радикалов, оставляли без должного объяснения образование достаточно большого количества (но только в некоторых системах [19]) продуктов диссоциации по C—O-связи, появление среди продуктов фотолиза гидроперекисей (в углеводородных матрицах [16]), разрывов C—C-связей [23] и т.п.

Альтернативным (по отношению к приведенным в литературе) объяснением этих фактов может служить [32] «внутриклеточная» реакция преимущественно образующихся в первичном акте фотолиза радикалов RO^\bullet и атомов кислорода, сопровождающаяся значительным выделением энергии (теплота реакции составляет около 250 кДж/моль [45]). Эта энергия значительно превышает энергию C—O-связи в пероксидных радикалах, которая составляет, например, для радикала $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ 130 кДж/моль [46] и уменьшается в ряду заместителей алкил > аллил > винил. Столь высокий тепловой эффект реакции может приводить либо к диссоциации пероксидных радикалов по слабейшей C—O-связи, либо к образованию продуктов, получаемых при ИК-возбуждении радикалов RO_2^\bullet [3] в A^2A' -состояние. Однако поскольку при возбуждении радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ светом ($290 \geq \lambda \geq 210$ нм), т.е. в $2^2A'$ - и $2^2A'$ -состояния, в газовой фазе в качестве продуктов реакции были зарегистрированы радикалы HO^\bullet в состоянии $A^2\Sigma^+$ или $X^2\Pi$, что служит подтверждением возможности образования и последующего распада $\text{CH}_2\text{COOH}^\bullet$, то, видимо, и в этом случае существует некоторая вероятность заселения A^2A' -состояния [47].

Эффективность фотохимических реакций пероксидных радикалов, фоторадикальные цепные реакции с их участием

Проведенная в [36] оценка величин квантовых выходов реакций (табл. 4) показала, что они оказались ниже значительных, измеренных не только в газовой фазе [35], но и даже в твердой фазе [4] (табл. 2), где эффективность этих процессов ограничена «клеточным» эффектом. В соответствии с предложенным в [33] механизмом фотохимические реакции пероксидных радикалов должны сопровождаться образованием молекулярного кислорода, присоединение которого к возникшим радикальным продуктам превращения авторы не рассматривали. Определенным основанием для этого могли служить результаты [36], показывающие линейный характер накопления парамагнитных продуктов фотопревращения пероксидных радикалов на начальных участках кинетических кривых. В то же время в [37] было обнаружено, что фотолиз «привитых» пероксидных радикалов в атмосфере кислорода в течение длительного времени не сопровождается образованием парамагнитных продуктов их превращения. Только по достижении определенного времени фотолиза наблюдается накопление парамагнитных продуктов превращения пероксидных радикалов практически с той же эффективностью, что и в отсутствие молекулярного кислорода над образцом. Полученные данные были объяснены авторами [37] протеканием в этих условиях так называемой фоторадикальной цепной реакции [38]. При оценке длины цепи ν в условиях реальных экспериментов, проведенных в

простейших приближениях, была получена величина $\nu \geq (3-30)$ [38]. Фоторадикальные цепные реакции с участием пероксидных радикалов вызывают особый интерес прежде всего из-за того, что многие процессы фотоокисления органических соединений в твердой фазе, в том числе фотоокислительное старение полимеров, протекают в этом режиме. Из обилия данных, обобщенных в [4, 38], особое внимание привлекают результаты [41], где величина длины цепи фоторадикального окисления полистирола составила 10^3-10^4 , что в 10–100 раз превышает любые экспериментально измеренные величины ν в других низко- и высокомолекулярных органических соединениях. Такое различие могло указывать на особый характер фоторадикальных цепных реакций именно в полистироле и требовало отдельного рассмотрения. В [40] были детально рассмотрены механизм и эффективность элементарных реакций с участием пероксидных радикалов в фотоокислительном старении полистирола. Оказалось, что к наиболее эффективному разрушению полимера (разрывам основной цепи) приводят фотопревращения (5) пероксидных радикалов, полученных из срединных макрорадикалов. При этом квантовый выход реакции (5), измеренный при 77 К при действии света $\lambda = 365$ нм, составил $\Phi = 0,5$



Другой тип пероксидных радикалов, образующихся при фотоокислении полистирола, имеет в качестве своего предшественника циклогексанильные радикалы. Фотопревращения этих частиц, по мнению авторов [40], сопровождаются либо образованием радикалов $\cdot\text{OH}$, либо эволюцией, возникшей в первичном акте фотолиза пары $[\text{RO}^* + \text{O}]$. Квантовый выход превращения этого типа пероксидных радикалов оказался существенно меньшим по сравнению с величиной, характеризующей эффективность

Т а б л и ц а 3

Соотношения эффективностей реакций фотодиссоциации с разрывом связей С–О (R_{C-O}) и О–О (R_{O-O}) в «привитых» пероксидных радикалах, полученных в различных условиях, на активированной поверхности диоксида кремния [34]

Радикал	$[R_{O-O}]/[R_{C-O}]^*$	$[R_{O-O}]/[R_{C-O}]^{**}$
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{OO}^*$	100:1	7:1
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}^*$	15:1	1:2
$\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OO}^*$	5:1	1:1
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OO}^*$	–	2:1

* – Соотношения, определенные при фотолизе «привитых» пероксидных радикалов на активированной поверхности диоксида кремния в присутствии «кислородных вакансий»

** – Соотношения, определенные при фотолизе «привитых» пероксидных радикалов на активированной поверхности диоксида кремния с уменьшенной концентрацией «кислородных вакансий».

