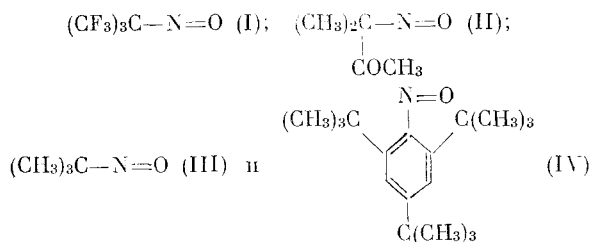


Р. Г. ГАСАНОВ, И. И. КАНДРОР,
член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРОТКОЖИВУЩИХ ПОЛИХЛОРАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ МЕТОДОМ Э.П.Р. С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК — НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Предложенный в ^(1, 2) способ идентификации короткоживущих радикалов с помощью «спиновых ловушек» — нитрозосоединений и нитронов — является в настоящее время одним из широко применяемых методов в спектроскопии э.п.р. Большинство имеющихся в литературе работ ^(2, 3) посвящено разработке методик генерирования различных индивидуальных радикалов, их взаимодействию с ловушками и определению необходимых параметров образующихся спин-аддуктов — нитроксидных радикалов. Уже из сопоставления этих работ следует, что нитрозосоединения ведут себя селективно по отношению к радикалам различной природы. В частности, в ⁽⁴⁾ показано, что $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ -радикал, генерируемый отрывом водорода от хлороформа трет.-бутоксид-радикалом (образующимся при фотохимическом разложении перекиси трет.-бутила — ПТБ), не может быть зафиксирован в виде спин-аддукта с 2,4,6-тритрет.-бутилнитрозобензолом. Поскольку в большинстве химических реакций образуются различные радикалы, которые могут различаться по своим полярным свойствам, пространственному строению, реакционной способности и т. д., то изучение селективности отдельных ловушек представляет особый интерес.

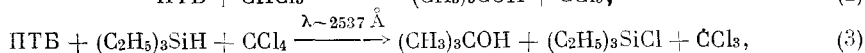
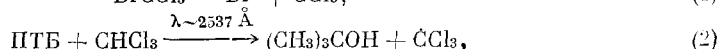
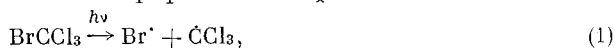
В настоящей работе мы изучали селективность на примере следующих нитрозосоединений:



Отметим, что соединения II—IV являются хорошо известными ловушками, применявшимися для идентификации многих индивидуальных радикалов ⁽²⁻⁴⁾. Соединение I предложено в качестве весьма эффективной ловушки нами ⁽⁵⁾.

Мы исследовали взаимодействие выбранных нитрозосоединений с хлорсодержащими радикалами.

Трихлорметильные радикалы генерировали как фотохимически



так и без освещения при 55–65° С из CHCl_3 и CCl_4 , используя вместо ПТБ дициклогексилпероксидкарбонат — ЦПК (аналогично уравнениям (2) и (3)). Наибольшее отношение сигнал/шум наблюдалось при получении $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ -радикала по уравнению (3) при постоянной концентрации нитрозосоединения и перекиси.

При использовании в качестве ловушки I нами получен спектр э.п.р.,

приведенный на рис. 1, из которого вычислены $a_N=13,1$ гс и $a_{Cl}=1,5$ гс. С.т.с. и соотношение интенсивностей позволяют однозначно отнести этот спектр к радикалу $(CF_3)_3C-N-CCl_3$ (А). Срав-

нение констант с.т.р. этого радикала с соответствующими параметрами радикала $(CH_3)_3C-N-CCl_3$ (В)

(см. табл. 1), полученного при соединении трихлорметильного радикала к III (⁶), показывает, что большее значение a_N и меньшее значение a_{Cl} для радикала А делает спектр более четким для идентификации с.т.с. и интенсивности отдельных линий. Из численных значений a_N и a_{Cl} следует, что в радикале А электронная плотность на атоме азота выше, а на CCl_3 -группе ниже, чем в радикале В.

Известно, что при фотохимическом генерировании трихлорметильных радикалов по уравнениям (2) и (3) при использовании III в качестве ловушки в спектре э.п.р. появляется интенсивный триплет с $a_N=6,7$ гс, соответствующий побочно образующемуся радикалу

$(CH_3)_3C-N-CO-Cl$ (?). Эти линии

мы наблюдали и при иницировании с помощью термоллиза ЦПК. Наличие этого триплета в известной мере затрудняет идентификацию с.т.с. других линий при использовании хлороформа или четыреххлористого углерода в качестве растворителя. Применение в качестве ловушки соединения I устраняет это осложнение.

