УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XLVII 1978 г. Вып. 3

УДК 541.515

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРОТКОЖИВУЩИХ ХЛОР- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ РАДИКАЛОВ МЕТОДОМ СПИНОВОЙ ЛОВУШКИ

Р. Х. Фрейдлина, И. И. Кандрор, Р. Г. Гасанов

Рассмотрены общие аспекты метода идентификации и исследования короткоживущих радикалов в жидкой фазе методом ЭПР с применением спиновых ловушек. Обобщены имеющиеся в литературе данные по применению метода спиновых ловушек для исследования короткоживущих хлор- и серусодержащих радикалов и реакций с их участием. Рассмотрены некоторые методические решения, позволяющие использовать метод для изучения сложных радикальных реакций.

Библиография — 91 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение 508
II. Общие вопросы метода спиновых ловушек 509
III. Спектры ЭПР нитроксилов — спин-аддуктов хлорсодержащих радикалов . . 515
IV. Спектры ЭПР нитроксилов — спин-аддуктов серусодержащих радикалов . . 524
V. Применение метода спиновых ловушек для исследования механизмов некоторых реакций хлор- и сераорганических соединений 531

I. ВВЕДЕНИЕ

Многие свободные радикалы являются весьма неустойчивыми парамагнитными частицами, и их идентификация методом ЭПР возможна лишь в том случае, если их стационарная концентрация достаточно высока. В связи с этим существующие способы непосредственного исследования короткоживущих радикалов в жидкой фазе методом ЭПР состоят либо в постоянном поддержании достаточно высокой концентрации исследуемых радикалов в резонаторе спектрометра (струевой метод [1, 2]), либо в увеличении времени жизни радикалов путем понижения температуры [3, 4]. Эти методы имеют следующие недостатки. В первом случае, как известно, требуются значительные количества исходных веществ. Во втором — необходимо учитывать, что радикальные процессы могут протекать по-разному в зависимости от температуры, так что результаты, полученные, например, при —100° С, не всегда согласуются с механизмом реакции при комнатной или более высоких температурах [5, 6]. Кроме того, указанные методы весьма сложны в экспериментальном отношении.

В конце 60-х годов был разработан новый метод исследования ЭПР короткоживущих радикалов в жидкой фазе, получивший название «нитроксидного метода» [7] или «метода спиновых ловушек» (*spin trapping*) [8]. Сущность этого метода заключается в том, что образующиеся в ходе гомолитической реакции короткоживущие радикалы $R^{\cdot}$ присоединяются к специально добавляемой в реакционную смесь «спиновой ловушке» — нитрозосоединению, нитрону или какому-либо другому подходящему акцептору радикалов, что приводит к образованию нитроксильных радикалов («спин-аддуктов» [8]), например:

$$\text{а)}\ R^{\cdot} + R'-N=O \rightarrow R-\underset{\displaystyle O^{\cdot}}{\underset{|}{N}}-R' \qquad (1)$$

$$\text{б)}\ R^{\cdot} + R'-\underset{\displaystyle O}{\underset{\downarrow}{CH}}=N-R'' \rightarrow R'-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle O^{\cdot}}{\underset{|}{N}}-R''$$

Образующиеся нитроксильные радикалы во многих случаях достаточно стабильны для исследования их методом ЭПР. По спектру ЭПР спин-аддукта можно сделать вывод о структуре зафиксированного радикала $R^{\cdot}$ *.

Этот метод, естественно, обладает обычными недостатками косвенного метода по сравнению с прямыми. Тем не менее он имеет ряд преимуществ, обеспечивающих его широкое развитие и применение **. Большой выбор спиновых ловушек делает его практически универсальным для детектирования самых разнообразных радикалов. Метод чрезвычайно прост в экспериментальном отношении и не требует больших количеств исходных веществ.

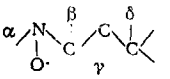
В 1970—1971 гг. было опубликовано несколько обзоров, посвященных исследованию широкого круга различных радикалов этим методом [7, 8, 14]. Однако в тот начальный период развития метода исследования проводили в основном на модельных реакциях, т. е. таких, где генерировались заведомо известные радикалы, и изучали возможности фиксации их теми или иными ловушками, связь параметров спектра ЭПР со структурой «уловленного» радикала, предлагали новые ловушки и т. п. Полученные результаты послужили основой для использования метода спиновых ловушек в целях исследования некоторых довольно сложных радикальных процессов.

К настоящему времени в литературе накопилось много новых работ, посвященных как развитию метода, так и его использованию для исследования радикалов и механизмов радикальных реакций. В данном обзоре мы рассматриваем в основном приложение метода спиновых ловушек для исследования хлор- и серусодержащих радикалов и реакций, протекающих с их участием.

II. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТОДА СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК

Нитроксильные радикалы, образующиеся в результате присоединения короткоживущих радикалов к ловушке, характеризуются в спектре ЭПР прежде всего триплетным сигналом, обусловленным взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{14}N. Значения g-фактора для различных нитроксилов весьма близки [7]. Однако, в зависимости от заместителей при атоме азота, константа сверхтонкого взаимодействия a_N для различных нитроксилов изменяется в довольно широких пределах от 4—5 *гс* для диацилнитроксилов [15] до 25—28 *гс* для алкоксиалкилнитроксилов [16]. В связи с этим уже значение a_N для различных спин-аддуктов может в первом приближении дать информацию о природе зафиксированного ловушкой короткоживущего радикала. Кроме того, если в α- или β-положении к нитроксильной группе имеются ядра с неравным нулю спином, то в спектре ЭПР наблюдается дополнительное расщепление линий основного триплета. Таким образом, в этом случае сверхтонкая структура (СТС) спектра и величины констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) служат дополнительной и весьма существенной ин-

* Для обозначения положений в нитроксильных радикалах используют следующую номенклатуру [9]:



(радикалы RR'NO· в литературе называют и «нитроксидными», и «нитроксильными» [10]. Розанцев [11, 12] убедительно аргументировал большую обоснованность термина «нитроксил», которого мы в данном обзоре и придерживаемся).

** Метод быстро стал столь популярен, что уже в 1971 г. появилась работа [13], предостерегавшая исследователей от чрезмерного увлечения им и указывающая границы его применимости.

формацией для идентификации «уловленного» радикала. Линии СТВ с более удаленными ядрами разрешаются лишь в отдельных исключительных случаях; как правило, СТВ выражается лишь в более или менее выраженном уширении линий основного триплета.

Следует отметить, что метод спиновых ловушек является очень удобным и эффективным для доказательства радикального механизма той или иной реакции и для качественной идентификации образующихся радикалов. В последнее время метод применяется также для исследования реакций, протекающих по механизму одноэлектронного переноса (см., например, [17–19]). Что же касается получения количественных данных, например, определения относительной концентрации образующихся радикалов, то в общем случае такие выводы не могут быть сделаны на основании сравнения интегральных интенсивностей спектров их спин-аддуктов. Это связано с тем, что не все радикалы захватываются ловушкой в равной мере, и не все образующиеся спин-аддукты обладают одинаковой стабильностью. Поэтому количественные оценки требуют знания соотношения скоростей реакций сравниваемых радикалов с данной ловушкой и скоростей дальнейших превращений образующихся нитроксильных радикалов. В связи с этим интересно отметить появившиеся недавно работы по количественному определению выходов радикалов, образующихся при радиолизе метанола в различных условиях, методом спиновой ловушки [20, 21].

1. Спиновые ловушки

Круг соединений, используемых в качестве спиновых ловушек, в настоящее время достаточно широк. В основном для этой цели, как уже упоминалось, применяются нитрозосоединения и нитроны.

а) Нитрозосоединения.

Как правило, в качестве ловушек используются третичные или ароматические нитрозосоединения для того, чтобы спектр ЭПР образующегося спин-аддукта не осложнялся СТВ с β-атомами водорода нитрозосоединения. Из неароматических нитрозосоединений наиболее часто применяют 2-метил-2-нитрозопропан (нитрозо-*трет*-бутан, МНП) и его дейтерированный аналог [14], а также 2-метил-2-нитрозобутанон-3 (МНБ) [7]. Недавно предложены 2-нитрозо-2-трифторметилгексафторпропан [22] и *трис*-карбэтоксинитрозометан [23]. Весьма интересная комбинация в одном соединении источника спиновой ловушки и источника радикалов предложена авторами работ [24–29]. Они показали, что при окислении арил-N-окситриазенов двуокисью свинца образуются одновременно арил-радикалы и нитрозосоединение, способное служить спиновой ловушкой:

$$Ar—N=N—\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{N}}—R \xrightarrow{PbO_2} Ar^{\cdot} + N_2 + R—N=O \qquad (2)$$

В литературе широко обсуждаются достоинства и недостатки указанных ловушек; МНП — наиболее универсальная из них. Из дальнейшего изложения (см. главы III—V) будет видно, что большинство радикалов дают с МНП достаточно стабильные, хорошо идентифицируемые спин-аддукты. Однако это соединение имеет и ряд недостатков. Во-первых, в твердом состоянии оно представляет собой димер, лишь в небольшой степени переходящий в растворе в активную мономерную форму; полный переход осуществляется лишь под действием облучения [30]. Во-вторых, под действием красного или УФ-света, а также при нагревании [8] МНП может распадаться

$$(CH_3)_3C{-}N{=}O \rightarrow (CH_3)_3\dot{C} + NO \qquad (3)$$
$$(CH_3)_3\dot{C} + (CH_3)_3C{-}N{=}O \rightarrow [(CH_3)_3C]_2N{-}\dot{O}$$

и образующиеся *трет*-бутильные радикалы присоединяются к исходной молекуле, давая нитроксил, которому в спектре ЭПР отвечает триплет с $a_N = 15—17$ *гс* (в зависимости от используемого растворителя) [16]. Этот триплет часто бывает столь интенсивным, что может перекрывать линии, соответствующие другим образующимся спин-аддуктам *. Кроме того, при использовании МНП часто необходимо освобождать реакционную смесь от кислорода во избежание образования некоторых побочных радикалов [32].

МНБ также представляет собой неактивный димер, частично диссоциирующий в растворе с образованием мономера [7]. УФ-облучение способствует такой диссоциации, одновременно вызывая фрагментацию нитрозосоединения на радикалы

$$(CH_3)_2C(NO){-}CO{-}CH_3 \rightarrow \begin{cases} (CH_3)_2\dot{C}{-}CO{-}CH_3 + NO \\ (CH_3)_2\dot{C}{-}NO + \dot{C}H_3{-}CO \end{cases} \qquad (4)$$

которые, присоединяясь к исходной молекуле, образуют спин-аддукты

$$[(CH_3)_2(COCH_3)C]_2N{-}\dot{O} \quad \text{и} \quad (CH_3)_2(COCH_3)C{-}N(\dot{O}){-}CO{-}CH_3$$

характеризующиеся в спектре ЭПР триплетами с $a_N = 14—15$ *гс* [16] и 7—8 *гс* [7], соответственно.

Отличительной особенностью этой ловушки является то, что с ее помощью не удается зафиксировать радикалы, содержащие атомы хлора при радикальном центре [33]. Это, с одной стороны, ограничивает ее применение, а с другой — является существенным преимуществом при селективной фиксации различных радикалов в сложных гомолитических реакциях (см. главу V).

2-Нитрозо-2-трифторметилгексафторпропан (нитрозоперфтор-*трет*-бутан, НФБ) является весьма удобной ловушкой для хлорсодержащих радикалов. Например, его спин-аддукт с $Cl_3C^{\cdot}$ имеет спектр ЭПР, легче интерпретируемый, чем в случае соответствующего аддукта МНП (см. главу III). Недостатком НФБ, так же как и других указанных выше нитрозосоединений, является его разложение под действием облучения. Образующийся в результате вторичной реакции нитроксил

$$(CF_3)_3C{-}N{=}O \rightarrow [(CF_3)_3\dot{C} + NO$$
$$(CF_3)_3\dot{C} + (CF_3)_3C{-}NO \rightarrow [(CF_3)_3C]_2N{-}\dot{O} \qquad (5)$$

дает в спектре триплет с $a_N = 11{,}9$ *гс* с очень уширенными (~ 6 *гс*) линиями за счет СТВ с γ-атомами фтора [34].

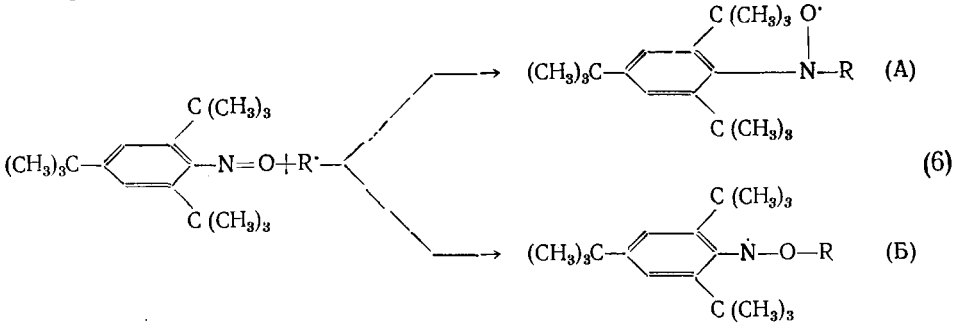
Применение *трис*-карбэтоксинитрозометана пока ограничивается лишь единичными примерами [23]. По-видимому, он удобен для фиксации алкильных радикалов. Данных об исследовании с его помощью хлор- и серусодержащих радикалов в литературе пока нет.

