

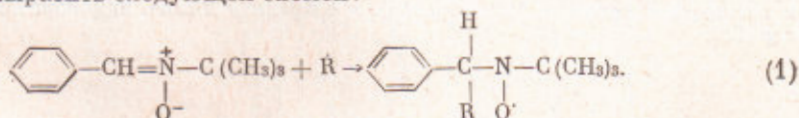
Б. И. ШАПИРО, С. Д. СТАВРОВА, И. П. ЧИХАЧЕВА

ПРИМЕНЕНИЕ НИТРОНА В КАЧЕСТВЕ РАДИКАЛЬНОЙ  
«ЛОВУШКИ» ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСПАДА ПЕРЕКИСЕЙ  
И ХЛОРАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДОНОРОВ ЭЛЕКТРОНОВ

(Представлено академиком С. С. Медведевым 4 V 1970)

Хорошо известен ускоряющий эффект различных доноров электронов, например аминов, на процессы полимеризации под действием перекисей. В ряде работ (1-3) показано, что первичной стадией реакции аминов с перекисями (в частности, с перекисью бензоила) является образование комплекса амина с перекисью, который затем претерпевает радикальный распад с образованием катион-радикала амина и перекисного радикала. Кроме того, в последнее время появились сообщения, что при взаимодействии карбоновых кислот, хлорангидридов и ангидридов карбоновых кислот с третичными ароматическими аминами образуются комплексы с переносом заряда, при распаде которых также возникают свободные радикалы, инициирующие полимеризацию (4, 5). Предполагается, что инициирующим является углеводородный радикал (6).

В настоящей работе предпринята попытка непосредственного обнаружения радикалов, возникающих при распаде комплексов с переносом заряда, образующихся при взаимодействии перекисей и хлорангидридов карбоновых кислот с донорами электронов. Для этого применена методика, основанная на реакции кинетического радикала с нитроном, приводящая к образованию стабильного нитроксильного радикала. Ранее было показано, что 2-метил-3-нитрозопропан (7-9), дифенилнитрон (10, 11) и фенил-трет.-бутилнитрон (12) являются «ловушками» радикалов и дают при этом стабильные нитроксильные радикалы. Для фенил-трет.-бутилнитрона реакцию можно выразить следующей схемой:



В работе (12) методом э.п.р. показана возможность захвата фенил-трет.-бутилнитроном различных кинетических радикалов, например  $\text{CH}_3$ , ацетатного, бензоатного и др. При этом спектр э.п.р. представляет собой основной азотный триплет (1 : 1 : 1), каждая из линий которого расщеплена на дублет (1 : 1) от одного  $\beta$ -протона. Величина константы расщепления от протона  $a_{\text{H}}$  зависит от объема присоединенного радикала (13, 14), а  $a_{\text{N}}$  — от электроотрицательности заместителя, уменьшаясь с ростом последней (15).

В настоящей работе изучен распад двух перекисей — перекиси бензоила (ПБ) и перекиси трет.-бутила (ПТБ) в диметилформамиде под действием электронодоноров: 1) анионов, таких как ион гидроксид (из  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{NOH}$ ) и трет.-бутилата (из  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ ) и 2) третичных ароматических аминов —  $\text{N,N,N',N'}$ -тетраметил-*n*-фенилендиамина (ТМПД) и  $\text{N,N}$ -диметиланилина (ДМА). Кроме того, изучен распад комплексов ДМА со следующими хлорангидридами: бензоилхлоридом, фталонхлоридом

и терефталонилхлоридом. В качестве радикальной ловушки применялся 0,1 M раствор фенил-трет-бутилнитрона\*.

