

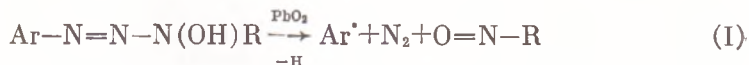
УДК 538.113:541.515

ХИМИЯ

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. А. АБАКУМОВ, В. К. ЧЕРКАСОВ

Э.П.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНЫХ β-ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ НИТРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРЕ

В предыдущих работах (¹⁻³) было показано, что реакция окисления арил-N-окситриазенов



является источником свободных арильных радикалов в растворе. Одновременное образование в процессе окисления нитрозосоединения, обладающего свойствами активного акцептора свободных радикалов (^{4, 5}), дает возможность регистрировать первичные арильные радикалы или радикалы, возникающие при их реакции с растворителем, в виде стабильных в рас-

творе нитроксидных производных $\text{R}-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^\bullet \\ \searrow \text{R}' \end{matrix}$. Анализ сверхтонкой структуры (с.т.с.) спектров э.п.р. этих радикалов дает возможность установить

Таблица 1

Параметры спектров э.п.р. β-хлорсодержащих нитроксидных радикалов

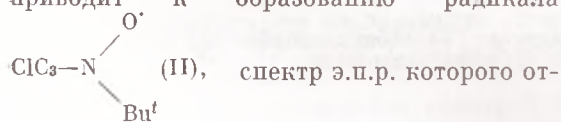
Радикал	$A_{\text{N}}, \text{ э}$	$A_{\text{Cl}}^\beta, \text{ э}$	Растворитель
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^\bullet \\ \searrow \text{Bu}^t \end{matrix}$	12,9	2,2	$\text{CHCl}_3; \text{CCl}_4$
$\text{HCl}_2\text{C}-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^\bullet \\ \searrow \text{Bu}^t \end{matrix}$	12,2	$\begin{matrix} 3,25-\text{Cl}^{35} \\ 2,70-\text{Cl}^{37} \end{matrix}$	CH_2Cl_2
$\text{H}_2\text{ClC}-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^\bullet \\ \searrow \text{Bu}^t \end{matrix}$	11,9	$\begin{matrix} 8,35-\text{Cl}^{35} \\ 6,90-\text{Cl}^{37} \end{matrix}$	CH_2ClI
$\text{HCl}_2\text{C}-\text{Cl}_2\text{C}-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^\bullet \\ \searrow \text{Bu}^t \end{matrix}$	12,8	$\begin{matrix} 4,50-\text{Cl}_1 \\ 0,80-\text{Cl}_2 \end{matrix}$	$\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$
$\text{Ph}-(\text{Cl}_2\text{C}-\text{Cl}_2\text{C})_n\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^\bullet \\ \searrow \text{Bu}^t \end{matrix}$	12,0	$\begin{matrix} 4,20-\text{Cl}^{35} \\ 3,50-\text{Cl}^{37} \end{matrix}$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$
$\text{H}_2\text{ClC}-\text{HClC}-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^\bullet \\ \searrow \text{Bu}^t \end{matrix}$	12,1	$\begin{matrix} 7,0-\text{Cl}^{35} \\ 5,80-\text{Cl}^{37} \end{matrix}$	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{ClC}-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^\bullet \\ \searrow \text{Bu}^t \end{matrix}$	12,4	$\begin{matrix} 7,0-\text{Cl}^{35} \\ 5,80-\text{Cl}^{37} \end{matrix}$	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$

* $A_{\text{H}}^\beta = 3,55 \text{ э}$.

как природу присоединяющихся к нитро-зосоединению радикалов R', так и строение нитроксидных радикалов.

Данная работа посвящена изучению свободных радикалов, образующихся при окислении 1-фенил-3-трет.-бутил-3-окситразена (I) в некоторых моно- и полихлорсодержащих углеводородах. Используя в качестве растворителей хлоруглеводороды, соответствующие нитроксидные радикалы и параметры спектров э.п.р. приведены в табл. 1. Во всех случаях реакция окисления проводилась при комнатной температуре непосредственно перед регистрацией сигнала э.п.р. В качестве окислителя использовалась двуокись свинца. Применявшиеся растворители марки ч.д.а. подвергались дополнительной очистке по известным методикам; хлорйодметан был синтезирован по способу, описанному в работе (6). Радиоспектрометрические измерения проводились на отечественном приборе РЭ-1301. Для температурных исследований использовалась система термостатирования образца ТС-1 ИХФ АН СССР.

Окисление (I) в хлороформе и CCl_4 приводит к образованию радикала



ражает взаимодействие неспаренного электрона с одним ядром азота N^{14} и тремя эквивалентными ядрами хлора. Значения констант сверхтонкого взаимодействия (с.т.в.) a_{N} и a_{Cl} радикала (II) соответствуют данным, полученным ранее (7).

При окислении (I) в хлористом метиле наблюдается многокомпонентный спектр э.п.р., принадлежащий радикалу $\text{HCl}_2\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \text{O}^{\cdot} \\ \text{Bu}^t \end{array}$ (III)

Анализ с.т.с. спектра э.п.р. показывает, что в нитроксиде (III) неспаренный электрон взаимодействует с одним ядром N^{14} и двумя эквивалентными ядрами хлора. С.т.в. с β -протоном не наблюдается. Поскольку природный хлор существует в виде двух изотопов Cl^{35} и Cl^{37} с одинаковым спином ядер $I = 3/2$, но разной естественной распространенностью (Cl^{35} 75,4%; Cl^{37} 24,6%) и различными магнитными моментами ядер ($\mu_{\text{Cl}^{35}} = 0,8219$; $\mu_{\text{Cl}^{37}} = 0,6841$) в наблюдаемом спектре э.п.р. радикала (III) содержатся линии, связанные с двумя изотопными формами:



Относительное содержание этих форм составляет 56,8% для (IIIa) и

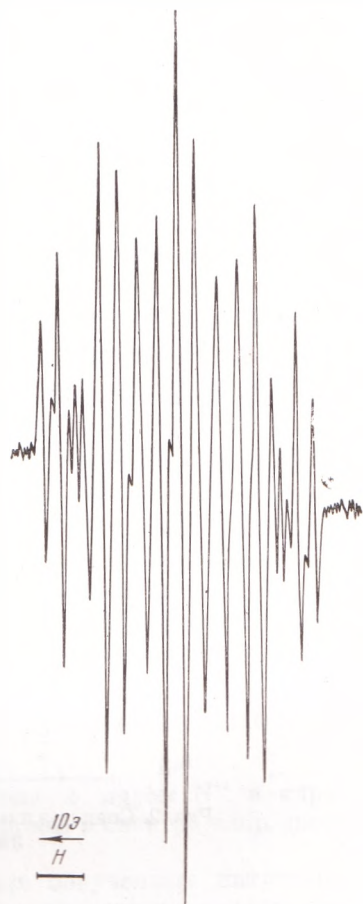


Рис. 1. Спектр э.п.р. радикала (IV), наблюдающийся при окислении (I) в хлорйодметане

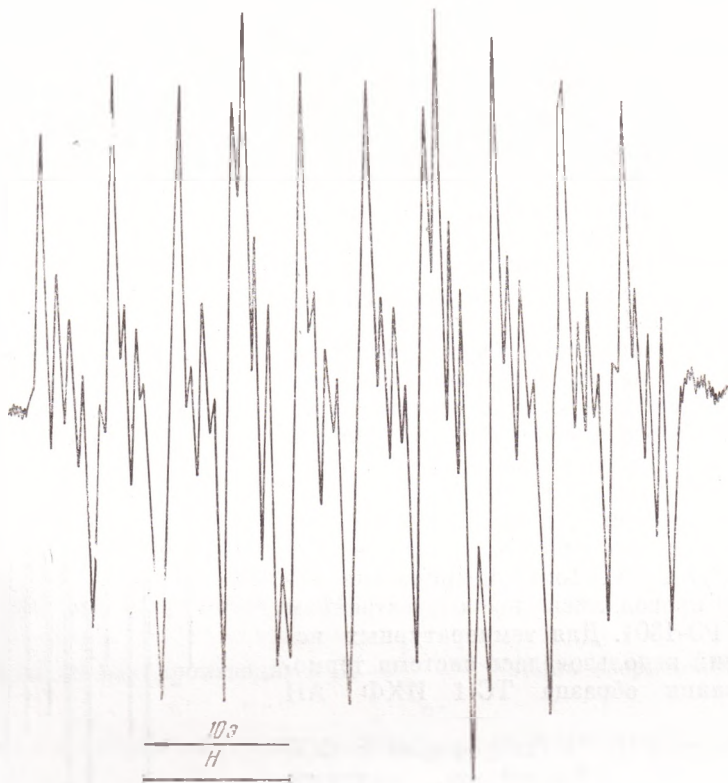
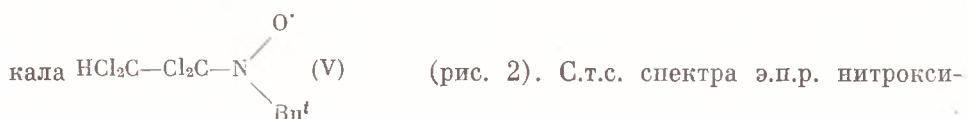


Рис. 2. Спектр э.п.р. радикала (V), наблюдающийся при окислении (I) в тетрахлорэтано

37,2% для (IIIb). Доля изотопной формы $\text{HCl}_2^{37}\text{C}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O}^{\cdot} \\ \text{Bu}^t \end{smallmatrix}$ мала, 6% по сравнению с (IIIa) и (IIIb), поэтому соответствующие ей линии не проявляются в спектре э.п.р. Отношение констант с.т.в. $\frac{a_{\text{Cl}^{37}}}{a_{\text{Cl}^{35}}} = 0,83$ соответствует отношению магнитных моментов $\frac{\mu_{\text{Cl}^{37}}}{\mu_{\text{Cl}^{35}}} = 0,832$.