Из ароматических нитрозосоединений раньше применялся лишь нитрозобензол [8]. Однако эта ловушка, хотя и является довольно универсальной, имеет существенный недостаток: спектр ЭПР соответствующих спин-аддуктов является многокомпонентным за счет СТВ с *о*- и *п*-ато-

* Поскольку основная полоса поглощения МНП лежит в области 680 *нм*, можно избежать его фрагментации, используя более коротковолновое облучение [31].

мами водорода бензольного кольца (расщепление на *м*-атомах водорода, как правило, незначительно — меньше 1 *гс*). Это в сильной степени затрудняет идентификацию «уловленного» радикала.

Предложенные позднее нитрозодурол [35] и 2,4,6-три(*трет*-бутил) нитрозобензол [36, 37] в этом отношении значительно более удобны. Последняя ловушка интересна еще и тем, что в зависимости от природы радикала, присоединяющегося к ней, образуются различные спин-аддукты:

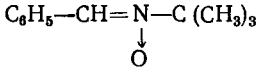


Первичные алкильные радикалы, а также фенил- и фенилтио-радикалы дают нитроксил А, в то время как третичные радикалы дают анилинорадикал Б; вторичные радикалы образуют их смесь. Спин-аддукты А и Б легко различаются по спектру ЭПР (*g*-фактор для А равен 2,006—2,007, а для Б — 2,0035—2,0040) [36].

Достоинством этой ловушки является то, что она и в твердом состоянии представляет собой мономер и, кроме того, если и разлагается под действием УФ-облучения [38], то во всяком случае не дает при этом никаких добавочных сигналов в спектре ЭПР. Для идентификации радикалов типа $\dot{C}Cl_3$ и $\dot{C}HCl_2$ она, по-видимому, непригодна [36].

б) Нитроны

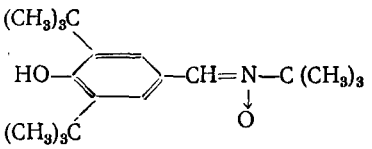
Из нитронов в качестве спиновой ловушки наиболее часто используют α-фенил-N-*трет*-бутилнитрон (ФБН) [8]:



Кроме того, описано применение N-*трет*-бутилнитрона [39], α,N-*бис*-фенилнитрона [40], циклических нитронов [8, 41]. Достоинства и недостатки нитронов подробно разобраны в обзоре [8]. Отметим только, что нитроны, в отличие от нитрозосоединений, позволяют фиксировать атомы хлора (см. главу III) и водорода [8, 20]. Однако их существенным недостатком является то, что спектр образующегося в результате присоединения короткоживущих радикалов спин-аддукта (см. схему 1, б)) имеет СТС, обусловленную только расщеплением линий за счет взаимодействия с атомом азота и β-водорода (триплет дублетов). Для большинства спин-аддуктов a_N и $a_{H-\beta}$ мало зависят от строения уловленного радикала. В связи с этим однозначная идентификация радикалов часто возможна лишь при сравнении полученного спектра ЭПР со спектром соответствующего спин-аддукта, полученного заведомым путем [8] *.

Весьма интересна предложенная в работе [42] «бифункциональная» ловушка [42]:

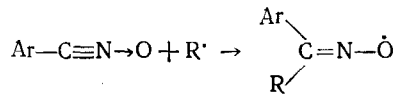
* Недавно описано применение в качестве ловушки α-(2,4,6-триметоксифенил)-N-*трет*-бутилнитрона, для спин-аддуктов которого характерна значительно бо́льшая чувствительность величины $a_{H-\beta}$ к природе уловленного радикала, чем для спин-аддуктов других нитронов [89].



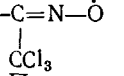
Алкильные и арильные радикалы присоединяются к ней с образованием нитроксила, в то время как алкоксильные отрывают гидроксильный водород, давая стабильный феноксил.

в) Другие ловушки

Окиси ароматических нитрилов, образующие с короткоживущими радикалами весьма стабильные спин-аддукты — иминоксилы:



(7)

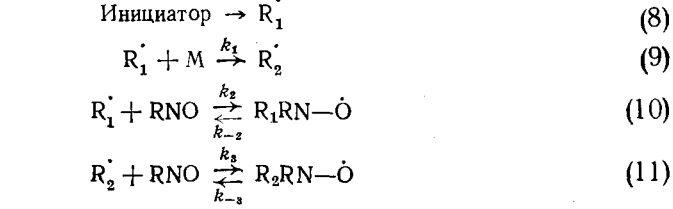
являются удобными ловушками для углеводородных радикалов [43]. Однако для хлорсодержащих радикалов они, по-видимому, мало применимы вследствие слишком низкого значения a_{Cl} (например, для  $a_{Cl}=0{,}5$ *гс*).

Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что сложные радикальные реакции очевидно следует изучать, применяя не одну какую-либо ловушку, а пользуясь различными ловушками, с учетом их достоинств и недостатков, селективности и т. д.

2. Условия эксперимента

Бóльшая часть описанных в литературе реакций исследована непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. В исследуемую реакционную смесь обычно добавляют небольшое количество соединения-ловушки и помещают ампулы с раствором в резонатор, где подвергают их (в зависимости от условий, необходимых для проведения реакции) облучению, нагреванию или охлаждению. Как правило, реакционную смесь не освобождают от кислорода. Однако показано (см., например [20]), что присутствие кислорода снижает интенсивность сигналов спектра и уширяет отдельные линии. В случае необходимости кислород удаляют вакуумированием или пропусканием через реакционную смесь тока инертного газа в течение 10—15 *мин*. В зависимости от полярности реакционной смеси применяют цилиндрические или плоские ампулы [36].

Концентрация соединения-ловушки составляет, как правило, 0,001—0,05 *моль/л* для нитрозосоединений и 0,05—0,06 *моль/л* для нитронов. Очевидно, что указанные концентрации являются весьма ориентировочными, так как для каждой данной химической реакции выбор концентрации ловушки зависит от ряда причин. Действительно, в общем случае исследуемые радикалы, помимо взаимодействия с молекулами ловушки, вступают и в другие конкурентные реакции с молекулами среды M:



(8)

(9)

(10)

(11)

Для образования спин-аддуктов в достаточной концентрации необходи-

мо, чтобы выполнялось условие $k_2 \gg k_{-2}$ и $k_3 \gg k_{-3}$. Уже из этой простой схемы следует, что отношение концентраций нитроксильных радикалов R_1RNO и R_2RNO в растворе в стационарном режиме будет зависеть от концентрации ловушки, вещества M и величины констант k_1 и k_2. Таким образом, без знания констант (величины k_2 известны лишь для единичных примеров [44–46]) нельзя заранее определить необходимую концентрацию соединения-ловушки.

а) Растворители

Выбор растворителя подробно обсуждается в [7]. По-видимому, наиболее удобным растворителем при температурах выше 5° С является бензол, так как он, в отличие от многих других используемых растворителей, не образует радикалов в условиях опытов *. При низких температурах часто используют хлористый метилен [7]; следует, однако, отметить, что при УФ-облучении в присутствии МНП в этом случае обычно наблюдаются сигналы от побочно образующегося нитроксила $H-CO-N(O)-C(CH_3)_3$ — триплет дублетов с $a_N = 7{,}0$ и $a_H = 1{,}41$ *гс* [47].

б) Температура

Как правило, реакции проводят при комнатной температуре. Однако стабильность многих нитроксильных радикалов существенно зависит от температуры. Кроме того, как уже отмечалось, в зависимости от температуры реакция может приводить к тем или иным радикалам. В связи с этим при исследовании радикальных процессов методом спиновой ловушки температура играет весьма важную роль (см. главу V). Следует отметить, что параметры спектров ЭПР нитроксильных радикалов практически не зависят от температуры.

в) Способы генерирования радикалов

Этот вопрос достаточно подробно обсужден в работах [7, 8, 14, 48]. Здесь интересно отметить некоторые различия между фотохимическими методами генерирования радикалов, исследуемых непосредственно, и радикалов, идентифицируемых в виде их спин-аддуктов. Вследствие очень малого времени жизни радикалов, для получения необходимой их концентрации при использовании струевой методики [2] и в низкотемпературных экспериментах [4] применяются ртутные лампы сверхвысокого давления мощностью 1—2 *квт*. При исследовании радикалов методом спиновых ловушек достаточно ртутных ламп мощностью 100—150 *вт*. Желательно, чтобы приставка для УФ-облучения была снабжена различными фильтрами, сетками и диафрагмами для регулирования длины волны и интенсивности падающего света. Так как некоторые нитроксильные радикалы достаточно устойчивы при температурах выше комнатной, многие радикалы могут быть получены не только фотохимически, но и термически [47].

Многие хлорсодержащие радикалы получены отрывом водорода от соответствующих хлоралканов фенильными радикалами, образующимися при окислении окситриазенов (схема (2)) [28]. Тиильные радикалы генерируют, как правило, УФ- или γ-облучением соответствующих дисульфидов или тиолов. Кроме того, их можно генерировать отрывом водорода от тиолов различными радикалами, получаемыми термически или

* Некоторые арильные радикалы могут присоединяться к бензолу с образованием соответствующих замещенных циклогексадиенильных радикалов, которые затем фиксируются ловушкой [90, 91].

фотохимически. Сульфонильные радикалы получают из соответствующих сульфонилгалогенидов отрывом галогена триэтилсилильными радикалами или фотохимически (см. главу IV).

III. СПЕКТРЫ ЭПР НИТРОКСИЛОВ — СПИН-АДДУКТОВ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ РАДИКАЛОВ

Хлорсодержащие нитроксилы с одним, двумя и тремя атомами хлора в β-положении $R_nCCl_{3-n}N(\dot{O})—R'$ во многих случаях достаточно стабильны для изучения их методом ЭПР в стационарных условиях. Особенно это относится к спин-аддуктам хлорсодержащих радикалов с МНП и его пердейтеро- и перфторзамещенными производными, а также с нитрозодуролом.

СТС спектров хлорсодержащих нитроксилов весьма сложна. Это обусловлено, во-первых, тем, что ядра хлора имеют спин 3/2, что ведет к получению $2n \cdot 3/2+1$ (n — число эквивалентных β-атомов хлора) линий в спектре. Во-вторых, два изотопа хлора, представленные в природном хлоре в достаточно большом количестве (^{35}Cl — 75,53%; ^{37}Cl — 24,47%), имеют различный магнитный момент (0,821 и 0,683 μ_B соответственно), что ведет к увеличению мультиплетности линий спектра в результате взаимодействия неспаренного электрона с этими ядрами.

В данной главе представлены как исследования, выполненные на модельных примерах известных хлорсодержащих радикалов с целью дальнейшего развития метода спиновых ловушек, так и работы, в которых этот метод использован для исследования сложных химических процессов, текущих с промежуточным образованием короткоживущих хлорсодержащих радикалов.

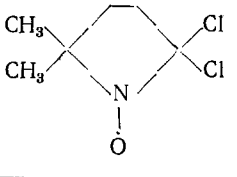
Хлорсодержащие радикалы можно условно разбить на три группы: 1) атом хлора, 2) моно- и полихлорметильные радикалы и 3) высшие хлорсодержащие радикалы.

1. Хлор

Спин-аддукты хлора типа Cl—N(Ò)—R неизвестны. Попытки присоединения хлора к МНП [8] дали отрицательный результат, что, по мнению автора [8], указывает на нестабильность ожидаемого спин-аддукта. Описано получение нитроксилов $R^1R^2CCl—N(\dot{O})R$, образованных как взаи-

ТАБЛИЦА 1

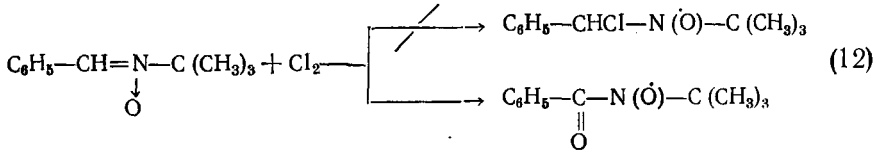
Параметры спектров ЭПР нитроксилов R—N(Ò)—R′—спин-аддуктов хлора

№	Ловушка	R	R′	a_N, эс	a_{Cl}, эс	a_H, эс	Способ получения нитроксила	Температура, °С	Растворитель	Ссылка
1	ФБН	C_6H_5CHCl	$C(CH_3)_3$	12,1	6,05; 4,88*	0,75	ФБН + $(CH_3)_3COCl$	35	C_6H_6	8,49
2	ФБН	C_6H_5CHCl	$C(CH_3)_3$	12,1	6,0; 4,9*	0,8	ФБН + SO_2Cl_2 + $h\nu$	20	C_6H_6	51
3	ФБН	$C_6H_5CCl_2$	$C(CH_3)_3$	13,2	3,3	—	ФБН + $(CH_3)_3COCl$	35	CCl_4	49
4	ДМПО			10,67	3,57	—	ДМПО + Cl_2 или ДМПО + $(CH_3)_3COCl$	—	C_6H_6	50

* Величина a_{Cl} для ^{35}Cl и ^{37}Cl соответственно.