Реакция проводилась в ампуле с капиллярным отводом для измерений э.п.р. 0,1 M растворы акцепторов с нитроном в диметилформамиде предварительно дегазировались по вакуумной методике в ампуле, в боковом кармане которой находилось соответствующее количество донора (обычно

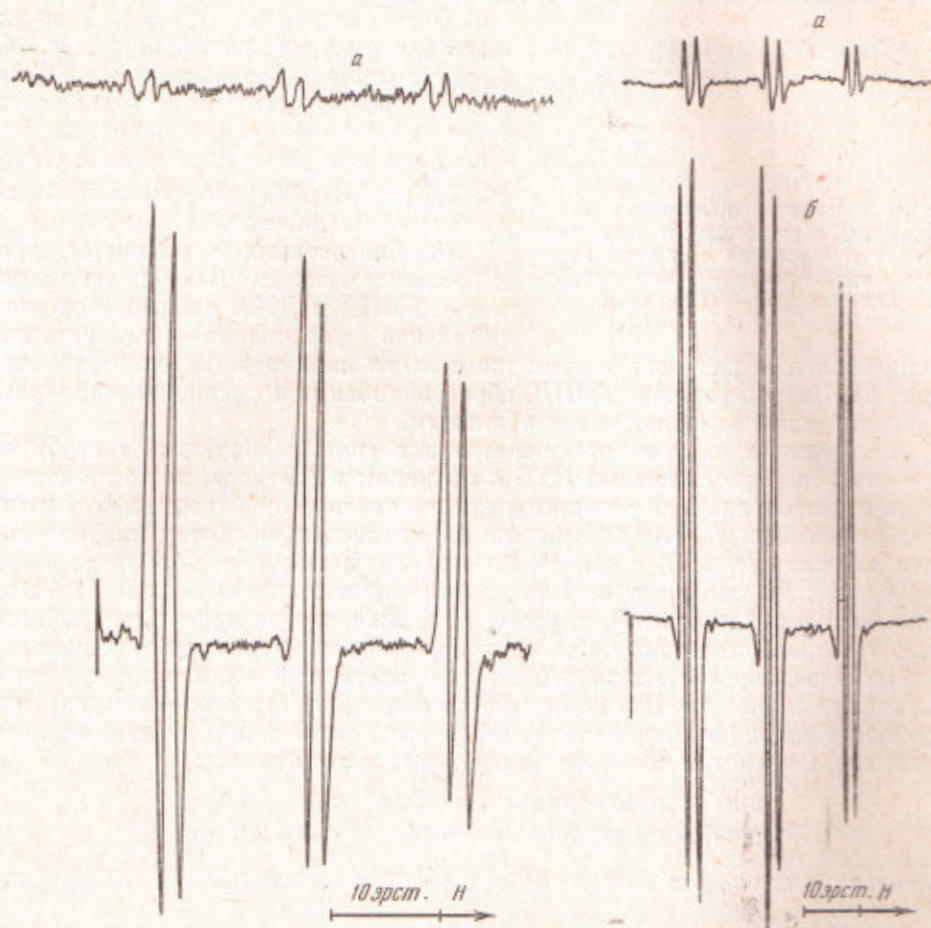


Рис. 1

Рис. 2.

Рис. 1. Спектры э.п.р. нитроксильного радикала, образующегося при комнатной температуре в системе: *a* — перекись бензоила — фенил-трет-бутилнитрон; *b* — перекись бензоила — фенил-трет-бутилнитрон —  $(\text{CH}_3)_3\text{СОК}$  (через 2 мин. после добавления алкоголята)

Рис. 2. Спектры э.п.р. нитроксильного радикала, образующегося при комнатной температуре в системе: *a* — перекись бензоила — фенил-трет-бутилнитрон; *b* — перекись бензоила — фенил-трет-бутилнитрон-ТМПД (через 2 мин. после добавления ТМПД)

в виде 0,1 M раствора в диметилформамиде). Ампула после дегазирования заполнялась очищенным аргоном. Спектры э.п.р. регистрировались на радиоспектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре или при нагревании.

В системе ПБ + нитрон со временем наблюдается накопление нитроксильного радикала, спектр э.п.р. которого имеет характер расщепления

\* Фенил-трет-бутилнитрон был любезно предоставлен Л. А. Нейманом.

3N × 2H с константами расщепления  $a_N=13,6$  эрст.;  $a_H=1,8$  эрст. (рис. 1а). При нагреве раствора и при у.-ф. облучении выход радикала резко возрастает. Параметры спектра э.п.р. при этом сохраняются. Следует отметить, что величина  $a_N=13,6$  эрст. существенно отличается от значения  $a_N=12,76$  эрст., которую приводят авторы работы (13). Прибавление эквивалентного количества анионов OH или  $(CH_3)_3CO^-$  к раствору ПБ с нитроном приводит к резкому увеличению концентрации того же самого нитроксильного радикала ( $a_N=13,6$  эрст.;  $a_H=1,8$  эрст.), что показано на рис. 1б.