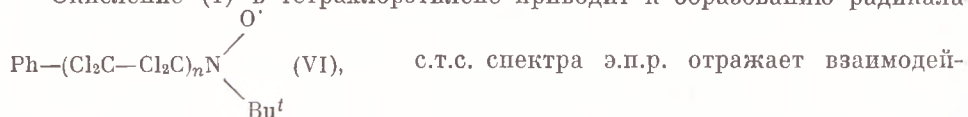
Радикал $\text{H}_2\text{ClC}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O}^{\cdot} \\ \text{Bu}^t \end{smallmatrix}$ (IV) образуется при окислении (I) в хлоридметане. Спектр э.п.р., изображенный на рис. 1, представляет собой суперпозицию спектров двух изотопных форм радикала (IV): $\text{H}_2\text{Cl}^{35}\text{C}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O}^{\cdot} \\ \text{Bu}^t \end{smallmatrix}$ и $\text{H}_2\text{Cl}^{37}\text{C}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O}^{\cdot} \\ \text{Bu}^t \end{smallmatrix}$. Каждый из этих спектров э.п.р. содержит линии, соответствующие с.т.в. неспаренного электрона с ядром N^{14} , ядром хлора (Cl^{35} или Cl^{37}) и двумя эквивалентными протонами.

При окислении (I) в тетрахлорэтаноле наблюдается спектр э.п.р. ради-



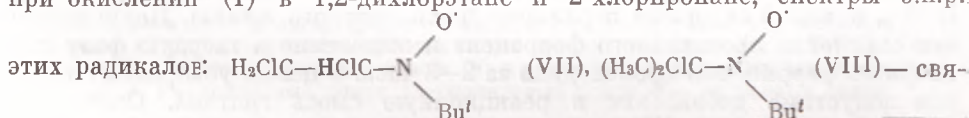
да (V) образована за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром N^{14} и ядрами двух неэквивалентных атомов хлора. В этом случае, так же как и для радикала (III), возможно существование нескольких изотопных форм. Однако, как показывает анализ теоретического спектра, соотношение констант с.т.в. $a_{\text{Cl}^{35}}$ и $a_{\text{Cl}^{37}}$ в данном случае таково, что в спектре э.п.р. видны компоненты, соответствующие только преобладающей форме с двумя изотопами Cl^{35} . Наличие других изотопных форм проявляется только в замазывании с.т.с. спектра э.п.р.

Окисление (I) в тетрахлорэтилене приводит к образованию радикала



ствие неспаренного электрона с ядром N^{14} и двумя эквивалентными ядрами хлора. Так же, как и в случае нитроксида (III), в спектре э.п.р. содержатся компоненты от двух изотопных форм радикала.

Нитроксидные радикалы, содержащие один β -атом хлора, получают при окислении (I) в 1,2-дихлорэтаноле и 2-хлорпропане, спектры э.п.р.



заны с взаимодействием неспаренного электрона с ядром N^{14} и ядром одного атома хлора (Cl^{35} и Cl^{37}). С.т.в. с β -протоном в спектре э.п.р. радикала (VII) не наблюдается.

Температурные исследования спектров э.п.р. полученных нитроксидных радикалов (температурный интервал в каждом случае определялся природой используемого растворителя) показали, что присущее заторможенному вращению альтернантное уширение линий в спектрах э.п.р. β -хлорсодержащих нитроксидных радикалов не наблюдается. Этот факт, так же как и небольшое изменение константы с.т.в. $a_{\text{Cl}^{\beta}}$ при изменении температуры (для радикала (III), например, $a_{\text{Cl}^{\beta}}$ уменьшается на 0,1 э при повышении температуры от -60° до $+20^\circ\text{C}$), свидетельствует о том, что каждый из изученных радикалов существует в единственной устойчивой конформации. Исключение представляет нитроксид (II), так как эквивалентность трех атомов хлора в спектре э.п.р. этого радикала ясно указывает на свободное вращение трихлорметильной группы вокруг связи $\text{C}-\text{N}$.

Отсутствие с.т.в. с β -протоном в радикалах (III) и (VII), очевидно, вызвано тем, что атом водорода в этих радикалах находится близко от узловой плоскости р-орбитали атома азота, занятой неспаренным электроном. В таком положении взаимодействие неспаренного электрона с β -протоном минимально.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
6 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Г. А. Разуваев, ДАН, 197, 823 (1971).
- ² Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, ДАН, 198, 601 (1971).
- ³ Э. П. Санаева, В. К. Черкасов и др., ДАН, 205, 370 (1972).
- ⁴ К. Maгууама, R. Tanikaga, R. Goto, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1893 (1964).
- ⁵ A. Maskor, Th. A. J. W. Wajer et al., Tetrahedron Letters, 1966, 2115.
- ⁶ H. Finkelstein, Ber., 43, 1528 (1970).
- ⁷ M. J. Perkins, P. Ward, J. Chem. Soc. B, 1970, 395.