модействием доноров хлора с нитронами [8, 49–52], так и присоединением радикалов R^1R^2CCl к нитрозосоединениям. Ниже рассматривается первый путь получения β-хлорнитроксилов.

Взаимодействие хлора с α-фенил-*трет*-бутилнитроном (ФБН) в среде бензола при комнатной температуре приводит не к спин-аддукту — α-хлорбензил-*трет*-бутилнитроксилу, а к бензоил-*трет*-бутилнитроксилу [53]:



(12)

Этот же нитроксил образуется в реакции ФБН с нитрозилхлоридом [53], N-хлорсукцинимидом [39] и полинитросоединениями [54].

В дальнейшем удалось получить α-хлорбензил-*трет*-бутилнитроксил взаимодействием ФБН с *трет*-бутилгипохлоритом в отсутствие кислорода [49] (табл. 1, см. № 1). Полученный спектр ЭПР изображен на рис. 1. Дублет с малым расщеплением (a_H=0,75 *гс*) относится к β-атому водорода. Перекрывающиеся квартеты являются результатом СТВ с ядрами ^{35}Cl и ^{37}Cl. Из спектра ясно, что бóльшая константа расщепления соответствует a^{35}_{Cl}=6,05 *гс*, а меньшая — a^{37}_{Cl}=4,88 *гс*.

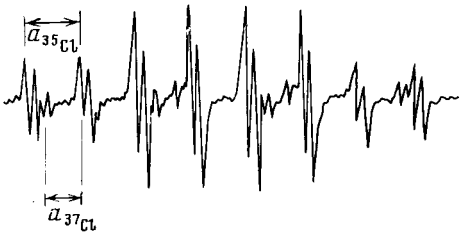


Рис. 1. Спектр ЭПР α-хлорбензил-*трет*-бутилнитроксила в бензоле [49]

Такой же спектр получен при взаимодействии ФБН с трихлорсиланом и триметилхлорсиланом [49]. Авторы предполагают, что и в этом случае реакция протекает с промежуточным образованием *трет*-бутилгипохлорита. Механизм образования этим путем монохлорнитроксилов не изучен [49]. Монохлорбензил-*трет*-бутилнитроксил получен также при фотолизе хлористого сульфурила в присутствии ФБН [51, 52] (табл. 1, см. № 2). Авторы считают, что в данном случае имеет место присоединение атома хлора к ФБН.

На основании спектра ЭПР раствора в CCl_4 продукта, полученного обработкой ФБН *трет*-бутилгипохлоритом в газовой фазе [49] (табл. 1, см. № 3), авторы приписали полученному нитроксилу строение $C_6H_5CCl_2$—$N(O)C(CH_3)_3$.

В работе [50] получены спектры ЭПР спин-аддуктов различных радикалов с циклическим нитроном — 5,5-диметил-1-пирролин-1-оксилом (ДМПО). По данным авторов, хлор, а также *трет*-бутилгипохлорит образуют с ДМПО дихлорпроизводное (табл. 1, см. № 4).

Из изложенного видно, что по крайней мере некоторые из исследованных нитроксилов представляют собой продукты более сложных процессов, чем прямое присоединение атомов хлора к ловушке. Особенно это ясно в случае двух последних примеров, так как в этих реакциях имело место также и замещение β-водорода хлором.

2. Моно- и полихлорметильные радикалы

а) Трихлорметильный радикал

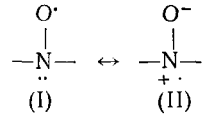
Трихлорметильный радикал относится к широко изучаемым свободным радикалам. Это объясняется как его большой ролью в синтетической органической химии [55–57], так и тем, что он легко получается при

действии радикалообразующих средств на CCl_4, $CHCl_3$, CCl_3Br, а также при фотолизе CCl_3Br.

Первоначально исследование спин-аддуктов радикалов $\dot{C}Cl_3$ с нитрозосоединениями сопровождалось рядом затруднений. При генерировании $\dot{C}Cl_3$ УФ-облучением $CHCl_3$ или CCl_4 в присутствии перекиси бензоила и различных нитрозосоединений наряду с трихлорметилнитроксилами $\dot{C}Cl_3$—N(O)—R образуются более стабильные хлоркарбонильные нитроксилы Cl—CO—N(O)—R, что привело к путанице в определении параметров спектров трихлорметилнитроксилов (подробнее см. ниже). С другой стороны, первый правильно идентифицированный нитроксил этого типа — $(CCl_3)_2N\dot{O}$ — был зафиксирован [58] не с заведомо полученными $\dot{C}Cl_3$-радикалами, а в процессе синтеза нитрозотрихлорметана. В этой работе [58] для *бис*-трихлорметилнитроксила определены $a_N = 11{,}8$ *гс* и $a_{Cl} = 1{,}25$ *гс*, что явилось первым примером определения константы СТВ на ядрах β-атомов хлора в нитроксилах (табл. 2, см. № 1). Эти данные были затем подтверждены в [48]

Впервые спектр нитроксила CCl_3—N(O)—$C(CH_3)_3$ был описан в работе [31]. Он характеризовался следующими параметрами: $a_N = 12{,}73$; $a_{Cl} = 2{,}41$ *гс* и $g = 2{,}0065$ (табл. 2, см. № 5). Этот спектр был получен при облучении ($\lambda \sim 300$ *нм*) раствора индола или его метильных производных в CCl_4, содержащем МНП. Те же авторы указали [59], что этот спектр можно получить отрывом водорода от $CHCl_3$ в присутствии МНП. В случае реализации спектра с разрешенной СТС, обусловленной взаимодействием с четырьмя возможными комбинациями ядер изотопов хлора в группе CCl_3, каждая из линий основного триплета сигнала ^{14}N должна была бы расщепиться на 72 линии, из которых наблюдались только 10. Авторы рассчитали спектр путем итерационной процедуры с применением метода наименьших квадратов; при этом они принимали во внимание только две важнейшие изотопные комбинации: $^{35}Cl_3$ и $^{35}Cl_2{}^{37}Cl$. Наилучшее совпадение с экспериментальным спектром получено при $a_{^{35}Cl} = 2{,}46$ *гс* и $a_{^{37}Cl} = 2{,}05$ *гс*. В дальнейшем многократно отмечалось получение спин-аддукта трихлорметильного радикала с МНП (табл. 2, см. № 2—6).

В работе [49] отмечено, что в *бис*-трихлорметилнитроксиле a_{Cl} заметно меньше, чем в трихлорметил-*трет*-бутилнитроксиле (1,25 и 2,3 *гс* соответственно). Авторы указывают, что это, возможно, связано с меньшей спиновой плотностью на атоме азота в *бис*-трихлорметилнитроксиле. Более электроноакцепторный характер группы CCl_3 по сравнению с группой $(CH_3)_3C$ благоприятствует структуре (I) по сравнению с (II):



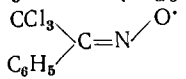
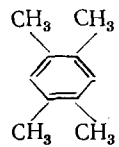
(I) (II)

(см. также [14,60]). Константы a_N менее различаются между собой, чем константы a_{Cl}. Авторы [49] не исключают также, что небольшая разница в планарности нитроксильной группы, вызванная различиями в стерических взаимодействиях в этих двух радикалах, может также вызвать различие в константах СТВ a_N и a_{Cl}.

Впервые экспериментально обнаружить расщепление сигнала ^{14}N на двух наиболее представленных в смеси комбинациях изотопов хлора в группе CCl_3, т. е. $^{35}Cl_3$ и $^{35}Cl_2{}^{37}Cl$, удалось Перкинсу и сотр. [61]. Спектр ЭПР, полученный при действии ПТБ на $CHCl_3$ в присутствии МНП

ТАБЛИЦА 2

Параметры спектров ЭПР нитроксилов R—N (O·)—R′—спин-аддуктов моно- и полихлорметильных радикалов

№	Ловушка	R	R′	a_N, *гс*	a_{Cl}, *гс*	Способ генерирования радикалов	Температура, °С	Растворитель	Ссылка
1	CCl_3NO	CCl_3	CCl_3	11,8	1,25	Разложение CCl_3NO	комн.	—	48, 58
2	$(CH_3)_3CNO$	CCl_3	$C(CH_3)_3$	12,5	2,2	$CHCl_3$ + ПТБ ***** + $h\nu$	—	—	61
3	$(CH_3)_3CNO$	CCl_3	$C(CH_3)_3$	12,4	2,3	CCl_3Br + $h\nu$	35	—	49
4*	$(CH_3)_3CNO$	CCl_3	$C(CH_3)_3$	12,73	2,41	CCl_4 + индол + $h\nu$	—	CCl_4	31, 59
5	$(CH_3)_3CNO$	CCl_3	$C(CH_3)_3$	12,2	2,2	CCl_4 + $(C_2H_5)_3SiH$ + ПТБ	—	CCl_4	66
		CCl_3	$C(CH_3)_3$	12,2	2,2	$CHCl_3$ + ПТБ + $h\nu$	—	$CHCl_3$	66
6	$(CH_3)_3CNO$	CCl_3	$C(CH_3)_3$	12,9	2,2	$CHCl_3$ + C_6H_5—N=N—N (OH) —C $(CH_3)_3$ + + PbO_2	комн.	$CHCl_3$	28
7	$(CD_3)_3CNO$	CCl_3	$C(CD_3)_3$	12,5	2,2	$CHCl_3$ + ПТБ + $h\nu$	30	$CHCl_3$	47
8	$(CF_3)_3CNO$	CCl_3	$C(CF_3)_3$	13,1	1,5	CCl_4 + $(C_2H_5)_3SiH$ + ПТБ или $CHCl_3$ + $h\nu$	—	CCl_4, $CHCl_3$	22
9**	C_6H_5—C≡N→O			32,7	0,5	$CHCl_3$ + ПТБ + $h\nu$	комн.	$CHCl_3$	43
10	Нитрозодурол	CCl_3		10,73	1,31	CCl_4 + $[(C_6H_5)_3Sn]_2$ + $h\nu$	комн.	CCl_4	35
						$CHCl_3$ + ПТБ + $h\nu$	комн.	$CHCl_3$	35
11	$(CH_3)_3CNO$	$CHCl_2$	$C(CH_3)_3$	12,2	3,27; 2,7******	CH_2Cl_2 + C_6H_5N=N—N (OH) —C (CH_3) + + PbO_2	комн.	CH_2Cl_2	28
12	$(CD_3)_3CNO$	$CHCl_2$	$C(CD_3)_3$	11,7	4,8; 4,05******	CH_2Cl_2 + ди-*трет*-бутилпероксидиоксалат	30	CH_2Cl_2	47
13***	$(CF_3)_3CNO$	$CHCl_2$	$(CF_3)_3C$	14,0	1,6	CH_2Cl_2 + ПТБ + $h\nu$	25	CH_2Cl_2	22, 66
14****	$(CH_3)_3CNO$	CH_2Cl	$C(CH_3)_3$	11,9	8,35; 6,90******	CH_2ClI + C_6H_5N=N—N (OH) —C $(CH_3)_3$ + + PbO_2	комн.	CH_2ClI	28

* $g = 2{,}0065$; ** $g = 2{,}0048$; *** $a_H < 0{,}1$ *гс*; **** $a_H = 3{,}55$ *гс*; ***** перекись *трет*-бутила; ****** величины a_{Cl} для ^{35}Cl и ^{37}Cl, соответственно.