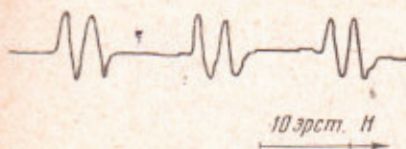


Рис. 3. Спектр э.п.р. нитроксильного радикала, образующегося при комнатной температуре в системе перекись трет.-бутила — фенил-трет.-бутил — нитрон —  $(CH_3)_3COK$

Следует заметить, что в случае избытка аниона наблюдается довольно быстрая гибель нитроксильного радикала. Характерно, что при реакции нитрона с ионами OH и  $(CH_3)_3CO^-$  нитроксильный радикал не фиксируется.

Подобно реакции с анионами, при добавлении в систему ПБ — нитрон аминов — ТМПД и ДМА наблюдается значительное увеличение концентрации нитроксильного радикала с теми же самыми параметрами спектра э.п.р. (рис. 2). Катион-радикал ТМПД, образующийся при смешении растворов, в данных условиях является нестабильным.

Аналогичная картина наблюдается для системы перекись трет.-бутила — нитрон. При смешении ПТБ с нитроном в растворе, не содержащем анионы, сигнал э.п.р. не регистрировался в течение приблизительно 1 часа. При добавлении  $(CH_3)_3COK$  появлялся интенсивный сигнал нитроксильного радикала (рис. 3) с константами расщепления  $a_N=14,5$  эрст.;  $a_H=2,8$  эрст. Из величины  $a_H$  следует, что присоединенный радикал более объемный, чем бензоатный, и, кроме того, значительно менее электрофильный, что приводит к росту  $a_N$ . Вероятно, это трет.-бутилатный радикал.

Исследование систем хлорангидрид — третичный амин в присутствии нитрона показало, что при комнатной температуре (бензоил — хлорид) или при нагревании (фталойлхлорид) появляется сигнал э.п.р. нитроксильного радикала. Параметры спектров э.п.р. соответственно равны:

для бензоилхлорида  $a_N=13,6$ ;  $a_H=1,6$  эрст.

для фталойлхлорида  $a_N=14,3$ ;  $a_H=2,3$  эрст.

Следует отметить, что в отсутствие ДМА нитроксильный радикал не фиксируется.

Таким образом, применение нитрона в качестве радикальной «ловушки» позволяет непосредственно фиксировать радикалы, образующиеся при распаде молекул акцепторов электронов под действием электронодоноров.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
21 IV 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Horner, E. Schwenk, *Angew. Chem.*, **61**, 411 (1949). <sup>2</sup> С. Д. Ставрова, Г. В. Перегудов, М. Ф. Маргаритова, *ДАН*, **169**, 630 (1966). <sup>3</sup> Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, М. В. Нейман, *ЖФХ*, **42**, 1436 (1968). <sup>4</sup> И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов и др., *ДАН*, **169**, 876 (1966). <sup>5</sup> С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, **10A**, 657 (1968). <sup>6</sup> С. Д. Ставрова, С. Б. Гольштейн, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, **11B**, 250 (1969). <sup>7</sup> A. Masko, Th. A. J. Wajer, Th. J. Voer, *Tetrahedron*, **24**, 1623 (1968); *Tetrahedron Letters*, 385, 2115 (1966). <sup>8</sup> C. Lagercrantz, S. Forshult, *Nature*, **28**, 1247 (1968). <sup>9</sup> G. R. Chalfont, M. J. Perkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3054 (1967); **90**, 7141 (1968). <sup>10</sup> M. Iwamura, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 702 (1967). <sup>11</sup> Б. Г. Ершов, И. Е. Макаров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, 2296. <sup>12</sup> E. G. Janzen, B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5909 (1968). <sup>13</sup> E. W. Stone, A. H. Maki, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1326 (1962). <sup>14</sup> D. H. Geske, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **4**, 129 (1967). <sup>15</sup> E. T. Strom, A. L. Bluhm, J. Weinstein, *J. Org. Chem.*, **32**, 3853 (1967).