Т а б л и ц а 4

Эффективности реакции фотодиссоциации с разрывом связей С–О (Φ_{C-O}) и О–О (Φ_{O-O}) в «привитых» пероксидных радикалах [36] при действии света с $l = 313$ нм при 293 К

Радикал	Φ_{C-O}	Φ_{O-O}
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{OO}^*$	$3 \cdot 10^{-5}$ *	–
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}^*$	$(0.6-2) \cdot 10^{-3}$	$(0.8-3) \cdot 10^{-2}$
$\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OO}^*$	$(0.3-2) \cdot 10^{-3}$	$(2-9) \cdot 10^{-3}$
$\equiv\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OO}^*$	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$

* – Данные получены при 77 К.

реакции (5), и составил $\Phi = 0,02$ при 77 К при действии света $\lambda = 365$ нм. В этом случае оценка длины цепи фоторадикального цепного окисления полистирола при 77 К дает величину $\nu \approx 25$, что достаточно хорошо согласуется со значением длины кинетической цепи ($\nu = 25$), полученной в [42] при фотосенсибилизированном окислении полистирола.

Образование в рассмотренных реакциях низкомолекулярных радикалов – переносчиков свободной валентности в стадии продолжения фоторадикальных цепных реакций – стимулирует и процессы их рекомбинации (обрыва цепи), ограничивая в экспериментальных условиях длину цепи ($\nu \leq 100$) [4, 38, 43]. По всей видимости, это нельзя преодолеть, не прибегая к специальным методам конструирования молекулярных систем.

Фотохимия тиилпероксидных радикалов, матричные эффекты

Особое место в фотохимии пероксидных радикалов занимают фотохимические реакции тиилпероксидных радикалов – интермедиатов, образующихся при взаимодействии молекулярного кислорода с тиильными радикалами RS^* (экспериментально измеренные величины теплоты образования и энтальпии присоединения кислорода для радикала CH_3SOO^* составили 21,0 и $-10,4$ ккал/моль соответственно [48]). Было обнаружено, что под действием видимого или ближнего ИК-света в твердой фазе тиилпероксидные радикалы с высокой эффективностью (табл. 2) превращаются в соответствующие сульфонильные радикалы [49, 50]

По данным теоретических расчетов [51], сульфонильные радикалы RSO_2^* (для $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$) на 60–70 ккал/моль стабильнее соответствующих пероксидных радикалов, однако термическая реакция даже в растворе при комнатной температуре протекает с относительно низкой константой скорости ($k \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ [52]), что указывает на значительную энергию активации для этой реакции.

В [50] было отмечено, что в отличие от твердофазных экспериментов в случае тиилпероксидных радикалов, нанесенных на поверхность диоксида кремния, действие ближнего ИК-излучения и видимого света приводит к различным радикальным продуктам – сульфонильным и сульфинильным радикалам соответственно:



Энергия O—O-связи в сульфинильных радикалах составляет около 30 ккал/моль [51], и для ее разрыва достаточно энергии фотона в видимой области спектра. Тот факт, что процесс (6) не наблюдается в твердой фазе, по мнению авторов [50], указывает на эффективную дезактивацию возбужденного состояния радикала в матрице или (и представляется нам предпочтительным) на высокую

эффективность обратной внутриклеточной реакции сульфинильных радикалов и атомов кислорода. В последнем случае просматривается практически полная аналогия с «внутриклеточной» реакцией алкоксильных радикалов и атомов кислорода при фотодиссоциации пероксидных радикалов по O—O-связи (энергия S—OO-связи в тиилпероксидных радикалах составляет всего 9 ккал/моль [53]).

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку Федеральной целевой программе «Интеграция» (грант А0114).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clifford E.P., Wenthold P.G., Gapeyev R. // J. Chem. Phys. 1985. **109**. P. 10293.
2. Hunziker H.E., Wendt H.R. // J. Chem. Phys. 1974. **60**. P. 4622.
3. Frost G.J., Ellison G.B., Vaida V. // J. Phys. Chem. A. 1999. **103**. P. 10169.
4. Мельников М.Я., Смирнов В.А. Фотохимия органических радикалов. М., 1994.
5. Nielsen O.J., Wallington T.J. // Peroxyl Radicals (Edit. Z.B. Alfassi). N.Y., 1997. P. 69.
6. Razskazovskii Yu.V., Becker D., Sevilla V.D. // S-centered Radicals. N.Y., 1999. P. 245.
7. Милинчук В.К., Пшежецкий С.Я. // ДАН СССР. 1963. **152**. С. 665.
8. Клинипонт Э.Р., Милинчук В.К., Пшежецкий С.Я. // Высокомолек. соед. 1970. **Б12**. С. 88.
9. Milinchuk V.K., Klinshpont E.R., Vasilenko V.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1976. **14**. P. 1419.
10. Adam F.C., Marshall I.R.H. // Can. J. Chem. 1976. **54**. P. 3833.
11. Василенко В.В., Клинипонт Э.Р., Милинчук В.К. // Хим. высок. энерг. 1976. **10**. С. 428.
12. Клинипонт Э.Р., Милинчук В.К. // Хим. высок. энерг. 1969. **3**. С. 81.
13. Клинипонт Э.Р., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. 1973. **Б15**. С. 65.
14. Мельников М.Я. Физическая химия. Современные проблемы. М., 1987. С. 48.
15. Пергушов В.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. 1991. **32**. С. 32.
16. Мельников М.Я., Байдер Л.М., Фок Н.В. // Хим. высок. энерг. 1977. **11**. С. 338.
17. Милинчук В.К., Пшежецкий С.Я. // ДАН СССР. 1963. **152**. С. 665.
18. Милинчук В.К., Клинипонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. // Радиационная химия полимеров. М., 1966. С. 211.
19. Михайлик В.В., Разсказовский Ю.В., Мельников М.Я. // ДАН СССР. 1982. **263**. С. 934.
20. Bhattacharya D., Willard J.E. // J. Phys. Chem. 1982. **86**. P. 962.
21. Хамидова Л.Г., Жданов Г.С., Милинчук В.К. // Хим. высок. энерг. 1983. **17**. С. 124.
22. Pak S.N., Yermolayev V.K., Ismagilov Z.R. // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. **32**. P. 429.
23. Мельников М.Я. // ДАН СССР. 1983. **273**. С. 136.
24. Трофимова Н.Ф., Харитонов В.В., Денисов Е.Т. // ДАН СССР. 1978. **241**. С. 416.
25. Langhoff S.R., Jaffe R.L. // J. Chem. Phys. 1979. **71**. P. 1475.
26. Lee L.C. // J. Chem. Phys. 1982. **76**. P. 4909.
27. Ase P., Bock W., Snelson A. // J. Phys. Chem. 1986. **90**. P. 2099.
28. Chettur G., Snelson A. // J. Phys. Chem. 1987. **91**. P. 913.
29. Chettur G., Snelson A. // J. Phys. Chem. 1987. **91**. P. 3483.
30. Chettur G., Snelson A. // J. Phys. Chem. 1987. **91**. P. 5873.
31. Баскир Э.Г., Нефедов О.М. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 1. С. 109.
32. Королькова Е.М., Радциг В.А., Мельников М.Я. // Химическая физика. 1991. **10**. С. 41.
33. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Хим. высок. энерг. 1998. **32**. С. 367.
34. Пергушов В.И., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Докл. РАН. 1997. **353**. С. 513.
35. Hartmann D., Karthaus J., Zellner J. // J. Phys. Chem. 1990. **94**. P. 2963.
36. Осокина Н.Ю., Пергушов В.И., Мельников М.Я. // Хим. высок. энерг. 1998. **32**. С. 442.
37. Клинипонт Э.Р., Милинчук В.К., Пшежецкий С.Я. // Высокомолек. соед. 1973. **А15**. С. 1963.
38. Пергушов В.И., Мельников М.Я. // Хим. высок. энерг. 1992. **26**. С. 507.
39. Воробьев А.Х., Гурман В.С. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 5. С. 1074.
40. Серопегина Е.Н., Осокина Н.Ю., Мельников М.Я. // Докл. РАН. 1993. **330**. С. 72.
41. Кузина С.И., Михайлов А.И. // ДАН СССР. 1980. **253**. С. 1150.
42. Иванов В.Б. // Дис. ... докт. хим. наук. М., 1985.
43. Mel'nikov M.Ya., Pergushov V.I. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. **248**. P. 85.
44. Mel'nikov M.Ya., Pergushov V.I., Osokina N. // Spectrochimica Acta. A. 2000. **56**. P. 2517.
45. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1974.
46. Финкельштейн Е.И., Герасимов Г.Н. // ЖФХ. 1984. **58**. С. 942.
47. Kassner Ch., Heinrich P., Stuhl F., Couris S., Haritakis S. // Chem. Phys. Lett. 1993. **208**. P. 27.
48. Turnipseed A.A., Barone S.B., Ravinshankara A.R. // J. Phys. Chem. 1992. **96**. P. 7502.
49. Разсказовский Ю.В., Мельников М.Я. // Химическая физика. 1991. **10**. С. 93.
50. Razskazovskii Yu.V., Colson A.-O., Sevilla M.D. // J. Phys. Chem. 1995. **99**. P. 7993.
51. Laakso D., Smith C.E., Goumri A., Rocha J.-D.R., Marshall P. // Chem. Phys. Lett. 1994. **227**. P. 377.
52. Zhang X., Zhang N., Schuchmann H.-P. // J. Phys. Chem. 1994. **98**. P. 6541.