Рис. 2. Спектр ЭПР CCl_3—N(O)—$C(CH_3)_3$. Вставка вверху слева показывает расщепление крайней линии, обусловленное наличием $^{35}Cl_3$ и $^{35}Cl_2$—^{37}Cl [61]

Рис. 3. Спектр ЭПР $(CF_3)_3C$—N(O)—CCl_3[66]

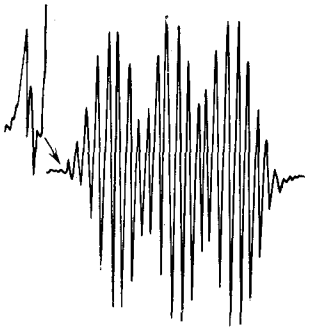


Рис. 2

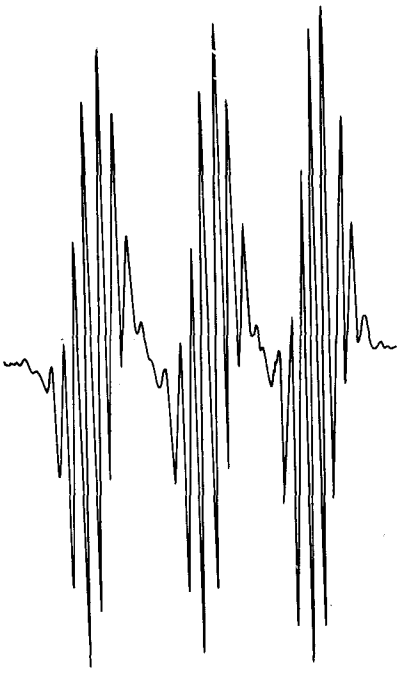
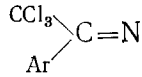


Рис. 3

(табл. 2, см. № 2), представляет собой три десятикомпонентные группы линий, частично перекрывающиеся (рис. 2). Как видно из вставки на рисунке, крайняя линия расщеплена на две, что объясняется наличием различных изотопных комбинаций хлора.

В [28] показано, что окисление 1-фенил-3-*трет*-бутилокситриазена двуокисью свинца (схема (2)) в среде хлоралканов приводит к образованию хлорсодержащих радикалов, взаимодействующих с одновременно образующимся МНП. При этом в спектре ЭПР наблюдаются сигналы от соответствующих спин-аддуктов. В частности, при проведении реакции в $CHCl_3$ или в CCl_4 получен нитроксил CCl_3—N(O)—$C(CH_3)_3$, спектр которого идентичен описанному в [61] (табл. 2, № 6).

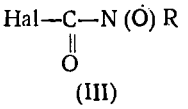
При УФ-облучении раствора ПТБ в хлороформе, содержащем в качестве спиновой ловушки N-окись бензонитрила или *п*-хлорбензонитрила (см. схему (7)), получен спектр с a_N=32,7 *гс*, a_{Cl}=0,5 *гс* и g=2,0048, отвечающий иминоксилу с группой CCl_3 в *син*-положении к связи N—O:  (табл. 2, № 9) [43]. О получении иминоксильного радикала окислением хлоральдоксима см. [62].

В спектре, полученном при фиксации трихлорметильного радикала с помощью 2-трифторметил-2-нитрозогексафторпропана, значения a_N больше, а a_{Cl} меньше (табл. 2, № 8), чем для соответствующего спин-аддукта, образующегося при присоединении $CCl_3^{\bullet}$-радикала к МНП; поэтому спектр спин-аддукта с фторированной ловушкой оказывается лучше разрешенным (рис. 3) [22].

Трихлорметильный радикал зафиксирован также с помощью нитрозодурола при облучении раствора ПТБ в хлороформе, а также при отрыве хлора от CCl_4 триэтилсилильными радикалами [35] (табл. 2, № 10).

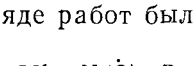
б) Нитроксилы Hal—CO—N(O·)—R

К наиболее важным нитроксилам, побочно образующимся в процессе получения спин-аддуктов трихлорметильного радикала с нитрозосоединениями, относятся нитроксилы типа:



(III)

УФ-облучение растворов перекиси бензоила (ПБ) в CCl_4 или $CHCl_3$, а также фотолиз CCl_3Br в бензоле в присутствии нитрозосоединений приводит к получению наряду с другими нитроксилами радикалов, спектр ЭПР которых представляет собой триплет с $a_N=6{,}5$ *гс* и $g=2{,}0070$ [63]. Первоначально такие спектры были отнесены к спин-аддуктам радикала $CCl_3^{\cdot}$ с нитрозосоединениями [63]. Ошибочность этого отнесения выяснилась, когда в ряде работ были получены спектры нитроксилов



(IV)

с совершенно иными СТС и константами СТВ (табл. 2).

В одной из ранних работ Чалфонт [64] наблюдал образование двух долгоживущих радикалов при фотолизе CCl_3Br в присутствии МНП. Один из этих радикалов был идентифицирован как нитроксил (IV) (где $R=C(CH_3)_3$). О другом, имеющем $a_N=6{,}65$ *гс*, было ошибочно высказано предположение, что он, возможно, является бромсодержащим нитроксилом $Br—N(O\dot{})—C(CH_3)_3$. Это предположение было опровергнуто, когда при облучении CBr_4 в бензоле в присутствии МНП был получен нитроксил, спектр ЭПР которого имел близкую величину a_N (6,5 *гс*), но содержал хорошо разрешенный квартет с $a_{Br}=2{,}1$ *гс* [47]. Торсселл [48], основываясь на результатах работы [30], первым указал на то, что нитроксилы с такой сравнительно малой константой a_N (6,5—6,7 *гс*), вероятно, имеют строение ацилалкилнитроксилов.

В дальнейшем авторы работы [63] вновь исследовали фотолиз CCl_4 и пришли к выводу [65], что обсуждаемые спектры (с $a_N=6{,}5$ *гс* и $g=2{,}0070$) относятся к хлоркарбонильным нитроксилам (III). Ни в одном случае не удалось зафиксировать разрешенного расщепления сигнала на β-хлоре в соединениях типа (III).

При фотолизе CBr_4 в присутствии МНП образуется бромкарбонильный нитроксил $Br—CO—N(O\dot{})—C(CH_3)_3$, имеющий $a_N=6{,}7$ *гс*, $a_{Br}=2{,}0$ *гс* и $g=2{,}0071$ [65]. Эти данные были позднее подтверждены в работе [47]. Что касается фотолиза CCl_3Br, то результаты, приведенные в [47], безусловно доказывают, что в присутствии МНП или его пердейтерозамещенного образуются соответствующие нитроксилы (III). Хотя авторы [47] отнесли спектр ЭПР (с $a_N=6{,}65$ *гс* и $a_{Hal}=0{,}5$ *гс*), полученный при фотолизе CCl_3Br в присутствии дейтерированной ловушки, к хлорсодержащему нитроксилу (III), $Hal=Cl$, $R=C(CD_3)_3$, однако достаточных данных для такого отнесения не имеется, и нельзя исключить возможность образования бромкарбонильного нитроксила (III), $Hal=Br$, или смеси двух галогенкарбонильных нитроксилов. В частности, сделанному отнесению противоречит отмеченный авторами [47] факт, что в спектре ЭПР нитроксила, полученного фотолизом CCl_3Br в присутствии МНП (рис. 4), линии основного триплета ^{14}N имеют квартетное расщепление, хотя и плохо разрешенное, но тем не менее достаточное для вычисления a_{Hal}. Авторы [66], исходя из спектра, полученного при облучении бромтри-

хлорметана в присутствии МНП, также определили константы $a_N = 6{,}7$ *гс* и $a_{Br} = 2{,}2$ *гс*.

Такое различие в параметрах спектров, полученных при облучении CCl_4 и CCl_3Br, может быть связано с тем, что в последнем случае на спектр Cl—CO—N(Ȯ)—C$(CH_3)_3$ накладывается другой спектр с близ-

Рис. 4. Спектр ЭПР нитроксила, полученного при УФ-облучении CCl_3Br в присутствии МНП [47]

кими параметрами, но с лучшим разрешением расщепления в квартете. По-видимому, он соответствует нитроксилу Br—CO—N(Ȯ)—C$(CH_3)_3$.

В связи с этим все галогенкарбонильные нитроксилы, полученные при фотолизе бромтрихлорметана в присутствии ловушек, обозначены в табл. 3 как Hal—CO—N(Ȯ)—R. При фотолизе CCl_4 или CCl_3Br в присутствии вторичных нитрозосоединений (табл. 3, №№ 7—10) образуются нитроксилы Cl—CO—N(Ȯ)—CHR_2, в спектре которых появляется расщепление на β-водороде ($a_H = 2{,}7$—$2{,}8$ *гс*) [63].

В работах [65, 47] высказано предположение о том, что нитроксилы (III) являются продуктами вторичных превращений первоначально образующихся спин-аддуктов (IV). В пользу этого предположения приводятся следующие доводы: факт постепенного появления сигналов соединения (III) по мере исчезновения сигналов (IV), бóльшая интенсивность сигналов спектров (III), а также то, что попытки получения (III) путем присоединения к МНП радикалов ClĊO (генерируемых фотолизом фосгена или дибромкарбонила в присутствии ПБ) оказались неудачными. В указанных работах обсуждаются несколько возможных вариантов механизма рассматриваемого превращения, однако экспериментального подтверждения какого-либо из предлагаемых механизмов не имеется.

в) Радикалы $\dot{C}HCl_2$ и $\dot{C}H_2Cl$

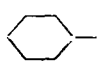
В работе [28] описано получение спин-аддуктов МНП с радикалами $\dot{C}HCl_2$ и $\dot{C}H_2Cl$ при окислении 1-фенил-3-*трет*-бутил-3-окситриазена двуокисью свинца в CH_2Cl_2 и CH_2ClI, соответственно (табл. 2, №№ 11, 14). В первом случае получен многокомпонентный спектр, анализ которого показывает, что в этом спин-аддукте неспаренный электрон взаимодействует с ядром ^{14}N и двумя эквивалентными ядрами хлора. В полученном спектре содержатся линии, которые авторы отнесли к изотопным формам (V) и (VI):

$H^{35}Cl_2C—N(Ȯ)—C(CH_3)_3$; (V) $H^{35}Cl^{37}ClC—N(Ȯ)—C(CH_3)_3$ (VI)

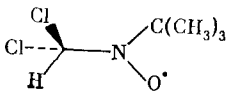
Относительное содержание формы (V) составляет 56,8%, а (VI) — 37,2%. Отношение констант СТВ $a^{37}_{Cl}/a^{35}_{Cl} = 0{,}83$ соответствует отношению магнитных моментов $\mu^{37}_{Cl}/\mu^{35}_{Cl} = 0{,}832$; СТВ с β-водородом не наблюдается. Аналогичные наблюдения сделаны в [47] при изучении спектра ЭПР нитроксила $HCCl_2$—N(Ȯ)—C$(CD_3)_3$ (табл. 2, № 12). Отсутствие расщепления на β-водороде авторы [28] объяснили тем, что, по-видимому, в данном случае реализуется предпочтительная конформация

ТАБЛИЦА 3

Параметры спектров ЭПР галогенкарбонильных нитроксилов (III)

№	R	Hal	a_N, *гс*	Другие константы СТВ, *гс*	Способ получения	Растворитель	Ссылка
1*	$(CH_3)_3C$	Cl	6,5	—	CCl_4+МНП+ПБ+$h\nu$	CCl_4	63,65
2*	$(CH_3)_3C$	Cl	6,65	—	CCl_4+МНП+ПБ+$h\nu$	CCl_4	47
3	$(CH_3)_3C$	Cl или Br	6,65	—	CCl_3Br+МНП+$h\nu$	CCl_3Br	47
4	$(CH_3)_3C$	Cl	6,5	—	CCl_4+(цикло-$C_6H_{11}OCO)_2$+МНП	CCl_4	33,66
5	$(CH_3)_3C$	Cl или Br	6,7	a_{Hal}=2,2	CCl_3Br+$h\nu$	CCl_3Br	66
6	$(CD_3)_3C$	Cl или Br	6,65	a_{Hal}=0,5	CCl_3Br+$h\nu$	CCl_3Br	47
7**	1-Адамантил	Cl или Br	6,5	$a_{H\text{-}\gamma}$=0,47	A***, B****, C*****	C_6H_6	63
8**	$(CH_3)_2CH$	Cl или Br	6,3	a_H=2,8	A, B, C	C_6H_6	63
9**		Cl или Br	6,4	a_H=2,8	A, B, C	C_6H_6	63
10**		Cl или Br	6,2	a_H=2,7	A, B, C	C_6H_6	63
11**	$(CH_3)_2CHC—(CH_3)_2$	Cl или Br	6,5	—	A, B, C	C_6H_6	63

* g=2,0070; ** в [63] ошибочно описывались как CCl_3—N(Ȯ)—R (см. [65,47]); *** CC RNO+$h\nu$; **** $CHCl_3$+$(C_6H_5COO)_2$+RNO+$h\nu$; ***** CCl_3Br+RNO+$h\nu$.



в которой протон лежит в плоскости молекулы.

Спектр ЭПР нитроксила $H_2CCl—N(\dot{O})—C(CH_3)_3$ представляет собой суперпозицию спектров двух изотопных форм, содержащих ^{35}Cl и ^{37}Cl. Спектр содержит линии, соответствующие взаимодействию неспаренного электрона с ядром ^{14}N, ядрами ^{35}Cl и ^{37}Cl и двумя эквивалентными протонами [28] (табл. 2, № 14).