При использовании в качестве ловушки II в спектре э.п.р. наблюдаются лишь сигналы нитроксидов

$(CH_3)_3CO-N-C(CH_3)_2COCH_3$,
а также $CH_3CO-N-C(CH_3)_2COCH_3$

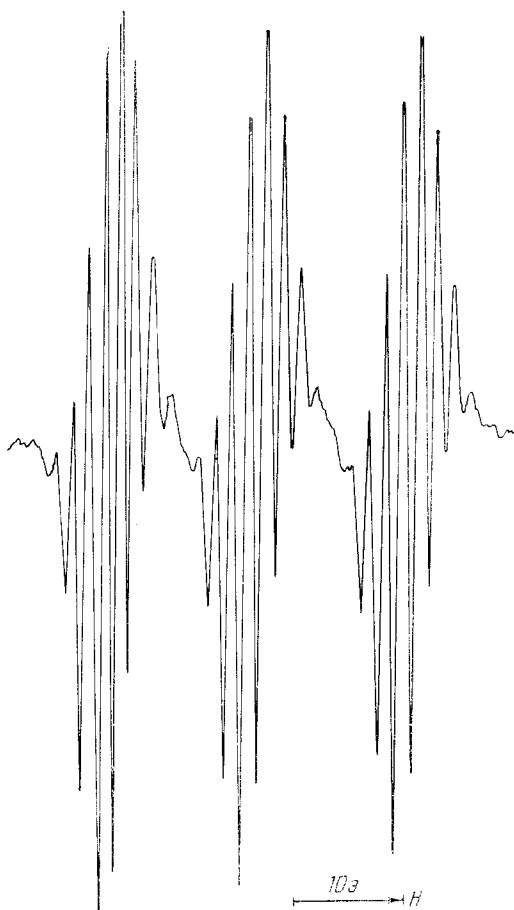


Рис. 1. Спектр э.п.р. радикала $CCl_3-N-C(CF_3)_3$

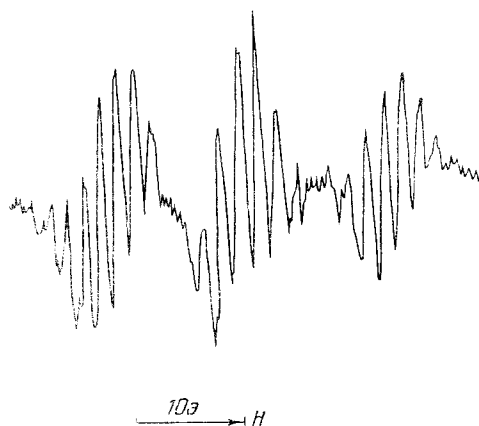


Рис. 2. Спектр э.п.р. радикала $CHCl_2-N-C(CF_3)_3$

и $[\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2]_2\text{N}-\text{O}^\bullet$, описанных ранее в (8). Сигналов спин-аддукта CCl_3 -радикала с II не удается зафиксировать в интервале температур $-50 \div 60^\circ\text{C}$ при широком варьировании концентрации реагентов.

Установлено, что трихлорметильный радикал имеет пирамидальное строение, угол $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ составляет 116° (9). Выше было указано, что с помощью IV также не удается зафиксировать CCl_3 -радикал. Тот факт, что этот радикал не присоединяется к атому азота в IV можно, по-видимому, объяснить стерическими трудностями, вызванными двумя объемистыми

Таблица 1

$$\begin{array}{c} \text{O}^\bullet \\ | \\ \text{R}-\text{N}-\text{R}' \end{array}$$
 Константы с.т.р. (гс) для нитроксидных радикалов $\text{R}-\text{N}-\text{R}'$
 (25°C , инициирование фотохимическое, $\lambda \sim 2537 \text{ \AA}$)

R	R'	Способ генерирования	a_N	a_{Cl}	a_{Br}	a_H
$(\text{CF}_3)_3\text{C}$	CCl_3	$\text{CHCl}_3 + \text{ПТБ}$ $\text{CCl}_4 + \text{Et}_3\text{SiH} + \text{ПТБ}$	$\left. \begin{array}{c} 13,1 \\ 13,1 \end{array} \right\}$	1,5	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CCl_3	$\text{CHCl}_3 + \text{ПТБ}$ $\text{CCl}_4 + \text{Et}_3\text{SiH} + \text{ПТБ}$ CCl_3Br	$\left. \begin{array}{c} 12,2 \\ 12,2 \\ 12,2 \end{array} \right\}$	2,2	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	COCl	CCl_4	6,5	—	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	COH	CH_2Cl_2	7,0	—	—	1,4
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	COBr	CCl_3Br	6,7	—	2,2	—
$(\text{CF}_3)_3\text{C}$	CHCl_2	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{ПТБ}$	14,0	1,6	—	0,1
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$\text{CCl}_2\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$	$\text{CCl}_3\text{Br} + \text{CH}_2=\text{CHCCl}_3$	12,4	2,2	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CCOCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{COSHCH}_2\text{CHCCl}_3$	$\text{ПТБ} + \text{CH}_2=\text{CHCCl}_3$	13,3	—	—	1,9

трет.-бутильными группами (4). Этим, однако, невозможно объяснить отсутствие сигналов, соответствующих нитроксиду $\text{CCl}_3-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COSHCH}_3$ (C),



при взаимодействии CCl_3 -радикалов с II. Возможно, это связано с меньшей стабильностью радикала C по сравнению с другими нитроксидами.

На рис. 2 приведен спектр радикала $(\text{CF}_3)_3\text{C}-\text{N}-\text{CHCl}_2$ (D), получен-



ного из I и хлористого метилена. Параметры спектра приведены в табл. 1. Следует отметить, что в тех же условиях при использовании в качестве ловушки III в спектре э.п.р. отсутствуют сигналы соответствующего аддукта. При облучении реакционной смеси в зависимости от концентрации III и температуры в спектре наблюдается лишь известный (8) триплет с $a_N = 15,6$ гс и сигналы, соответствующие (10) нитроксиду $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}-\text{CO}-\text{H}$



($a_N = 7,0$ гс, $a_H = 1,4$ гс). Таким образом, при генерировании радикалов из хлористого метилена или при использовании его как растворителя III не может служить удобной ловушкой.

Нитрозосоединение IV по данным (4) также не может служить для идентификации CHCl_2 -радикалов. Не удается зафиксировать спектра спин-аддукта этого радикала и с помощью II.

Из изложенного следует, что при изучении химических реакций, в которых могут образоваться хлорсодержащие радикалы, наиболее эффективными ловушками являются I и III. По-видимому, способность радикалов образовывать достаточно стабильные для регистрации методом э.п.р. аддукты

с различными ловушками связана как со стерическими, так и с полярными эффектами.

Определенная селективность изученных нитрозосоединений позволила нам ⁽¹¹⁾ использовать эти ловушки для идентификации радикалов $X-CH_2-\dot{C}H-CCl_3$ (Е) и $X-CH_2-CHCl-\dot{C}Cl_2$ (F) [$X=CCl_3$, $(CH_3)_3CO$], совместно образующихся в реакционной смеси при присоединении различных аддендов к 3,3,3-трихлорпропену в результате изомеризации радикалов Е в радикалы F с 1,2-миграцией хлора. Радикалы Е селективно фиксировались ловушкой II, а радикалы F — ловушкой III.

Все реагенты перед опытом были перегнаны или перекристаллизованы. Соединения I—IV получены по методикам ^(12–15) соответственно. Спектры э.п.р. сняты в растворе субстрата на спектрометре «Рубин». Концентрация нитрозосоединений и ЦПК составляла 0,01–0,025 мол./л; ПТБ и триэтилсилана — 0,75–1,5 мол./л. Ампулы с образцами облучали в резонаторе спектрометра лампой ДРШ-500. Для выделения линии с $\lambda \sim 2537 \text{ \AA}$ использовали комбинированный фильтр, изготовленный по методике ⁽¹⁶⁾. Точность определения констант с.т.р. $\pm 0,1$ гс.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. de Boer, Tetrahedron Letters, 1966, 2415.
² C. Lagercrantz, J. Phys. Chem., v. 75, 3466 (1971). ³ E. G. Janzen, Accounts Chem. Res., v. 4, 31 (1971). ⁴ S. Terabe, R. Konaka, J. Chem. Soc., Perkin II, 1973, 369.
⁵ P. Г. Гасанов, Н. Н. Кандрор, Р. X. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2135.
⁶ M. J. Perkins, P. Ward, A. Horsfield, J. Chem. Soc. B, 1970, 395. ⁷ I. W. Harigerink, J. B. F. N. Engberts, Th. J. de Boer, Tetrahedron Letters, 1971, 2709. ⁸ S. Forshult, C. Lagercrantz, K. Torssel, Acta chem. scand., v. 23, 522 (1969). ⁹ C. Hesse, N. Leray, J. Ronsin, Mol. Phys., v. 22, 137 (1971). ¹⁰ S. M. Camaggi, R. J. Holman, M. J. Perkins, J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, 501. ¹¹ R. G. Gasanov, I. I. Kandror, R. Kh. Freidlina, Tetrahedron Letters, 1975, 1485. ¹² B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina et al., Tetrahedron, v. 23, 4291 (1967). ¹³ J. G. Aston, D. F. Mevad, M. G. Mayberry, J. Am. Chem. Soc., v. 54, 1530 (1932). ¹⁴ J. C. Stowell, J. Org. Chem., v. 36, 3055 (1971). ¹⁵ R. Okazaki, T. Hosogai et al., Bull. Soc. Chem. Japan, v. 42, 3611 (1969). ¹⁶ Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, М., «Мир», 1968, стр. 584.