Радикал $\dot{C}HCl_2$, генерируемый УФ-облучением хлористого метилена в присутствии ПТБ, идентифицирован также в виде спин-аддукта с 2-трифторметил-2-нитрозогексафторпропаном [22] (табл. 2, № 13). Так же, как и в случае спин-аддукта этой ловушки с $\dot{C}Cl_3$, для полученного соединения a_N больше, а a_{Cl} меньше, чем для спин-аддукта радикала $\dot{C}HCl_2$ с МНП.

При отрыве водорода от CH_2Cl_2 радикалами, образующимися при распаде ди-*трет*-бутил-пероксидиоксалата при 30° С, в присутствии пердейтеро-МНП наряду со спектром спин-аддукта радикала $\dot{C}HCl_2$ (табл. 2, № 12) получен спектр формильного производного $HCO—N(\dot{O})—C(CD_3)_3$, для которого $a_N = 7{,}0$ *гс* и $a_H = 1{,}41$ *гс* [47].

3. Высшие хлорсодержащие радикалы

Исследование высших радикалов, содержащих один или два атома хлора у радикального центра, методом спиновых ловушек в большинстве случаев было связано с решением каких-либо химических вопросов (см. главу V), поэтому собранные здесь примеры не представляют систематического ряда. Во всех изученных случаях для связывания радикалов $R\dot{C}Cl_2$ в качестве ловушки использовался МНП или его дейтероаналог.

В спектрах спин-аддуктов радикала $CHCl_2\dot{C}Cl_2$ с обеими указанными ловушками наблюдается СТС, обусловленная взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{14}N и ядрами двух неэквивалентных атомов хлора (табл. 4, № 1, 2). В работе [47] высказано предположение, что неэквивалентность атомов хлора связана с высоким энергетическим барьером вращения двух атомов хлора вокруг связи С—С в тетрахлорэтильной группе. Теоретический анализ показывает, что отношение констант a^{35}_{Cl} и a^{37}_{Cl} в данном случае таково, что в спектре ЭПР должны быть зарегистрированы только компоненты, соответствующие преобладающей форме с двумя атомами ^{35}Cl; наличие других изотопных форм проявляется только в «смазывании» СТС спектра [28].

Интересно проходит окисление 1-фенил-3-*трет*-бутил-3-окситриазена в тетрахлорэтилене [28]. При этом, по-видимому, образуются теломерные радикалы $C_6H_5(CCl_2CCl_2)_n^{\cdot}$, которые связывает одновременно образующийся МНП; в этом случае также удалось зафиксировать расщепление сигнала на ядрах ^{35}Cl и ^{37}Cl (табл. 4, № 5).

В работах [33, 66] показано, что в системе радикалов, образующихся при перегруппировке по схеме:

$$\underset{\text{(VII)}}{X\dot{C}H_2CHCCl_3} \longrightarrow \underset{\text{(VIII)}}{XCH_2CHCl\dot{C}Cl_2} \qquad (13)$$

$X = CCl_3, (CH_3)_3CO$

радикалы (VIII) селективно связывались с МНП и не давали стабильного спин-аддукта с МНБ, в то время как радикалы (VII) давали спектр ЭПР в присутствии МНБ и не давали спектра в присутствии МНП. Аналогично вели себя эти две ловушки и по отношению к радикалам (IX) и (X), одновременно находящимся в растворе [51]:

$$\underset{\text{(IX)}}{X\dot{C}H_2CHCCl_2F} \longrightarrow \underset{\text{(X)}}{XCH_2CHCl\dot{C}ClF} \qquad (14)$$

$X = CCl_3, CHCl_2$

По данным работы [47], при взаимодействии *трет*-бутокси-радикалов с 1,1-дихлорэтаном и α, α-дихлортолуолом в присутствии МНП получены спектры ЭПР, характерные для ацетил- и бензоил-*трет*-бутилнитроксилов, соответственно, а не для хлорсодержащих нитроксилов.

Окислением арилокситриазена двуокисью свинца в среде дихлорэтана получен нитроксил $CH_2ClCHCl—N(\dot{O})—C(CH_3)_3$ (табл. 4, № 9) [28], в спектре ЭПР которого отсутствует расщепление на β-водороде. Авторы предполагают, что атом водорода в этом нитроксиле находится близко от узловой плоскости *p*-орбитали атома азота, занятой неспаренным электроном. При таком расположении взаимодействие неспаренного электрона с β-водородом минимально.

IV. СПЕКТРЫ ЭПР НИТРОКСИЛОВ — СПИН-АДДУКТОВ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ РАДИКАЛОВ

Исследование свободных радикалов, промежуточно образующихся в различных превращениях сераорганических соединений под действием УФ- или γ-облучения или при термическом инициировании, имеет большое значение как для выяснения механизма таких процессов, так и для решения проблем, весьма важных с практической точки зрения [53, 67].

Однако что касается тиильных радикалов, то их прямое детектирование методом ЭПР в жидкой фазе, очевидно, невозможно, вследствие π-орбитальной вырожденности этих радикалов [68, 69]. Кроме того, недавние исследования показали, что радикалы $RS^{\cdot}$ не могут быть изучены методом ЭПР и в твердой фазе: многие более ранние сообщения относятся, по-видимому, не к радикалам $RS^{\cdot}$, а к димерным частицам RS^{-} SR_2 [68].

Метод спиновых ловушек позволяет обойти эти трудности, и поэтому его применение для идентификации серусодержащих радикалов представляет особый интерес. К настоящему времени известно уже довольно много примеров исследования разнообразных серусодержащих радикалов этим методом. Исследованные радикалы можно условно разбить на три группы: 1) тиильные радикалы $RS^{\cdot}$, 2) сульфонильные $RSO_2^{\cdot}$ и 3) прочие радикалы, в которых неспаренный электрон находится у атомов углерода или кислорода ($\dot{C}$- и $\dot{O}$-радикалы), но серусодержащая группировка присоединена к β- или γ-атому углерода.

Рассматриваемый ниже материал иллюстрирует примеры исследования серусодержащих радикалов каждого из этих трех типов с помощью спиновых ловушек. Сопоставление этих данных показывает, что спектры ЭПР тиил- и сульфонилнитроксилов $RS—N(\dot{O})—R'$ и $RSO_2—N(\dot{O})—R'$

ТАБЛИЦА 4

Параметры спектров ЭПР нитроксилов R—N (O)—C(CH$_3$)$_3$ — спин-аддуктов МНП с высшими радикалами, содержащими хлор у радикального центра

№	R	a_N, *гс*	a_{Cl}, *гс*	Другие константы СТВ, *гс*	Способ генерирования радикалов	Температура, °С	Ссылка
1	$HCCl_2CCl_2$	12,8	Cl_1 : 4,50; Cl_2 : 0,80	—	$CHCl_2CHCl_2 + C_6H_5N = N—N(OH)—C(CH_3)_3 + PbO_2$	комн.	28
2*	$HCCl_2CCl_2$	12,75	Cl_1 : 4,5; Cl_2 : 1,1	—	$CHCl_2CHCl_2$ + ди-*трет*-бутилпероксидиоксалат	30	47
3**	$CCl_3CH_2CHClCCl_2$	12,4	2,2	—	$CCl_3Br + CH_2 = CHCCl_3 + h\nu$	25	33, 66
4**	$(CH_3)_3COCH_2CHClCCl_2$	12,4	2,2	—	ПТБ + $CH_2 = CHCCl_3 + h\nu$	25	33
5	$C_6H_5(CCl_2CCl_2)n$	12,0	4,2; 3,5****	—	$CCl_2 = CCl_2 + C_6H_5N = N—N(OH)—C(CH_3)_3 + PbO_2$	комн.	28
6	$CCl_3CH_2CHClCFCl$	14,1	4,1	$a_F = 1,6$	$CHCl_3 + CH_2 = CHCCl_2F$ + ПТБ + $h\nu$	55—60	87
7	$CCl_3CH_2CHClCFCl$	14,0	4,1	$a_F = 1,5$	$CCl_4 + CH_2 = CHCCl_2F + (C_2H_5)_3SiH$ + + ПТБ + $h\nu$	55—60	87
8	$CHCl_2CH_2CHClCFCl$	14,4	4,3	$a_F = 1,6$	$CH_2Cl_2 + CH_2 = CHCCl_2F$ + ПТБ + $h\nu$	55—60	87
9	$CH_2ClCHCl$	12,1	7,0; 5,8****	—	$CH_2ClCH_2Cl + C_6H_5N = N—N(OH)—C(CH_3)_3 + PbO_2$	комн.	28
10	$(CH_3)_2CCl$	12,1	7,0; 5,8****	—	$(CH_3)_2CHCl + C_6H_5N = N—N(OH)—C(CH_3)_3 + PbO_2$	комн.	28
11**	$CCl_3CH_2CHClCHCl$	14,3	3,6	$a_H = 1,7$	$CCl_4 + CH_2 = CHCHCl_2 + (C_2H_5)_3SiH$ + + ПТБ + $h\nu$	55—60	87
12	HOOCCHCl	12,5	5,5	$a_H = 1,1$	CHClBrCOOH + $(C_6H_5)_3SiH$ + ПТБ + + $h\nu$	25	88
13***	$C_6H_{13}CH_2CCl$ (COOH)	14,2	0,8	—	C_8H_{16} + CHClBrCOOH + ПТБ + $h\nu$	комн.	88

* Ловушка — $(CD)_3CNO$.
** Образуется в результате перегруппировки с 1,2-миграцией атома хлора.
*** Образуется в результате перегруппировки с 1,3-миграцией атома водорода.
**** Величины a_{Cl} для ^{35}Cl и ^{37}Cl, соответственно.

характеризуются в общем случае лишь триплетом ^{14}N, однако величины a_N и g-фактора могут часто служить достаточным критерием для идентификации этих нитроксилов.

1. Тиильные радикалы

Первая попытка идентификации методом ЭПР свободных радикалов с неспаренным электроном у атома серы в виде их спин-аддуктов с ловушкой (МНП) была предпринята в 1968 г.[70]. Твердые поликристаллические образцы различных аминокислот подвергали γ-облучению, затем растворяли их в водном растворе МНП и помещали в резонатор спектрометра ЭПР. Однако, в отличие от всех других примеров, в случае серусодержащих аминокислот—цистеина, цистина и метионина—при этом вообще отсутствовали какие-либо сигналы ЭПР. Это позволило сделать авторам вывод о том, что аддукты радикалов RS$^\cdot$ с МНП являются, очевидно, значительно менее устойчивыми, чем аддукты Ċ-радикалов.

В связи с этим была исследована возможность идентификации с помощью МНП тиильных радикалов, образующихся при фотолизе тиолов и дисульфидов непосредственно в резонаторе спектрометра [31]. Радикалы RS$^\cdot$ генерировали облучением растворов *н*-бутантиола или ди-*н*-бутилсульфида в очищенном от кислорода гептане светом с $\lambda=245$ и соответственно 300 нм. Таким образом удалось избежать побочного образования ди-*трет*-бутилнитроксила из МНП, усложняющего спектр ЭПР (см. главу II). При облучении дибутилдисульфида в присутствии МНП был получен спектр, представляющий собой триплет с $a_N=18{,}52$ *гс* и $g=2{,}0071$. Авторы отнесли его к спин-аддукту радикала $C_4H_9S^\cdot$ с ловушкой. Этот аддукт (табл. 5, № 10) действительно оказался очень неустойчивым: сигналы ЭПР исчезали практически сразу после прекращения облучения. Кроме указанного триплета, в спектре наблюдался еще один значительно менее интенсивный триплет с $a_N=14{,}93$ *гс* и $g=2{,}0058$, происхождение которого авторам установить не удалось. При облучении бутантиола также был зафиксирован триплет, отвечающий спин-аддукту радикала $C_4H_9S^\cdot$ [31, 59].

Спектры ЭПР спин-аддуктов других тиильных радикалов (*изо*-$C_3H_7S^\cdot$, $C_6H_5S^\cdot$) с МНП наблюдали те же авторы [71] при фотохимическом восстановлении бензофенона тиолами и сульфидами. Эти спектры представляют собой триплеты с близкими значениями g-фактора и константами a_N, лежащими в интервале 16,5—18,5 *гс* (табл. 5, №№ 5, 6, 11, 12).

Следует отметить, что при использовании тиофенола для фотохимического восстановления бензофенона в присутствии МНП наблюдалось образование не только нитроксила $C_6H_5S{-}N(\dot{O}){-}C(CH_3)_3$, но и *трет*-бутилнитроксила $H{-}N(\dot{O}){-}C(CH_3)_3$ (который формально можно рассматривать как спин-аддукт атома водорода с МНП), спектр которого имеет $a_N=13{,}6$ *гс*, $a_{H(NH)}=12{,}36$ *гс* и $g=2{,}0062$ [71]. С этим результатом интересно сопоставить работу [72], в которой показано, что тиофенол при УФ-облучении восстанавливает нитрозосоединения:

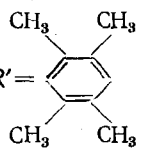
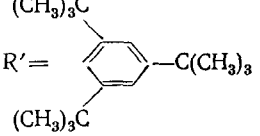
$$2RNO + 2C_6H_5SH \rightarrow 2R{-}N(\dot{O}){-}H + (C_6H_5S)_2 \qquad (15)$$

При этом в спектре ЭПР наблюдается (для R=*трет*-C_4H_9) триплет дублетов с $a_N=13{,}1$ *гс*, $a_H^{NH}=11{,}2$ *гс* и $g=2{,}0063$. Авторы [72] не упоминают об образовании в этих условиях фенилтио-*трет*-бутилнитроксила, однако из приведенного в их работе спектра видно, что он образуется: в спектре имеется малоинтенсивный триплет с $a_N=16{,}6$ *гс*.

Спектры спин-аддуктов МНП с различными алифатическими RS$^\cdot$-радикалами (табл. 5, №№ 1—4, 7) описаны недавно Уорганом и Уильямсом, которые исследовали γ-радиолиз тиолов, сульфидов и дисульфи-

ТАБЛИЦА 5

Параметры спектров ЭПР нитроксилов RS—N(O)—R′—спин-аддуктов тиильных радикалов

№	RS	a_N, *гс*	*g*-фактор	Способ генерирования радикалов	Температура, °С	Растворитель	Ссылка
				Ловушка—МНП, R′=$C(CH_3)_3$			
1*	CH_3S	18,9	2,0064	$CH_3SH+h\nu$	—103	CH_3SH	73
2	C_2H_5S	17,4	2,0063	$C_2H_5SH+h\nu$	—92	C_2H_5SH	73
3	C_3H_7S	17,8	2,0063	$C_3H_7SH+h\nu$	—85	C_3H_7SH	73
4	*изо*-C_3H_7S	16,7	2,0062	*изо*-$C_3H_7SH+h\nu$	—97	*изо*-C_3H_7SH	73
5	*изо*-C_3H_7S	16,99	2,0068	$(изо\text{-}C_3H_7)_2S+(C_6H_5)_2CO+h\nu$	комн.	—	71
6	*изо*-C_3H_7S	16,99	2,0068	$(изо\text{-}C_3H_7)_2S_2+h\nu$	комн.	$(изо\text{-}C_3H_7)_2S_2$	71
7	C_4H_9S	17,8	2,0063	$C_4H_9SH+h\nu$	—73	C_4H_9SH	73
8	C_4H_9S	18,5	2,0071	$C_4H_9SH+h\nu$	комн.	Гептан	31
9	C_4H_9S	18,52	2,0071	$C_4H_9SH+h\nu$	комн.	Гептан	59
10	C_4H_9S	18,52	2,0071	$(C_4H_9)_2S_2+h\nu$	комн.	Гептан	31
11	C_4H_9S	18,21	2,0070	$(C_4H_9)_2S_2+(C_6H_5)_2CO+h\nu$	комн.	—	71
12	C_6H_5S	16,75	2,0066	$C_6H_5SH+(C_6H_5)_2CO+h\nu$	комн.	Бензол	71
13	C_6H_5S	16,5	2,0066	$C_6H_5C(SC_6H_5)_2CH_3+h\nu$	—65÷—25	CH_2Cl_2	74, 75
				Ловушка—нитрозодурол, R′= 			
14	CH_3S	16,48	2,0068	$(CH_3)_2S_2+h\nu$	комн.	Бензол	35
15	C_3H_7S	16,82	2,0068	$(C_3H_7)_2S_2+h\nu$	комн.	Бензол	35
16	C_6H_5S	16,01	2,0065	$(C_6H_5)_2S_2+h\nu$	комн.	Бензол	35
				Ловушка—нитрозобензол, R′=C_6H_5			
17**	C_6H_5S	11,42	2,0059		25	Бензол	76
				Ловушка—2,4,6-три-*трет*-бутилнитробензол, R′= 			
18***	C_6H_5S	16,29	2,0066	$(C_6H_5)_2S_2+h\nu$	25	Бензол	36

* $a_{H(CH_3)}$=1,2 *гс*; ** $a_{H\text{-}o}=a_{H\text{-}n}$=2,52 *гс*; $a_{H\text{-}м}$=0,86 *гс*; *** $a_{H\text{-}м}$=0,85 *гс*.

дов при —50÷—110° С [73]. Полученные ими величины констант a_N и *g*-фактора (16,7—18,9 *гс* и 2,0062—2,0064) имеют значения, близкие с приведенными выше. Следует отметить, что в спектре спин-аддукта радикала $CH_3S^{\cdot}$ хорошо видно расщепление линий триплета ^{14}N в квартеты, обусловленное взаимодействием с водородами метильной группы (a_H= =1,2 *гс*; табл. 5, № 1). В случае других RS$^{\cdot}$=радикалов расщепление сигналов на атомах водорода значительно меньше и СТВ проявляется лишь в некотором уширении линий основного триплета.

Характерная величина a_N (16,5—18,5 *гс*) может служить критерием отнесения такого триплета в спектре ЭПР и спин-аддуктам МНП с тиильными радикалами. Другой характерной чертой спектров этих спин-аддуктов является быстрое исчезновение сигнала с прекращением облучения, т. е. низкая стабильность радикалов. Эти данные позволили, например, авторам [74, 75] отнести триплет с a_N=16,5 *гс*, наблюдавшийся в

сложном спектре ЭПР при фотолизе дифенилмеркаптола ацетофенона, к спин-аддукту радикала $C_6H_5S^{\cdot}$ с МНП (табл. 5, № 13; см. также главу V).

Легкость генерирования тиильных радикалов из дисульфидов и тиолов явилась причиной того, что многие методические работы, посвященные исследованию новых спиновых ловушек, содержат данные об аддуктах $RS^{\cdot}$-радикалов с этими ловушками. Так, например, описана фиксация тиильных радикалов нитрозодуролом [35], нитрозобензолом [76] и 2, 4, 6-три-*трет*-бутилнитрозобензолом [36] (табл. 5, №№ 14—18). Образующиеся при этом нитроксилы также имеют относительно высокие значения a_N.

Из приведенных данных видно, что тиилалкил- и тиилариллитроксилы вообще характеризуются более высокими величинами a_N, чем диалкил- и алкиларилнитроксилы, и g-фактором, заметно сдвинутым в слабое поле по сравнению с g-фактором свободного электрона. Это, по-видимому, объясняется тем, что константа спин-орбитального взаимодействия для гетероатомных заместителей, таких, как сера, довольно значительна ($\sim 382\ см^{-1}$) [31].

Имеющиеся к настоящему времени данные позволяют также сделать вывод о том, что ни температура, ни растворители не оказывают существенного влияния на параметры спектров тиилнитроксилов.

2. Сульфонильные радикалы

Впервые спектр ЭПР нитроксила $RSO_2—N(\dot{O})—R'(R=R'=CH_3)$ был получен в работе [77]. Этот спектр был зафиксирован при исследовании реакции диметилсульфоксида с двуокисью азота. Отнесение было сделано на основании СТС: линии основного триплета ^{14}N расщеплены за счет СТВ с двумя неэквивалентными атомами H метильных групп ($a_H = 11{,}0\ гс$, $a_{H'} = 0{,}94\ гс$). При этом были впервые приведены данные для a_N и g-фактора спектров радикалов подобного типа (соответственно 12,2 *гс* и 2,0059). Справедливость такого отнесения получила полное подтверждение в [78], где были изучены спектры ряда сульфонилнитроксилов указанного типа (R-арил, R′-алкил, фенил, фенилсульфонил и др.). Эти нитроксилы получали либо окислением N-алкил- или N-арилбензолсульфонилгидроксиламинов двуокисью свинца

$$RNO + C_6H_5SO_2H \rightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{R—N—SO_2C_6H_5} \xrightarrow{PbO_2} \underset{\underset{O^{\cdot}}{|}}{R—N—SO_2C_6H_5} \qquad (16)$$

либо фотолизом N-метил-N-нитрозотозиламидов в растворе хлористого метилена или толуола в присутствии МНП:

$$n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2—\underset{\underset{NO}{|}}{N}—CH_3 \xrightarrow[h\nu]{\text{МНП}} (CH_3)_3C—\underset{\underset{O^{\cdot}}{|}}{N}—SO_2C_6H_4CH_3\text{-}n \qquad (17)$$

Спектры полученных нитроксилов характеризовались константой $a_N = 11—12\ гс$ (лишь в случае *бис*-бензолсульфонилнитроксила a_N несколько ниже —10,1 *гс*) и $g = 2{,}0061$ (табл. 6, № 1). Такое высокое значение a_N необычно для нитроксильных радикалов со столь электроноакцепторными заместителями (например, для диацилнитроксилов a_N составляет 4—5 *гс* [15]). Авторы [78] объясняют это тем, что азот в сульфонилнитроксилах имеет пирамидальную структуру, и неспаренный электрон занимает орбиталь с повышенным s-характером.

К сожалению, авторы цитированных работ не дают никаких указаний на стабильность исследованных сульфонилнитроксилов, которая является важной для метода спиновых ловушек характеристикой спин-аддуктов.

ТАБЛИЦА 6

Параметры спектров ЭПР нитроксилов RSO_2—N(O·)—$C(CH_3)_3$—спин-аддуктов МНП (в бензоле, при комнатной температуре)

№	RSO_2	a_N, *гс*	Способ генерирования радикалов	Ссылка
1*	$C_6H_5SO_2$	12,2	см. схемы (16), (17) в тексте	78
2	n-$CH_3C_6H_4SO_2$	12,5	$CH_3C_6H_4SO_2I + h\nu$, см. также схемы (18) и (19) в тексте	40
3	$C_6H_5SO_2$	12,0	$C_6H_5SO_2Cl + h\nu$	51, 52
4	$C_6H_5SO_2$	12,2	$C_6H_5SO_2F + (C_2H_5)_3SiH$ + ПТБ + $h\nu$	51, 52
5	$C_6H_5SO_2$	12,1	$C_6H_5SO_2Br + h\nu$	52
6	$C_2H_5SO_2$	12,2	$C_2H_5SO_2Cl + h\nu$	51
7	$C_2H_5SO_2$	12,2	$C_2H_5SO_2Cl + (CH_3COO)_2 + h\nu$	51
8	$ClSO_2$	11,7	$C_6H_5SO_2Cl + h\nu$	51, 52
9	$ClSO_2$	11,6	$SO_2Cl_2 + h\nu$	51, 52
10	FSO_2	12,4	$C_6H_5SO_2F + h\nu$	51, 52
11	FSO_2	12,6	$SO_2FCl + h\nu$	51, 52
12	$BrSO_2$	11,9	$C_6H_5FO_2Br + h\nu$	52

* $g = 2{,}0061$; в [78] приведены также параметры спектров ЭПР большого числа нитроксилов RSO_2—N(O)—R′, однако, поскольку они получены не методом спиновых ловушек, а другими путями, они здесь не рассматриваются.

Фиксация n-толилсульфонильных радикалов с помощью МНП была отмечена при фотолизе и термолизе арилазо-n-толилсульфонов [40]:

$$Ar{-}N{=}N{-}SO_2C_6H_4CH_3\text{-}n \rightarrow Ar^{\cdot} + N_2 + n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2^{\cdot}$$

$$n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2^{\cdot} + \text{МНП} \rightarrow (CH_3)_3C{-}\underset{\displaystyle O^{\cdot}}{N}{-}SO_2C_6H_4CH_3\text{-}n \qquad (18)$$

Спектр полученного таким образом нитроксила имел $a_N = 12{,}5$ *гс* и $g = 2{,}0061$. Для подтверждения такого отнесения тот же нитроксил был получен независимым путем: фотолизом n-толилсульфонилиодида в присутствии МНП (табл. 6, № 2). Авторы отмечают очень низкую стабильность этого нитроксила — период его полураспада составляет всего 44 *сек*, так что спектр быстро исчезает после прекращения облучения. Образование того же нитроксила описано в [79] при фиксации с помощью МНП n-толилсульфонильных радикалов, генерируемых по схеме:

$$[(CH_3)_3COOCO]_2 \rightarrow 2\,(CH_3)_3C\dot{O} + 2CO_2$$

$$(CH_3)_3C\dot{O} + (C_4H_9)_3SnH \rightarrow (CH_3)_3COH + (C_4H_9)_3Sn^{\cdot} \qquad (19)$$

$$(C_4H_9)_3Sn^{\cdot} + n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl \rightarrow (C_4H_9)_3SnCl + n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2^{\cdot}$$

С помощью метода спиновой ловушки был исследован фотохимический распад фенилсульфонилгалогенидов $C_6H_5SO_2Hal$ (Hal = F, Cl, Br) [51, 52]. Распад этих соединений может протекать как по связи C—S, так и по связи S—Hal [80]. При этом могут образоваться либо $C_6H_5SO_2^{\cdot}$, либо $HalSO_2^{\cdot}$-радикалы, либо и те и другие. Аддукты этих радикалов с МНП должны давать в спектре ЭПР триплеты с близкими значениями a_N. Тем не менее использование независимых методов генерирования этих радикалов (например, $ClSO_2^{\cdot}$ из SO_2Cl_2, $FSO_2^{\cdot}$ из SO_2FCl и т. п.) и учет различий в стабильности соответствующих спин-аддуктов позволило авторам [51, 52] сделать однозначные отнесения спектров ЭПР (табл. 6, №№ 3—12, см. также главу V).

Таким образом, можно сделать вывод, что радикалы $RSO_2^{\cdot}$ могут быть идентифицированы с помощью метода спиновых ловушек, а различия в стабильности их спин-аддуктов могут служить дополнительной

ТАБЛИЦА 1

Параметры спектров ЭПР нитроксилов R — N(O·) — C$(CH_3)_3$ — спин-аддуктов МНП с серусодержащими радикалами

№	R	a_N, *гс*	Способ генерирования радикалов	Температура, °C	Растворитель	Ссылка
1*	$(CH_3)_2CSCH(CH_3)_2$	14,21	(*изо*-$C_3H_7)_2S + (C_6H_5)_2CO + h\nu$	комн.		71
2**	$C_6H_5SCH_2$	13,83	$C_6H_5SCH_3 + (C_6H_5)_2CO + h\nu$	комн.		71
3***	$C_6H_5C(SC_6H_5)_2CH_2$	14,3	$C_6H_5C(SC_6H_5)_2CH_3 + h\nu$	10—25	CH_2Cl_2	74,75
4	$C_6H_5C(SC_6H_5)CH_2SC_6H_5$	11,9	$C_6H_5C(SC_6H_5)_2CH_3 + h\nu$	комн.	CH_2Cl_2	74,75
		12,1			CCl_4	
5	$C_6H_5C(SC_6H_5)CH_2SC_6H_5$	12,0	$C_6H_5CH(SC_6H_5)CH_2SC_6H_5 + ПТБ + h\nu$	комн.	CH_2Cl_2, CCl_4	74,75
6	$C_6H_5C(SC_6H_5)CH_3$	25,7	$C_6H_5C(SC_6H_5)_2CH_3 + h\nu$	—50÷—65	CH_2Cl_2	74,75
	‖ O·					
7****	CH_3CHSO_2Cl	6,9	$C_2H_5SO_2Cl + (CH_3COO)_2 + h\nu$	комн.	Бензол	51

* $g = 2{,}0061$; ** $g = 2{,}0064$; $a_{H(CH_2)} = 5{,}9$ *гс*; *** $a_{H(CH_2)} = 7{,}6$ *гс*; **** $a_{H(CH)} = 1{,}5$ *гс*.

информацией при отнесении весьма близких сигналов в спектрах ЭПР последних.

В литературе нет данных об использовании других ловушек для фиксации сульфонильных радикалов. Можно лишь отметить, что при фотолизе SO_2Cl_2 в присутствии фенил-*трет*-бутилнитрона удается [52] зафиксировать только аддукт атома хлора с ловушкой; радикал $ClSO_2^{\cdot}$, очевидно, не дает стабильных спин-аддуктов с этим нитроном.

При исследовании радикальных превращений различных сульфонов (при их инициировании ОН-радикалами, образующимися при фотолизе перекиси водорода) в присутствии ловушек — МНП и МНБ — не удается зафиксировать спин-аддуктов сульфонильных радикалов [81]. Некоторые из исследованных сульфонов вообще не давали видимых в спектре ЭПР сигналов радикалов, в то время как другие образовывали радикалы за счет отрыва атома водорода от метиленовой группы, соседней с сульфонильной группой (которые и были зафиксированы ловушками) [81]. Интересно отметить, что в тех же условиях сульфоксиды R_2SO образуют алкильные радикалы $R^{\cdot}$ (идентифицированные по спектрам их спин-аддуктов) [81]. На основании этого авторами [82, 83] разработан метод радикального алкилирования ароматических и гетероароматических соединений сульфоксидами.

3. Другие серусодержащие радикалы

При исследовании радикальных превращений сераорганических соединений методом спиновых ловушек часто отмечается образование спин-аддуктов не только S$^{\cdot}$-радикалов, но и серусодержащих С-радикалов. Так, например, в уже цитированной работе [71] при

фотохимическом восстановлении бензофенона изопропилсульфидом наряду с радикалами *изо*-$C_3H_7S^{\cdot}$ зафиксированы и радикалы $(CH_3)_2\dot{C}—S—CH(CH_3)_2$ (в виде их спин-аддуктов с МНП). При γ-радиолизе тиолов [73] также отмечено образование С-радикалов ($\dot{C}H_2SH$ и т. п.), идентифицированных по спектрам их спин-аддуктов, при температурах выше —70° С. При фотохимических превращениях дифенилмеркаптола ацетофенона [74, 75], помимо радикалов $C_6H_5S^{\cdot}$, также были зафиксированы другие серусодержащие С- и О-радикалы (табл. 7, №№ 1—6). Подробнее эта реакция обсуждается в главе (V).

Из данных, приведенных в табл. 7, видно, что величина константы a_N аддуктов МНП с С-радикалами, имеющими в β-положении тиильную группу, колеблется в интервале 12—15 *гс*, вообще характерном для диалкилнитроксилов [16, 84]. Что касается аддуктов МНП с С-радикалами, имеющими в β-положении группу SO_2Cl, то для них a_N значительно ниже (~7 *гс*; см. табл. 7, № 7), т. е. того же порядка, что и для ацилалкилнитроксилов [85].

За исключением единичных примеров, пока не исследована возможность селективной фиксации тех или иных сераорганических радикалов с помощью различных ловушек (практически все работы проведены лишь с МНП), однако такой подход может быть весьма перспективным и в этой области.

V. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ХЛОР- И СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В этой главе рассматриваются те, уже частично упоминавшиеся ранее примеры, когда спиновые ловушки использовались для исследования сложных радикальных реакций хлор- и сераорганических соединений. Экспериментальные факты, накопленные в методических работах (т. е. в таких, где с помощью спиновых ловушек фиксировались радикалы заведомо известного строения и описывались параметры спектров ЭПР соответствующих спин-аддуктов), позволили в дальнейшем по параметрам наблюдаемых спектров ЭПР относить их к спин-аддуктам тех или иных радикалов, образующихся в ходе химической реакции. Радикальные реакции включают, как правило, промежуточное образование различных радикалов (за счет процессов роста и передачи цепи, перегруппировки и др.). Поэтому если проводить такие реакции в присутствии спиновых ловушек, то наблюдаются весьма сложные спектры ЭПР, отвечающие смеси различных нитроксилов. Часто при этом отдельные линии перекрываются, что сильно затрудняет интерпретацию спектра. В последнее время, однако, были использованы некоторые приемы, позволяющие упростить эту задачу.

1. Селективность спиновых ловушек

Выше (см. главу II) уже отмечалось, что некоторые спиновые ловушки способны фиксировать те или иные короткоживущие радикалы в различной степени. Селективность различных спиновых ловушек по отношению к радикалам разной природы была использована авторами настоящего обзора в работе [33]. При исследовании перегруппировки полихлоралкильных радикалов, протекающей, как было показано ранее [86], с 1,2-миграцией атома хлора по (13), было получено спектроскопическое доказательство одновременного присутствия в реакционной смеси обоих радикалов—перегруппированного (VIII) и неперегруппированного (VII). На рис. 5 показаны спектры ЭПР, полученные при фотохимически ини-

цируемой реакции ПТБ с 3,3,3-трихлорпропеном в присутствии МНП и МНБ. Как видно из рис. 5, МНП селективно фиксирует только перегруппированный радикал (VIII), X = $(CH_3)_3CO$ — спектр с характерным рас-

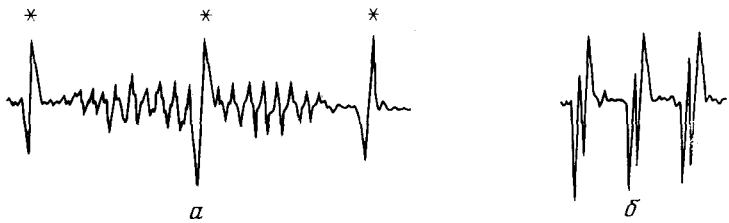


Рис. 5. Спектры ЭПР нитроксилов, образующихся при фотохимической реакции ПТБ с 3,3,3-трихлорпропеном [33]: *а* — в присутствии МНП (звездочками отмечен триплет, отвечающий спин-аддукту МНП с *трет*-бутоксильными радикалами); *б* — в присутствии 2-метил-2-нитрозобутанона-3

щеплением на двух β-атомах хлора отвечает нитроксилу $(CH_3)_3COCH_2CHClCCl_2—N(\dot{O})—C(CH_3)_3$ (табл. 4, № 4); в то же время МНБ присоединяют только неперегруппированный радикал (VII): спектр с дублетным расщеплением на β-водороде отвечает нитроксилу $(CH_3)_3COCH_2CH(CCl_3)—N(\dot{O})—C(CH_3)_2COCH_3$. Аналогичные результаты были получены и на других примерах перегруппировки радикалов с 1,2-миграцией хлора [66, 87].

Использование селективности спиновых ловушек позволило также исследовать фотохимический распад различных сульфогалогенидов [51, 52]. Было показано, например, что SO_2Cl_2 распадается при УФ-облучении на $ClSO_2^{\cdot}$- и $Cl^{\cdot}$-радикалы, причем первые селективно фиксировались МНП, а вторые — ФБН. В случае распада бензолсульфохлорида наряду с фрагментацией по связи S—Cl имеет место и разрыв связи C—S [51, 52]:

$$C_6H_5SO_2Cl \rightarrow C_6H_5^{\cdot} + ClSO_2^{\cdot} \qquad (20)$$

При этом фенильные радикалы были зафиксированы с помощью ФБН, а хлорсульфонильные — с помощью МНП.

Имеющиеся данные не позволяют пока сделать вывода о том, почему некоторые ловушки не способны к фиксации определенных радикалов. Это, по-видимому, может объясняться двумя причинами: либо ловушка не реагирует с радикалом вследствие неблагоприятных полярных или стерических эффектов, либо образующийся спин-аддукт недостаточно стабилен для идентификации его методом ЭПР. Тем не менее такой чисто эмпирический подход к исследованию радикальных реакций, использующий селективность различных спиновых ловушек, кажется весьма удобным и перспективным.

2. Различная стабильность спин-аддуктов

Ранее уже отмечалось, что аддукты спиновых ловушек, в частности МНП, с различными радикалами обладают различной стабильностью. Время исчезновения их сигналов в спектре ЭПР колеблется от нескольких секунд до многих часов. В связи с этим появляется возможность идентификации одних радикалов, находящихся в смеси с другими радикалами, путем записи спектра ЭПР сразу с началом реакции и спустя некоторое время. При этом первоначально сложный спектр в некоторых случаях значительно упрощается вследствие гибели менее стабильных нитроксилов.

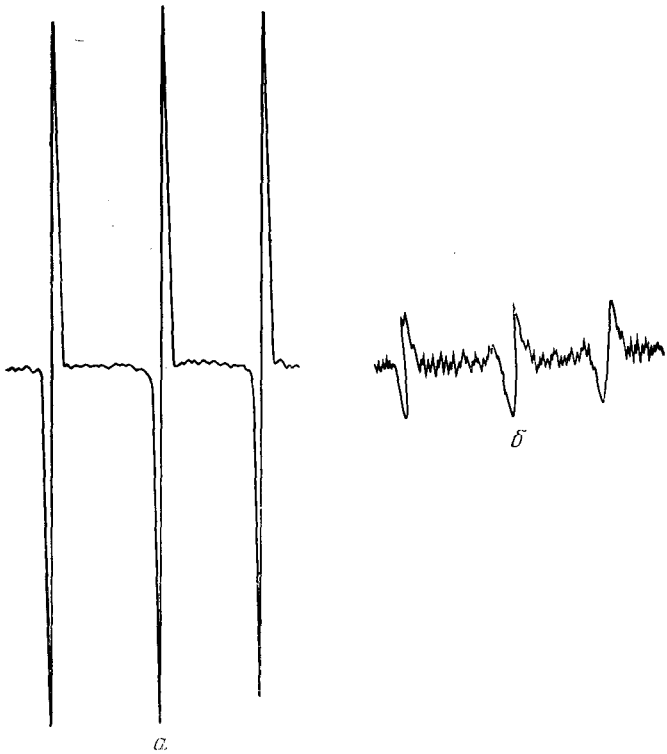


Рис. 6. Спектр ЭПР бензольного раствора $C_6H_5SO_2Cl$ [52]: *а* — при УФ-облучении; *б* — через 2 *мин* после прекращения облучения

Этот прием был с успехом использован в работах [51, 52]. При УФ-облучении бензольного раствора бензолсульфохлорида в присутствии МНП был получен спектр ЭПР, представляющий собой триплет с $a_N = 12{,}0$ *гс* (рис. 6, *а*). Через 2 *мин* после прекращения облучения в спектре наблюдался триплет значительно меньшей интенсивности с $a_N = 11{,}7$ *гс* (рис. 6, *б*); далее его интенсивность не изменялась по крайней мере в течение 30 *мин*. Это позволило предположить, что триплет на рис. 6, *а* является результатом суперпозиции сигналов от двух различных нитроксилов с *близкими значениями* a_N. *Такими нитроксилами могли бы быть* спин-аддукты МНП с радикалами $C_6H_5SO_2^{\cdot}$ и $ClS_2^{\cdot}$. При генерировании этих радикалов независимыми методами (схемы (21) и (22)) в присутствии МНП

$$SO_2Cl_2 \xrightarrow{\text{УФ}} \dot{S}O_2Cl + Cl^{\cdot} \qquad (21)$$

$$\dot{S}O_2Cl + \text{МНП} \rightarrow ClSO_2 - N(\dot{O}) - C(CH_3)_3$$

(XI)

$$C_6H_5SO_2Cl + [(CH_3)_3CO]_2 + (C_2H_5)_3SiH \xrightarrow{2537\text{Å}} C_6H_5\dot{S}O_2 + (CH_3)_3COH + (C_2H_5)_3SiCl \qquad (22)$$

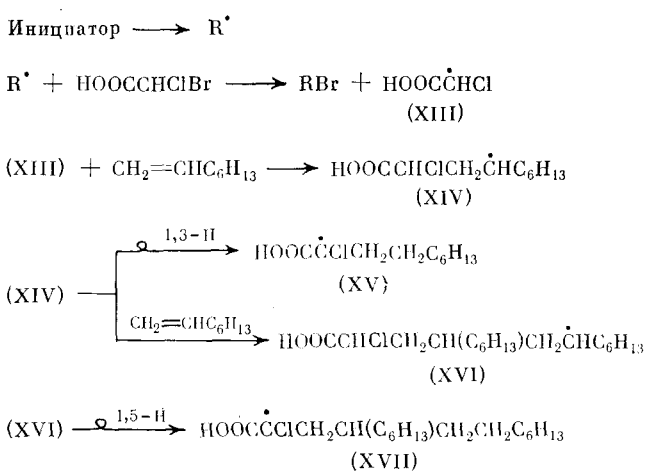
$$C_6H_5\dot{S}O_2 + \text{МНП} \rightarrow C_6H_5SO_2 - N(\dot{O}) - C(CH_3)_3$$

(XII)

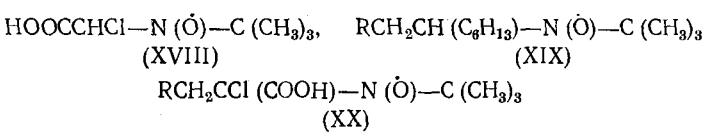
было показано, что нитроксил (XI) стабилен в течение долгого времени, в то время как сигналы нитроксила (XII) исчезают практически сразу пос-

ле прекращения облучения. Таким образом, был подтвержден вывод о том, что в процессе фотохимического распада бензолсульфохлорида происходит разрыв как S—Cl-, так и C—S-связи [51, 52].

Различная стабильность спин-аддуктов МНП позволила также разобраться и в механизме другой весьма сложной реакции — присоединении хлорбромуксусной кислоты к октену-1 при фотохимическом инициировании. Этот процесс можно представить следующей схемой [88*]:



Из схемы видно, что при проведении этой реакции в присутствии МНП можно ожидать образования пяти спин-аддуктов, соответствующих радикалам (XIII)—(XVII). Спин-аддукты радикалов (XIV) и (XVI), а также (XV) и (XVII) не должны отличаться по спектрам ЭПР. Таким образом, задача сводится к идентификации трех нитроксильных радикалов:



Спектр радикала (XVIII) весьма сложен и затрудняет идентификацию других сигналов в спектре, перекрываясь с ними. Однако специальными опытами было показано, что (XVIII) отличается очень низкой стабильностью, и его спектр исчезает практически сразу с прекращением облучения. В связи с этим оказалось возможным идентифицировать нитроксилы (XIX) и (XX), записывая спектр через несколько минут после прекращения облучения.

В некоторых случаях спин-аддукты отличаются столь малой стабильностью, что их спектр ЭПР вообще не удается записать при комнатной температуре. В этом отношении интересно упомянутое ранее исследование гомолитической перегруппировки дифенилмеркаптола ацетофенона, протекающей под действием УФ-облучения [74, 75]. Проведение этой реакции в присутствии спиновой ловушки МНП позволило идентифицировать все промежуточно образующиеся радикалы в соответствии со схемой:

---

* Индексы 1,3-H и 1,5-H означают перегруппировку с 1,3-, соответственно, 1,5-миграцией атома водорода.

$$C_6H_5C(SC_6H_5)_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5\dot{C}(SC_6H_5)CH_3 + \dot{S}C_6H_5$$
(XXI) (XXII)

$$(XXI) \xrightarrow{O_2} C_6H_5C(SC_6H_5)CH_3$$
$$\quad\quad\quad

30. *A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. De Boer, J. D. W. van Voorst,* Tetrahedron, *19,* 2115 (1966).
31. *I. H. Leaver, G. C. Ramsay, E. Suzuki,* Austral. J. Chem., *22,* 1891 (1969).
32. *J. A. Maassen, Th. J. De Boer,* Rec. trav. chim., *91,* 1329 (1972).
33. *R. G. Gasanov, I. I. Kandror, R. Kh. Freidlina,* Tetrahedron Letters, *1975,* 1485.
34. *Р. Г. Гасанов, И. И. Кандрор, Р. Х. Фрейдлина,* Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
35. *S. Terabe, K. Kuruma, R. Konaka,* J. Chem. Soc., Perkin Trans II, *1973,* 1252.
36. *S. Terabe, R. Konaka,* Там же, *1973,* 369.
37. *S. Terabe, R. Konaka,* J. Am. Chem. Soc., *93,* 4306 (1971).
38. *L. R. C. Barclay, I. T. McMaster,* Tetrahedron Letters, *1973,* 4901.
39. *M. Ko, T. Sato, T. Otsu,* Chem. Letters, *1973,* 273.
40. *M. Kobayashi, E. Akiyama, H. Minato,* Bull. Chem. Soc. Japan, *47,* 1504 (1974).
41. *J. R. Harbour, V. Chow, J. R. Bolton,* Canad. J. Chem., *52,* 3549 (1974).
42. *J. G. Pacifici, H-L. Browning,* J. Am. Chem. Soc., *92,* 5231 (1970).
43. *B. C. Gilbert, V. Malatesta, R. O. C. Norman,* Там же, *93,* 3290 (1971).
44. *M. J. Perkins, B. P. Roberts,* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, *1974,* 297.
45. *E. G. Janzen, C. A. Evans,* J. Am. Chem. Soc., *97,* 205 (1975).
46. *E. G. Janzen, C. A. Evans,* Там же, *95,* 8205 (1973).
47. *C. M. Camaggi, R. J. Holman, M. J. Perkins,* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, *1972,* 501.
48. *K. Torssell,* Tetrahedron, *26,* 2759 (1970).
49. *E. G. Janzen, B. R. Knauer, L. T. Williams,* J. Phys. Chem., *74,* 3025 (1970).
50. *E. G. Janzen, J. I.-P. Liu,* J. Magn. Res., *9,* 510 (1973).
51. *И. И. Кандрор, Р. Г. Гасанов, Р. Х. Фрейдлина,* Изв. АН СССР, сер. хим., *1977,* 550.
52. *I. I. Kandror, R. G. Gasanov, R. Kh. Freidlina,* Tetrahedron Letters, *1976,* 1075.
53. *E. G. Janzen, B. J. Blackburn,* J. Am. Chem. Soc., *91,* 4481 (1969).
54. *Л. В. Охлобыстина, В. А. Тюриков, Б. И. Шапиро, Я. К. Сыркин, А. А. Файнзильберг,* Изв. АН СССР, сер. хим., *1975,* 2436.
55. *Ч. Уоллинг,* Свободные радикалы в растворе. ИЛ, М., 1960.
56. *Р. Х. Фрейдлина, Ф. К. Величко* и др., Методы элементоорганической химии, Хлор. Алифатические соединения, «Наука», М., 1973.
57. *Ch. M. Starks,* Free Radical Telomerization, Acad. Press, N. Y.— London, 1974.
58. *H. Sutcliffe, H. W. Wardale,* J. Am. Chem. Soc., *89,* 5487 (1967).
59. *I. H. Leaver, G. C. Ramsay,* Austral. J. Chem., *22,* 1899 (1969).
60. *E. G. Janzen,* Accounts Chem. Res., *2,* 279 (1969).
61. *M. J. Perkins, P. Ward, A. Horsfield,* J. Chem. Soc. (*B*), *1970,* 395.
62. *R. O. C. Norman, B. C. Gilbert,* J. Phys. Chem., *71,* 14 (1967).
63. *J. W. Hartgerink, J. B. F. N. Engberts, Th. A. J. W. Wajer, Th J. De Boer,* Rec. trav. chim., *88,* 481 (1969).
64. *G. R. Chalfont,* Ph. D. Thesis, London, 1968.
65. *J. W. Hartgerink, J. B. F. N. Engberts, Th. J. De Boer,* Tetrahedron Letters, *1971,* 2709.
66. *Р. Г. Гасанов, И. И. Кандрор, Р. Х. Фрейдлина,* ДАН СССР, *226,* 342 (1976).
67. *Ф. У. Стэси, Дж. Ф. Гаррис,* в сб. Орган. реакции, т. 13, «Мир», М., 1966, стр. 182.
68. *S. R. Symons,* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II,, *1974,* 1618.
69. *S. R. Symons,* J. Am. Chem. Soc., *91,* 5924 (1969).
70. *C. Lagercrantz, S. Forshult,* Nature, *218,* 1274 (1968).
71. *I. H. Leaver, G. C. Ramsay,* Tetrahedron, *25,* 5669 (1969).
72. *Th. A. J. W. Wajer, A. Mackor, Th. J. De Boer,* Там же, *25,* 175 (1969).
73. *J. A. Wargon, F. Williams,* Chem. Communs, *1975,* 947.
74. *Р. Г. Гасанов, Р. Г. Петрова, Р. Х. Фрейдлина,* ДАН СССР, *227,* 874 (1976).
75. *R. G. Gasanov, R. G. Petrova, R. Kh. Freidlina,* Phosphorus and Sulphur., в печати.
76. *S. Terabe, R. Konaka,* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, *1972,* 2163.
77. *C. Lagercrantz,* Acta Chem. Scand., *23,* 3259 (1969).
78. *Th. A. J. W. Wajer, H. W. Geluk, J. B. F. N. Engberts, Th. J. De Boer,* Rec. trav. chim., *89,* 696 (1970).
79. *E. Flesia, J.-M. Surzur,* Tetrahedron Letters, *1974,* 123.
80. *H. F. Herbrandson, W. S. Kelly, J. Versnel,* J. Am. Chem. Soc., *80,* 3301 (1958).
81. *C. Lagercrantz, S. Forshult,* Acta Chem. Scand., *23,* 811 (1969).
82. *B. M. Bertilsson, B. Gustafsson, I. Kühn, K. Torssell,* Там же, *24,* 3590 (1970).
83. *U. Rudquist, K. Torssell,* Там же, *25,* 2183 (1971).
84. *Th. A. J. W. Wajer, A. Mackor, Th. J. De Boer,* Tetrahedron, *23,* 4021 (1967).
85. *A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. De Boer,* Там же, *24,* 1623 (1968).
86. *А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин,* ДАН СССР, *81,* 199 (1951).
87. *Р. Г. Гасанов, И. И. Кандрор, М. Я. Хорлина, Р. Х. Фрейдлина,* Изв. АН СССР, сер. хим., *1976,* 1758.
88. *Р. Г. Гасанов, А. Б. Терентьев, Р. Х. Фрейдлина,* Там же, *1977,* 545.
89. *K. Sommermeyer, W. Seiffert,* Z. Naturforsch., *30b,* 807 (1975).
90. *T. Suehiro, M. Kamimori, K. Tokumaru, M. Yoshida,* Chem. Letters, *1976,* 531.
91. *M. Kamimori, H. Sakuragi, T. Suehiro, K. Tokumaru, M. Yoshida,* Bull. Chem. Soc. Japan, *50,* 1195 (1977).

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва