

УДК 541.14+541.15+541.514

**ПРИМЕНЕНИЕ СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА РАДИКАЛЬНЫХ
ПРОЦЕССОВ*****В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко***

Обзор посвящен развитому в последние годы методу спиновых ловушек, применяемому для идентификации короткоживущих радикалов (в основном в жидкой фазе) и изучения механизма их реакций. Нестабильные радикалы акцептируются спиновой ловушкой, с образованием достаточно стабильного свободного радикала, несущего информацию о своем короткоживущем предшественнике. Спектры ЭПР получающихся спиновых аддуктов можно регистрировать в жидкой фазе, и, как правило, они хорошо разрешены. Подробно описаны свойства различных спиновых ловушек, приведены таблицы параметров спектров ЭПР аддуктов спиновых ловушек с уловленными радикалами. Рассмотрено применение метода спиновых ловушек для исследования механизма радикальных процессов в различных областях химии.

Библиография — 161 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1361 |
| II. Спиновые ловушки | 1362 |
| III. Применение спиновых ловушек для изучения радикальных процессов . . . | 1378 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Возникающие в ходе химических реакций свободные радикалы, как правило, имеют очень короткие времена жизни, что не позволяет наблюдать их в зоне химической реакции обычным методом ЭПР, так как стационарные концентрации радикалов ниже чувствительности современных спектрометров ЭПР. Поэтому для регистрации короткоживущих радикалов разработаны специальные методы исследований: 1) стабилизация радикалов в твердой фазе при низких температурах; 2) струевые методы в жидкой фазе при генерации радикалов с помощью реактива Фентона или титанового реактива в кислой среде; 3) регистрация спектров ЭПР (или оптических спектров поглощения) при непрерывном облучении пучком

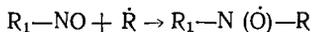
электронов или светом в жидкой фазе непосредственно в резонаторе; 4) стабилизация радикалов на поверхности; 5) метод химически индуцированной динамической поляризации ядер (ХПЯ). Эти методы дали богатую информацию о радикалах и механизме радикальных реакций. Однако они имеют и ряд существенных ограничений. Из-за больших скоростей радикальных реакций чаще всего невозможно наблюдать первичные радикалы. Анализ спектров ЭПР твердых образцов в большинстве случаев представляет собой трудную задачу из-за уширения линий и наложения спектров нескольких радикалов. Струевые методы пригодны для ограниченного числа химических реакций; кроме того, при этом расходуется большое количество реагентов. Большие технические и методические трудности возникают и при использовании метода ХПЯ, а также спектрометра под пучком электронов. Большинство радикальных реакций, протекающих в жидкой фазе, нельзя исследовать перечисленными способами.

Появившийся в последние годы метод спиновых ловушек «spin trapping» обладает существенно большими возможностями и позволяет изучать короткоживущие радикалы в жидкой, твердой и газообразной фазах. В основе метода лежит акцептирование каким-либо соединением (спиновой ловушкой) короткоживущих радикалов с образованием достаточно стабильных радикальных аддуктов, имеющих характерный спектр ЭПР. С помощью метода спиновых ловушек получена обширная информация о короткоживущих радикалах, возникающих при фотолизе, радиолизе, электролизе, газовом разряде, окислении, термическом разложении, перегруппировках, полимеризации. Цель данного обзора — показать возможности метода и перспективы его использования для изучения механизмов радикальных реакций. В опубликованных ранее обзорных статьях¹⁻³ приведены данные по 1971 г.* С тех пор число работ с применением спиновых ловушек значительно возросло, появились новые ловушки и новые области их применения.

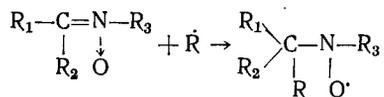
II. СПИНОВЫЕ ЛОВУШКИ

В качестве спиновых ловушек используются главным образом нитрозосоединения и нитроны. При исследовании механизма фотолиза *трет*-нитрозобутана и нитрозобензола обнаружили⁴, что эти соединения реагируют с возникающими в результате фотолиза нитрозосоединений промежуточными радикалами с образованием стабильных нитроксильных радикалов. Ивамура и Инамото^{5,6} впервые применили нитроны для синтеза стабильных радикалов. Впоследствии было показано, что многие нитрозосоединения и нитроны акцептируют нестабильные радикалы с образованием долгоживущих радикалов. В табл. 1 дан перечень основных спиновых ловушек.

Чаще других применяются *трет*-нитрозобутан и *С*-фенил-*N*-*трет*-бутилнитрон. Нитрозосоединения присоединяют нестабильный радикал к фрагменту N—O:



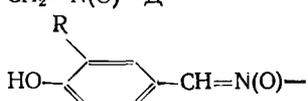
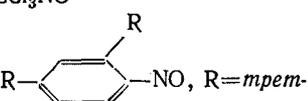
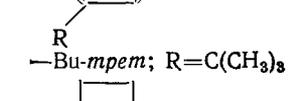
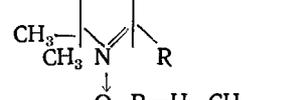
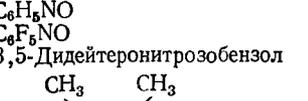
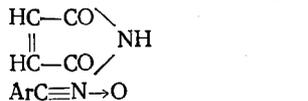
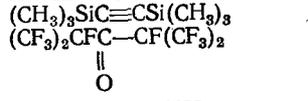
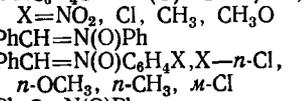
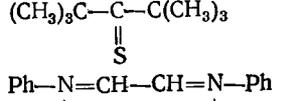
К нитронам радикалы присоединяются по двойной связи:

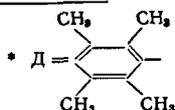


* См. также обзор Р. Х. Фрейдлиной, И. И. Кандрора, Р. Г. Гасанова, *Успехи химии*, 47, 508 (1978).

ТАБЛИЦА 1

Исследованные спиновые ловушки

| Спиновая ловушка | Ссылки | Спиновая ловушка | Ссылки |
|--|---|--|--|
| <i>трет</i> -BuNO (ТНБ) (CF ₃) ₃ CNO (CD ₃) ₃ CNO (CH ₃) ₂ C=C-CH ₃ $\begin{array}{c} \text{NO} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Ph}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NO} \end{array}$ | (см. табл. 2) 21, 22 23—25 2, 18 | PhCH=N(O)CH ₂ Ph Ph ₂ C=N(O)CH ₂ Ph X-C ₆ H ₄ CH=N(O)CH ₂ Ph, X= <i>n</i> -NO ₂ , <i>n</i> -C(CH ₃) ₃ PhN(NO)-C(O)CH ₃ CH ₂ =N(O)- <i>трет</i> -Bu (МН) CH ₂ =N(O)-Д * | 152 152 152 153 33, 69 41 |
| Нитрозциклогексан CCl ₃ NO | 15 31 |  | 62 |
|  R-NO, R= <i>трет</i> -Bu | 41—43 |  -Bu- <i>трет</i> ; R=C(CH ₃) ₃ | |
| (БНБ), CH ₃ O, CH ₃ OCO, Cl | (см. также табл. 4) |  | 64—68 |
| C ₆ H ₅ NO C ₆ F ₅ NO 3,5-Дидейтеронитрозобензол | 19 41 19 | CH ₂ =NO ⁻ -OOC-CH=CH-COO- HOOC-CH=CH-CONH ₂ | 76—79 74, 75 74, 75 |
|  -NO (НД) | 41 (см. также табл. 3) | HC-CO \ NH HC-CO / | 74, 75 |
| <i>n</i> -Нитрозодиметиланилин PhCH=N(O)-Bu- <i>трет</i> (ФБН) | 154 (см. также табл. 5) | ArC≡N→O (CH ₃) ₃ SiC≡CSi(CH ₃) ₃ (CF ₃) ₂ CFC-CF(CF ₃) ₂ | 73 81 82 |
| <i>n</i> -XC ₆ H ₄ CH=N(O)-Bu- <i>трет</i> , X=NO ₂ , Cl, CH ₃ , CH ₃ O | 5, 68 |  | 151 |
| PhCH=N(O)Ph PhCH=N(O)C ₆ H ₄ X, X= <i>n</i> -Cl, <i>n</i> -OCH ₃ , <i>n</i> -CH ₃ , <i>m</i> -Cl | 152 152 | Ph-N=CH-CH=N-Ph | 99 |
| Ph ₂ C=N(O)Ph X-C ₆ H ₄ CH=N(O)Ph, X= <i>n</i> -NO ₂ , <i>n</i> -CH ₃ O | 152 152 |  | 5 |
|  | 156 | <i>трет</i> -Bu-N=CH-CH=N-  | 80 |



И в том и в другом случае образуются нитроксильные радикалы, относящиеся к большому классу стабильных радикалов, свойства которых хорошо изучены ^{7, 8}.

Кроме нитрозосоединений и нитронов, в качестве спиновых ловушек применяются некоторые другие соединения, содержащие кратные связи или гетероатомы (см. табл. 1).

1. Нитрозоалканы

Большинство нитрозосоединений существуют в виде димеров, которые в растворах диссоциируют на мономеры. С радикалами взаимодействует только мономерная форма. В качестве спиновых ловушек используют в основном *трет*-нитрозобутан и родственные соединения.

трет-Нитрозобутан (ТНБ, *трет*-BuNO). Наиболее простая и удобная методика синтеза ТНБ описана в работе⁹ (окисление *трет*-BuNH₂ перекисью водорода в присутствии Na₂WO₄). Существуют и другие методы синтеза¹⁰. В твердом состоянии ТНБ — бесцветный димер, который в растворах диссоциирует, при этом появляется характерная голубая окраска. Константы равновесия димер — мономер в CCl₄, метаноле, гептане и толуоле определены в работах^{9, 11–14}.

Мономерная форма ТНБ в растворе имеет максимум оптического поглощения при 667 нм ($\epsilon = 18,2$ л/моль·сек в метаноле¹²), димер поглощает при 294 нм ($\epsilon = 5,7 \cdot 10^3$ л/моль·сек в гептане¹⁴). При фотолизе жидких растворов ТНБ видимым светом образуются стабильные радикалы *трет*-Bu₂NO^{4, 15}, поэтому растворы нельзя хранить на свету. Эти радикалы образуются также при нагревании растворов ТНБ¹⁶. В замороженных растворах мономерная форма ТНБ устойчива к действию света¹⁷, а димер в этих условиях диссоциирует под действием света до мономера^{17, 18}. Предполагают, что фотолиз ТНБ в растворах протекает по следующей схеме:

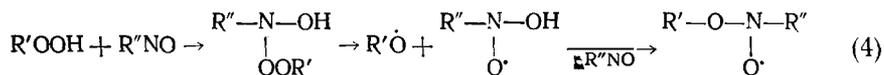


или

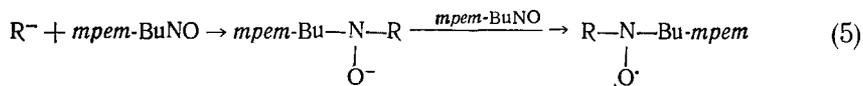


Радикалы *трет*-Bu₂NO[·] образуются также при радиолитическом разложении растворов ТНБ в бензоле и толуоле при 20° С в результате передачи энергии возбуждения от ароматических соединений к ТНБ¹³.

Показано¹⁸, что ТНБ устойчив в присутствии таких окислителей, как Pb(AcO)₄, Ce⁴⁺, а также в широком диапазоне pH¹⁸. Однако позднее¹⁹ обнаружили, что алкилгидроперекиси и диметилсульфоксид реагируют с нитрозосоединениями, образуя нитроксильные радикалы:



Нитрозосоединения легко реагируют с некоторыми анионами (анионы полистирола, полиметилметакрилата, нитрометана, ацетата, цианида)²⁰, образуя амино-оксиданионы, которые окисляются либо самим нитрозосоединением, либо «следами» O₂ до нитроксильных радикалов:



Поэтому к интерпретации данных по акцептированию радикалов ТНБ в присутствии окислителей и в электронодонорных средах нужно подходить осторожно.

2-Метил-2-нитрозобутанон-3 близок к ТНБ по химическим свойствам и по спектрам ЭПР радикальных аддуктов^{2, 18}, а иногда является более

ТАБЛИЦА 2

Параметры спектров ЭПР радикальных аддуктов ТНБ

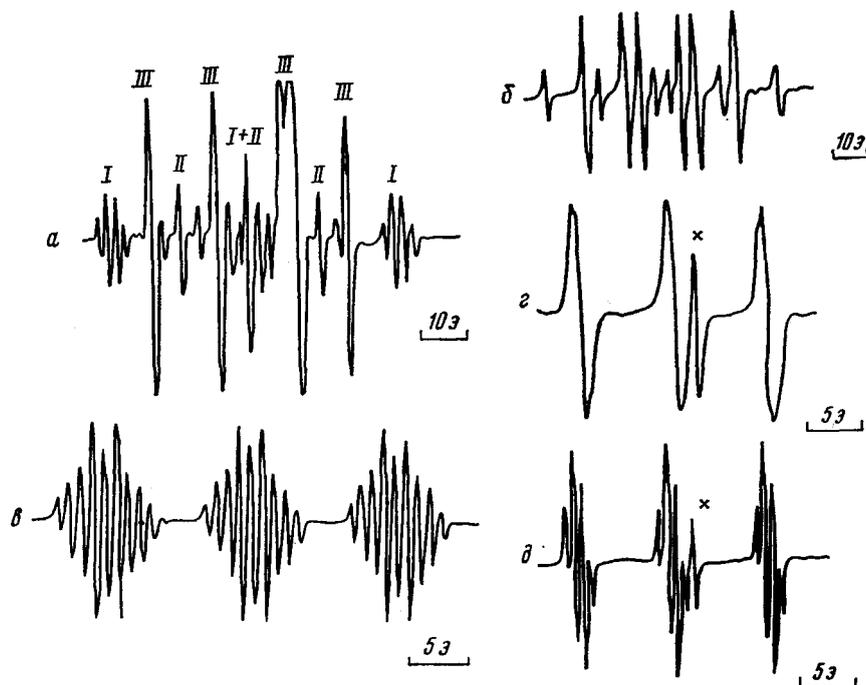
| Радикал | Растворитель | T, °C | $a_N, \text{э}$ | $a_{\beta}, \text{э}$ | $a_{\gamma}, \text{э}$ | Ссылки |
|---|------------------------------------|-------|-----------------|-------------------------------------|------------------------|------------|
| $\dot{\text{H}}$ | метанол | -50 | 13,5 | 13,5 | — | 27 |
| $\dot{\text{H}}$ | бензол | +20 | 13,6 | 12,9 | — | 28—30 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ | CH_2Cl_2 | -70 | 15,5 | 12,9 | — | 18 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ | $\text{DMCO} + \text{H}_2\text{O}$ | +20 | 16,0 | 13,2 | — | 31, 32 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ | бензол | +20 | 15,2 | 11,3 | — | 33 |
| $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | CH_2Cl_2 | -40 | 14,9 | 10,4 | 0,5 | 18 |
| $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | $\text{DMCO} + \text{H}_2\text{O}$ | +20 | 15,7 | 11,3 | 0,3 | 32 |
| $\text{C}_6\text{H}_{11}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | вода | +20 | 15,0 | 10,4 | 0,5 | 32 |
| $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{H}$ | CH_2Cl_2 | -40 | 15,3 | 2,2 | — | 18 |
| $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$ | CH_2Cl_2 | -40 | 14,7 | 1,66 | 0,3 | 18 |
| $\text{Ph}\dot{\text{H}}$ | бензол | +20 | 12,3 | $a_o^{\text{H}}=a_n^{\text{H}}=2,0$ | $a_m^{\text{H}}=0,9$ | 33 |
| $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | толуол | +20 | 14,2 | 7,5 | — | 30, 33 |
| $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ | метанол | -80 | 29,5 | 1,54 | — | 11, 35, 12 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}}$ | этанол | -80 | 29,1 | 1,1 | — | 11, 12 |
| <i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{O}}$ | <i>n</i> -пропанол | -80 | 29,4 | 1,2 | — | 11 |
| <i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{O}}$ | 2-пропанол | -80 | 29,4 | — | — | 11 |
| <i>трет</i> - $\text{Bu}\dot{\text{O}}$ | бензол | +20 | 26,6 | — | — | 33 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ | метанол | -80 | 14,4 | 4,0 | — | 11, 35 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ | метанол | +20 | 14,2 | 4,8 | — | 33 |
| $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$ | этанол | -80 | 14,5 | 2,0 | — | 11 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HON}$ | <i>n</i> -пропанол | +20 | 14,1 | 1,8 | — | 33 |
| $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{O}$ | бензол | +20 | 8,0 | — | — | 34 |
| $\text{H}-\dot{\text{C}}\text{O}$ | CHBr_3 | +20 | 7,0 | 1,4 | — | 25, 38 |
| $\text{CH}_3\dot{\text{S}}$ | CH_3SH | -103 | 18,9 | 1,2 | — | 36 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\dot{\text{S}}$ | $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ | -85 | 17,8 | — | — | 36 |
| $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HCHO}$ | бензол | +40 | 14,6 | 3,7 | 1,3 | 39 |
| $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | ацетон | 120 | 14,8 | 8,3 | — | 31 |
| $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOCH}_3$ | кетон | +20 | 14,6 | 2,5 | — | 31 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ | вода | +20 | 16,1 | 8,4 | — | 37 |
| $\text{PhCO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | PhCOCH_3 | +25 | 14,4 | 7,9 | — | 31 |
| $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | <i>трет</i> -бутанол | +30 | 15,4 | 11,0 | — | 40 |
| $\text{Et}_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ | Et_3N | +20 | 14,3 | 4,06 | — | 30 |
| <i>трет</i> - Bu | метанол | +20 | 16,0 | — | — | 18, 32 |
| $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ | CH_2Cl_2 | -60 | 12,2 | $a_{\text{F}}=12,5$ | — | 31 |
| $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ | CHCl_3 | +20 | 12,5 | $a_{\text{Cl}}=2,2$ | — | 33 |
| $\dot{\text{O}}\text{H}$ | вода | +20 | 28,0 | $a_{\text{OH}}^{\text{H}}=4,4$ | — | 66 |

эффективным акцептором радикалов. При действии на это соединение УФ-света образуются ацильные радикалы, которые улавливаются ловушкой.

Для акцептирования нестабильных радикалов используют также полностью фторированный *трет*-нитрозобутан^{21, 22}.

В спектрах ЭПР радикальных аддуктов ТНБ и 2-метил-2-нитрозобутанона-3 наблюдается триплет за счет расщепления на атоме азота нитрозогруппы и дополнительная СТС, возникающая в результате взаимодействия с магнитными ядрами уловленного радикала. Расщепление от *трет*-бутильной группы не наблюдается. Уловленный радикал можно

идентифицировать по характеру дополнительной СТС, по величинам констант расщепления на атомах азота, a_N или β -водорода a_β^H , а в некоторых случаях — γ -водорода (или на гетероатомах). В табл. 2 приведены константы расщепления для наиболее характерных радикальных аддуктов ТНБ. Значения a_N различны для разных классов органических радикалов: $a_N = 26$ — 29 э для радикалов $RO\dot{O}$, 14 — 16 э — для алкильных и 7 —



Спектры ЭПР аддуктов *трет*-нитрозобутана (ТНБ) с уловленными радикалами. *a* — Облучение метанола электронами с энергией 3 Мэв при -45°C непосредственно в резонаторе⁹⁰: *I* — $\text{CH}_3\text{O}-\text{N}(\dot{\text{O}})$ — *трет*-Bu, *II* — $\text{HOCH}_2-\text{N}(\dot{\text{O}})$ — *Ви-трет*, *III* — $\text{H}-\text{N}(\dot{\text{O}})-\text{Ви-трет}$; *б* — аддукт ТНБ с радикалом $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ в бензоле, полученный при распаде перекиси ацетила^{15, 33}; *в* — аддукт ТНБ с фенольным радикалом в бензоле при 20°C (термическое разложение перекиси бензоила)¹⁴⁷; *г* — аддукт ТНБ с радикалом $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{O}$; *д* — аддукт пердеитеро-*трет*-нитрозобутана с радикалом $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{O}$, как видно в отличие от случая (*г*) разрешены линии от группы CH_3 ; крестиком отмечена одна из линий аддукта с радикалом *трет*-Bu $\dot{\text{O}}$.

8 э — для ацильных радикалов. Обнаружены определенные закономерности в изменениях констант расщепления на атомах водорода и гетероатомах, связанные со строением уловленного радикала. В полярных растворителях константы расщепления могут увеличиваться на 1 — 2 э по сравнению с неполярными, поэтому сравнительные измерения следует проводить в одинаковых растворителях. Необходимо отметить, что вследствие уширения линий ЭПР из-за влияния *трет*-бутильной группы расщепление меньше $0,3$ э в спектрах не разрешается.

Значительное улучшение разрешения спектров ЭПР можно получить, используя полностью дейтерированный *трет*-нитрозобутан $(\text{CD}_3)_3\text{CNO}$, синтез которого описан в работе²⁴. Аддукты с этой ловушкой имеют очень узкие линии в спектрах ЭПР, что позволяет наблюдать дополнительные расщепления от γ -протонов или от радикалов с гетероатомами, не разре-

шаемые в случае обычного ТНБ. Кроме того, улучшается отношение сигнал/шум²³⁻²⁶. Например, для аддукта $(CD_3)_3CNO$ с радикалом CH_3OCO наблюдается расщепление на протонах CH_3 -группы за счет сверхтонкого (СТ) взаимодействия через карбоксильную группу (см. рисунок, z , d).

2. Ароматические нитрозосоединения

а) Нитрозобензол

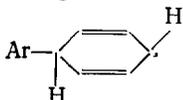
Описанные выше недостатки ТНБ (чувствительность к свету, окислителям, сильным кислотам, некоторым анионам, нестабильность ряда аддуктов) ограничивают применение этой ловушки. Некоторыми преимуществами по сравнению с ТНБ обладает нитрозобензол¹⁹. Он легко доступен, в растворах в достаточно большой степени находится в активной мономерной форме и не чувствителен к свету с длиной волны >360 нм. Лишь УФ-свет с $\lambda < 310$ нм приводит к образованию дифенилнитроксила. Спиновые аддукты с нитрозобензолом обычно стабильны при $20^\circ C$ и имеют очень узкие линии в спектрах ЭПР, поэтому в них разрешаются малые расщепления. Основным недостатком нитрозобензола является сложность анализа спектров ЭПР, так как в них возникают дополнительные линии СТС от протонов фенильного кольца ($a_o^H = a_n^H = 2,5$ э, $a_m^H = 0,9$ э). Спектры упрощаются при использовании 3,5-дейтеронитрозобензола вместо нитрозобензола, но такая замена приводит к уширению линий за счет неразрешенной СТС, обусловленной влиянием ядер дейтерия¹⁹. В работах⁴¹⁻⁴³ использовали в качестве спиновых ловушек замещенные производные нитрозобензола, которые свободны от присущих нитрозобензолу недостатков.

б) Нитрозодурол (2,3,5,6-тетраметилнитрозобензол)⁴⁴

Нитрозодурол (НД), синтезированный по методике⁴⁴, в кристаллическом состоянии — бесцветный димер; даже в растворах большая часть его присутствует в димерной форме. При нагревании степень диссоциации димера увеличивается, и появляется зеленоватая окраска. Нитрозодурол заметно растворим в $CHCl_3$ и метиленхлориде; в ароматических углеводородах растворяется около $0,003 M$, в других растворителях — еще меньше. Однако вследствие высоких констант скорости акцептирования такие концентрации НД достаточны для улавливания короткоживущих радикалов. Главными преимуществами НД в качестве спиновой ловушки являются простота и информативность спектров ЭПР его спиновых аддуктов, нечувствительность к УФ-свету и высокая стабильность радикальных аддуктов при $20^\circ C$. В спектрах ЭПР проявляется СТ-расщепление на атоме азота группы NO и на протонах уловленного радикала. Расщепление на *пара*-протонах и протонах CH_3 -групп не разрешается, но из-за взаимодействия с этими протонами линии уширены. В дейтерированном НД (2,3,5,6-тетра*кис*- (тридейтерометил) нитрозобензоле) линии СТС радикальных аддуктов заметно сужаются, но проявляется расщепление на *пара*-протонах ($a = 0,34$ э)⁴⁴. Параметры спектров ЭПР аддуктов НД приведены в табл. 3. Все алкильные радикалы, в том числе и третичные, присоединяются к НД по атому азота и не образуют анилино-радикалов (см. стр. 10). Присутствие электроотрицательных групп уменьшает величину a_N и увеличивает g -фактор. Величины a_H^H сильно зависят от структуры уловленного радикала. К недостаткам НД

ТАБЛИЦА 3

Параметры спектров ЭПР аддуктов, образованных при захвате радикалов
нитрозодуролом в бензоле при 20° С⁴¹

| Радикал | g-фактор | a _N , ɳ | a _H , ɳ | Расщепление на других атомах |
|---|----------|--------------------|--|-------------------------------|
| $\dot{C}H_3$ | 2,0060 | 13,7 | 12,17 | (трет-бутанол ⁴⁰) |
| $\dot{C}H_2$ | 2,0061 | 14,4 | 13,6 | |
| \dot{C}_2H_5 | 2,0061 | 13,68 | 10,97 | |
| $Ph\dot{C}H_2\dot{C}H_2$ | 2,0060 | 13,59 | 10,87 | |
| $\dot{C}H_2=CH=\dot{C}H_2$ | 2,0060 | 13,57 | 10,20 | |
| $Ph\dot{C}H_2$ | 2,0061 | 13,61 | 7,93 | |
| $Ph\dot{O}\dot{C}H_2$ | 2,0062 | 12,00 | 4,84 | |
| $Ph\dot{i}$ | 2,0057 | 10,11 | $a_o^H = a_n^H = 2,78$ $a_m^H = 0,95$ | |
| \dot{C}_6H_4OH-n | 2,0050 | 11,80 | $a_o^H = 3,25; 2,75$ $a_m^H = a_m^H = 0,83$ | |
| $\dot{C}H_2OH$ | 2,0059 | 13,91 | 7,71 | |
| $C_2H_5\dot{C}HOH$ | 2,0060 | 13,75 | 3,39 | — |
| трет-BuO | 2,0054 | 25,48 | — | — |
| трет-Bu | 2,0061 | 13,6 | — | — |
| $\dot{C}Cl_3$ | 2,0071 | 10,73 | — | $a_{Cl} = 1,31$ |
| $\dot{C}HCl_2$ | 2,0068 | 11,13 | 1,14 | $a_{Cl} = 3,01$ |
|  | — | 13,5 | 8—14 | 161 |

следует отнести плохую растворимость во многих соединениях, уширение линий и лабильность аддуктов с радикалами RO.

в) 2,4,6-Три-трет-бутилнитрозобензол (БНБ) ^{42, 43, 45}

По сравнению с другими спиновыми ловушками БНБ имеет ряд преимуществ. 1. Он хорошо растворяется во многих растворителях, существует в активной мономерной форме и в твердом состоянии и в растворе. 2. Спиновые аддукты БНБ имеют простые, хорошо разрешенные спектры ЭПР, но в них проявляется расщепление на *мета*-протонах. 3. БНБ является бифункциональной ловушкой: радикалы могут присоединяться как к атому азота, образуя нитроксильные радикалы, так и к атому кислорода нитрозогруппы с образованием N-алкоксианилино-радикалов (направление реакции определяется строением радикала-предшественника):

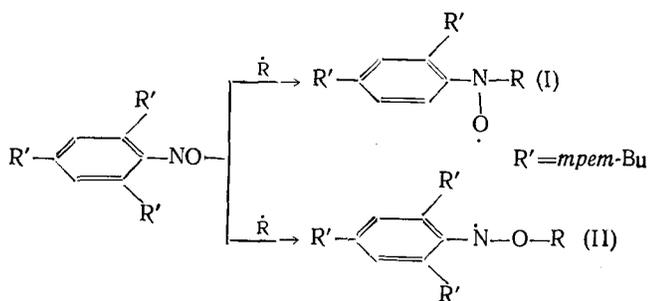


ТАБЛИЦА 4

Параметры спектров ЭПР радикальных аддуктов
2, 4, 6-*три-трет*-бутилнитрозобензола^{40, 43, 45}

| Радикал | Тип аддукта* | Растворитель | g-фактор | $a_N, \text{э}$ | $a_{\beta}, \text{э}$ | $a_M, \text{э}$ | Расщепление на других атомах |
|---|--------------|----------------------|----------|-----------------|-----------------------|-----------------|---|
| $\text{H}\cdot$ | I | бензол | 2,0061 | 11,65 | — | 1,03 | 12,96 (α -H) |
| $\text{H}\cdot$ | I | метанол | 2,0062 | 12,7 | — | 0,9 | 15,0 (α -H) |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ | I | бензол | 2,0060 | 13,03 | 12,33 | 0,81 | — |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ | I | <i>трет</i> -бутанол | 2,0061 | 14,2 | 13,4 | 0,9 | — |
| C_2H_5 | I | бензол | 2,0060 | 13,46 | 17,99 | 0,83 | — |
| <i>n</i> - C_4H_9 | I | бензол | 2,0061 | 13,44 | 17,97 | 0,78 | — |
| $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$ | I | бензол | 2,0061 | 13,57 | 18,27 | 0,84 | — |
| $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$ | I | бензол | 2,0061 | 13,29 | 22,19 | 0,76 | 0,38 (6- γ -H) |
| $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{H}$ | I | бензол | 2,0061 | 13,33 | 22,25 | 0,76 | 0,39 (5- γ -H) |
| $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ | I | бензол | 2,0060 | 13,40 | 16,42 | 0,84 | — |
| Ph | I | бензол | 2,0057 | 9,88 | — | 0,63 | 2,86 (2- <i>o</i> -H) 2,61 (1- <i>n</i> -H) 0,92 (2- <i>m</i>)-H |
| Ph $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | I | бензол | 2,0061 | 13,62 | 14,75 | 0,83 | — |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ | I | метанол | 2,0062 | 13,9 | 13,9 | 1,0 | — |
| $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HON}$ | I | этанол | 2,0060 | 12,60 | 14,4 | 0,96 | 0,12 (12H) |
| $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ | I | метанол | 2,0054 | 24,0 | 2,0 | 0,9 | — |
| $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}}$ | I | этанол | 2,0052 | 24,0 | 2,7 | 0,9 | — |
| $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CON}$ | II | <i>трет</i> -бутанол | 2,0040 | 11,7 | — | 2,1 | 2,1 (2-R-H) |
| $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$ | II | бензол | 2,0040 | 11,01 | — | 1,82 | 1,82 (1-R-H) |
| C_6H_{11} | II | циклогексан | 2,0040 | 10,95 | — | 1,79 | 1,79 (1-R-H) |
| <i>трет</i> -Bu | II | бензол | 2,0040 | 10,26 | — | 1,90 | — |
| Si(C ₂ H ₅) ₃ | II | бензол | 2,0040 | 10,33 | — | 1,96 | — |
| $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | I | ацетон | 2,0060 | 13,47 | 14,93 | 0,82 | — |
| PhO $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | I | анизол | 2,0064 | 12,23 | 9,85 | 0,82 | — |

* Здесь I — нитроксильный радикал, II — анилино-радикал.

Спектры ЭПР N-алкоксианилино-радикалов легко отличить от спектров нитроксильных радикалов по меньшей величине g-фактора и константы расщепления на атоме азота (см. табл. 4) и большей, чем у нитроксильных радикалов, ширине линий. 4. Большинство аддуктов БНБ в неполярных растворителях стабильно при 20°С. 5. БНБ не фотолизируется в растворах, что позволяет использовать эту ловушку для изучения фотохимических реакций.

Первичные алкильные радикалы реагируют с БНБ исключительно с образованием нитроксильных радикалов. Третичные алкильные радикалы присоединяются только по атому O с образованием анилино-радикалов. Вторичные алкильные радикалы присоединяются как к атому N, так и к атому O. Триэтилсиллил и триэтилстаннил, как и третичные алкильные радикалы, присоединяются к атому кислорода. Некоторые радикалы с гетероатомами (*трет*-BuO, феноксил, CCl₃, N-метиланилиновый, S—Ph и др.) либо плохо акцептируются, либо не образуют стабильных аддуктов с БНБ. Однако БНБ является, пожалуй, наилучшей спиновой ловушкой для алкильных радикалов, так как спектры ЭПР их спиновых аддуктов наиболее чувствительны к изменениям структуры радикалов.

Среди других замещенных нитрозобензола отметим следующие.

2,4,6-Триметоксикарбонилнитрозобензол⁴¹ — бесцветный димер в твердом состоянии, но почти полностью диссоциирует в растворах. По характеру спиновых аддуктов это нитрозосоединение похоже на НД, но

является более удобной спиновой ловушкой из-за высокой растворимости и очень малой ширины линии спиновых аддуктов.

*2,4,6-Триметоксинитрозобензол*⁴¹ по свойствам похож на НД, спектры спиновых аддуктов простые, с узкими линиями СТС. Само соединение стабильно по отношению к фотолизу, но плохо растворяется во многих растворителях.

*2,4,6-Трихлорнитрозобензол*⁴¹ в растворах в значительной степени диссоциирует, но фотолизуется.

*Пентафторнитрозобензол*⁴¹ является мономером даже в кристаллическом состоянии, в растворах не фотолизуется, но мало изучен как спиновая ловушка.

3. Нитроны

При акцептировании радикалов \dot{R} нитронами общей формулы $R'-CH=N(O)-R''$ образуются нитроксильные радикалы $R'-CH-N-R''$, спектр ЭПР которых в большинстве случаев представ-



ляет собой триплет дублетов (расщепление на атомах азота и β -водорода). Обусловленная уловленными радикалами СТС обычно не разрешается, исключения из этого правила будут отмечены особо. Нитроны удобно использовать в качестве спиновых ловушек из-за их высокой реакционной способности, хорошей растворимости во многих соединениях, простоты спектров ЭПР и стабильности спиновых аддуктов.

а) С-Фенил-N-трет-бутилнитрон (ФНБ)

Большинство авторов проводят синтез ФНБ по методике⁴⁶. В растворе ФНБ имеет полосу поглощения с максимумом при $\lambda=294 \text{ нм}$ ($\epsilon_{294} = 16700 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{-1}$) в этаноле при 20°C ⁴⁶. Это соединение стабильно, мало чувствительно к свету, O_2 и парам воды, хорошо растворяется в большинстве растворителей (от 0,1 до 1,0 М). Многие аддукты с ФНБ стабильны при комнатной температуре.

В сильноокислой среде ФНБ гидролизуется с образованием гидроксил-амин и бензальдегида⁴⁶. В присутствии окислителей (Cl_2 , Br_2 , NO_2 , нитрозилхлорид, трет-бутилнитрит, $KMnO_4$, $Pb(AcO)_4$) образуется стабильный радикал бензоил-трет-бутилнитроксил⁴⁷⁻⁵⁰ (триплет с $a_N=7,5-8 \text{ э}$).

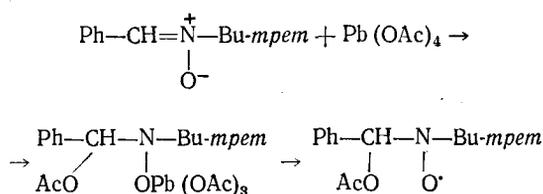
Данные по устойчивости ФНБ к УФ-свету противоречивы. При длительном фотолизе твердого ФНБ отмечено⁵¹ образование неидентифицированного радикала (триплет в спектрах ЭПР с $a_N=15,2 \text{ э}$). Однако при УФ-облучении растворов ФНБ в метаноле, этаноле и бензоле радикалы не обнаружены. С другой стороны, при фотолизе метанола в присутствии ФНБ наблюдается спектр ЭПР аддукта с радикалами CH_2OH , тогда как облучение через фильтр, содержащий 0,5 М ФНБ, не приводит к появлению радикалов⁵⁵. Авторы⁵⁵ считают, что фотовозбужденная молекула ФНБ способна оторвать атом Н от молекулы растворителя.

При интенсивном УФ-облучении растворов ФНБ в бензоле наблюдается образование радикала $Ph-C(O)-N(O)-Bu\text{-трет}$. Возможный механизм появления этого радикала основан на промежуточном образова-

нии оксизирана $Ph-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-N-Bu\text{-трет}$ ^{52, 53}. Противоречивость данных раз-

ных авторов о фотохимической стабильности ФБН может быть связана не только со сложностью протекающих процессов, но и с чистотой реактива, а также с присутствием в растворах кислорода. Следует отметить, что во время приготовления растворов ФБН на дневном свете в спиртах и углеводородах никаких стабильных радикалов не образуется.

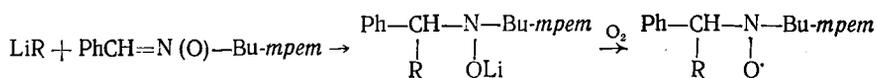
Как и другие нитроны, ФБН является эффективной ловушкой не только для радикалов, но и для некоторых анионов (анионы нитрометана, фталимида, бензилцианида, стирола), при этом образуются соответствующие нитроксильные радикалы. Присутствие следов воздуха увеличивает выход этих радикалов^{20, 56}. Нитроны легко вступают в 1,3-дипольное присоединение, что ограничивает их использование как спиновых ловушек. Примерами могут служить присоединение HCN²⁰ и ацетатов⁴⁷. При 20°С и отсутствии света Pb(OAc)₄ в бензольном растворе, а также CH₃COOK в уксусной кислоте^{20, 47} образуют с ФБН спиновый аддукт (a_N=12,8 э, a_{β^H}=1,73 э), неотличимый от аддукта ФБН с радикалом CH₃COO·:



Медленное окисление этого аддукта воздухом приводит к появлению бензоил-трет-бутилнитроксила.

Необходима осторожность при интерпретации механизма образования спиновых аддуктов ФБН с радикалами CH₃COO· и PhCOO·, возникающими при термическом распаде ацетатов и бензоатов, так как такие же спиновые аддукты могут появиться и при нуклеофильном присоединении ацетат- и бензоат-ионов к ФБН^{20, 49}.

С реактивом Гриньяра и металлоорганическими соединениями натрия, калия и др. ФБН реагирует легко с промежуточным образованием гидроксиамин-аниона, который окисляется на воздухе в соответствующий нитроксильный радикал^{47, 56}:



Это свойство нитронов используется для «встречного синтеза» нитроксильных радикалов с целью их идентификации.

Спектры ЭПР радикальных аддуктов ФБН $\begin{array}{c} \text{Ph}-\text{CH}-\text{N}-\text{Bu-трет} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{O}^\cdot \end{array}$

представляют собой триплет дублетов (за счет расщепления на атоме азота и β-протоне) с малыми отличиями в константах расщепления a_N и a_{β^H}. Расщепление на ядрах захваченного радикала R, как говорилось выше, не проявляется, за исключением аддуктов с атомами H и неорганическими радикалами (см. табл. 5). Для идентификации захваченных радикалов необходимо очень точное (до 0,03 э) измерение констант СТ-расщепления (для сравнения с известными в литературе). Растворитель заметно влияет на константы расщепления: в более полярных системах

ТАБЛИЦА 5

Параметры спектров ЭПР радикальных аддуктов С-фенил-*N*-трет-бутилнитрона (ФБН)

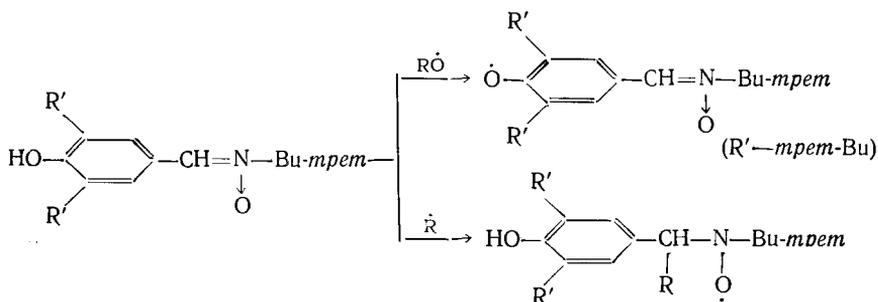
| Радикал | Растворитель | $T, ^\circ\text{C}$ | $a_N, \text{э}$ | $a_\beta^H, \text{э}$ | Расщепление на других атомах | Ссылки |
|--|----------------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|---|--------|
| $\dot{\text{H}}$ | бензол | +25 | 14,8 | 7,4 | — | 61 |
| $\dot{\text{H}}$ | спирты | -30 | 15,8 | 8,3 | — | 57, 58 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ | бензол | +25 | 14,2 | 3,45 | — | 47 |
| $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ | бензол | +25 | 13,9 | 3,2 | — | 47 |
| $\text{Ph}\dot{\text{H}}$ | бензол | +25 | 13,8 | 2,1 | — | 47, 67 |
| $\text{Ph}\dot{\text{H}}$ | спирты | +25 | 15,25 | 3,14 | — | 136 |
| $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | толуол | 120 | 13,9 | 2,3—2,45 | — | 47 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ | метанол | +20, +30 | 15,5 | 3,75 | — | 57—59 |
| $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ | этанол | +20 | 15,44 | 3,6 | — | 57—59 |
| $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ | метанол | +20, -30 | 14,5 | 2,8 | — | 57—59 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}}$ | этанол | +20 | 14,49 | 2,67 | — | 59 |
| $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HO}$ | 2-пропанол | +20 | 14,52 | 2,18 | — | 59 |
| $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ | 2-пропанол | +20 | 15,36 | 3,59 | — | 59 |
| $\text{F}\cdot$ | бензол | +25 | 12,2 | 1,18 | $a(\text{F})=45,6$ | 1 |
| $\text{Cl}\cdot$ | бензол | +25 | 12,1 | 0,75 | $6,05 (^{35}\text{Cl});$ $4,88 (^{37}\text{Cl})$ | 1 |
| $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{O}}$ | бензол | +20 | 12,8—13,03 | 1,73—1,92 | — | 47 |
| $\text{PhCO}\dot{\text{O}}$ | бензол | +20 | 12,6—12,85 | 1,29—1,48 | — | 46 |
| $\dot{\text{C}}\text{N}$ | бензол | +20 | 14,4 | 5,5 | $a_\gamma^N=1,2$ | 160 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$ | ацетонитрил | +20 | 14,9 | 3,9 | $a_\gamma^H=0,65$ | 160 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$ | бензол | +20 | 14,7 | 3,7 | $a_\gamma^H=0,6$ | 160 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CN})_2$ | $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ | +20 | 14,8 | 5,0 | $a_\gamma^H=0,68$ | 160 |
| $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CN})_2$ | бензол | +20 | 14,5 | 3,9 | $a_\gamma^H=0,65$ | 160 |

они повышаются. Для идентификации в ряде случаев необходим «встречный синтез» нитроксильных радикалов в том же растворителе. Некоторую помощь при идентификации может оказать измерение ширины линий аддуктов. Например, аддукты ФБН с радикалами $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ и $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ имеют линии шириной 0,5 и 1,2 э соответственно^{57, 58}. Такое различие связано с неразрешенной СТС от протонов радикала CH_2OH . Таким образом, в спектрах ЭПР аддуктов ФБН с уловленными радикалами содержится гораздо меньше информации о природе захваченного радикала по сравнению с нитрозосоединениями.

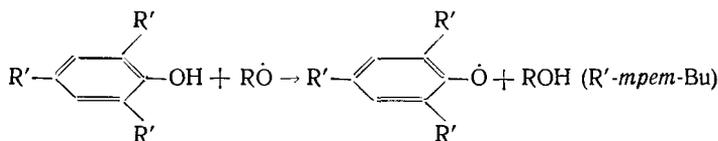
б) Бифункциональные ловушки

Среди других нитронов внимание исследователей привлекают бифункциональные ловушки. В работе⁶² описан α -(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-*N*-трет-бутилнитрон. Окси-радикалы ($\text{RO}\cdot$, $\text{AcO}\cdot$, $\text{PhCO}\cdot$ и др.) реагируют с этим нитроном путем отрыва фенольного водорода с образованием стабильных феноксильных радикалов; при этом раствор окрашивается в голубой цвет. Радикалы с неспаренным электроном на атоме углерода присоединяются к β -углероду нитрона, образуя нитроксильные радикалы, которые окрашивают раствор в желто-оранжевый цвет. Спектр ЭПР феноксильного радикала ($a_N=5,05$ э, $a_\beta^H=2,1$ э, $a_M^H=1,7$ э) сильно отличается от спектра нитроксильного радикала ($a_N=13,5$ —

15,5 э, $a_{\beta}^H = 2,3-4,2$ э). Образование в системе окси-радикалов легко установить по спектрам ЭПР и оптического поглощения⁶²:

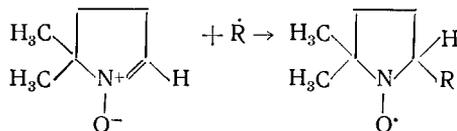


Наряду с этим нитроном в качестве бифункциональной ловушки с равным успехом можно использовать эквимольярную смесь более доступных веществ: ФБН и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола⁶³. Концентрации ФБН и фенола можно варьировать, ширина спектра ЭПР образующегося феноксильного радикала меньше, чем в случае предыдущей ловушки, и сателлиты от ¹³C феноксильного радикала не накладываются на более слабые линии нитроксильных радикалов:



в) Циклические нитроны

В работах⁶⁴⁻⁶⁸ изучалось присоединение короткоживущих радикалов к пятичленным нитронам пирролидинового типа. Наиболее интересен среди них 5,5-диметилпирролин-1-оксид (ДМПО)⁶⁴⁻⁶⁸



Все радикалы с неспаренным электроном, локализованным главным образом на углероде, образуют с ДМПО аддукты, спектр ЭПР которых представляет собой триплет дублетов, но величины расщепления на β -протонах существенно больше, чем на азоте (в отличие от ФБН). Для аддуктов с гидроксильными радикалами (за исключением CH_2OH) расщепление на β -протонах на 2—3 э больше, чем в случае алкильных радикалов, в то время как для аддуктов с ацильными, бензоильными и CF_3 радикалами оно на несколько эрстед меньше.

В спектрах ЭПР аддуктов ДМПО с окси-радикалами ($\text{RO}\cdot$, $\text{AcO}\cdot$, $\text{BzO}\cdot$ и др.) имеется добавочное расщепление от одного из γ -протонов, а расщепление на β -протонах почти в три раза меньше, чем для аддуктов с алкильными радикалами (см. табл. 6). Поэтому линии ЭПР аддуктов с радикалами $\text{RO}\cdot$ легко отличить от спектров других аддуктов.

Спиновые аддукты с ДМПО стабильны при 20°, имеют узкие линии в спектрах ЭПР, а сама ловушка обладает высокой эффективностью

ТАБЛИЦА 6

Параметры спектров ЭПР радикальных аддуктов ДМПО⁶⁴⁻⁶⁸

| Радикал | Растворитель | $a_N, \text{э}$ | $a_{\beta}^H, \text{э}$ | $a_{\gamma}^H, \text{э}$ | Ссылки |
|---------------------------|--------------|-----------------|-------------------------|--------------------------|--------|
| \dot{H} | вода | 16,7 | 22,4 | — | 66 |
| $\dot{O}H$ | вода | 15,0 | 15,0 | — | 66 |
| $\dot{C}H_3$ | бензол | 14,3 | 20,52 | — | 64 |
| $n\text{-}\dot{C}_4H_9$ | бензол | 14,24 | 20,41 | — | 64 |
| $Ph\dot{C}H_2$ | бензол | 14,16 | 20,66 | — | 64 |
| $Ph\dot{H}$ | бензол | 13,76 | 19,22 | — | 64 |
| $\dot{C}H_2OH$ | бензол | 14,66 | 20,67 | — | 64 |
| $\dot{C}H_2CHOH$ | бензол | 15,03 | 22,53 | — | 64 |
| $(\dot{C}H_3)_2\dot{C}OH$ | бензол | 14,58 | 23,91 | — | 64 |
| $\dot{C}H_3\dot{C}=O$ | бензол | 14,03 | 17,87 | — | 64 |
| $Ph\dot{C}=O$ | бензол | 13,99 | 15,57 | — | 64 |
| $NH_2\dot{C}=O$ | бензол | 15,23 | 18,56 | — | 64 |
| $\dot{C}F_3$ | бензол | 13,22 | 15,54 | 1,01 (3-F) | 64 |
| $\dot{C}H_3\dot{O}$ | бензол | 13,58 | 7,62 | 1,85 (1-H) | 64 |
| $\dot{C}_2H_5\dot{O}$ | бензол | 13,11 | 7,93 | 1,97 (1-H) | 64 |
| <i>трет</i> -Bu \dot{O} | бензол | 12,24 | 9,63 | 0,87 (2-H) | 64 |

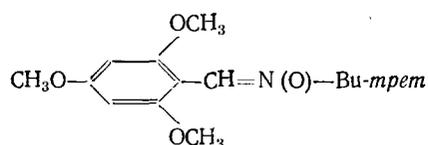
ТАБЛИЦА 7

Константы скорости акцептирования радикалов спиновыми ловушками

| Радикал | Спиновая ловушка | Матрица | $T, \text{°C}$ | $k, \text{л/моль}\cdot\text{сек}$ | Ссылки |
|-----------------------------|---|----------------|----------------|-----------------------------------|--------|
| <i>трет</i> -Bu \dot{O} | <i>трет</i> -BuNO | бензол | +25 | $1,6 \cdot 10^6$ | 68 |
| <i>трет</i> -Bu | $\dot{C}H_2=N(O)\text{—}Bu\text{—}трет$ | бензол | +25 | $3,5 \cdot 10^8$ | 68 |
| <i>трет</i> -Bu | ФБН | бензол | +25 | $5,5 \cdot 10^6$ | 68 |
| <i>трет</i> -Bu | <i>n</i> -NO ₂ ФБН | бензол | +25 | $9,0 \cdot 10^6$ | 68 |
| <i>трет</i> -Bu | <i>n</i> -Cl ФБН | бензол | +25 | $6,5 \cdot 10^6$ | 68 |
| <i>трет</i> -Bu | <i>n</i> -CH ₃ ФБН | бензол | +25 | $3,4 \cdot 10^6$ | 68 |
| <i>трет</i> -Bu | <i>n</i> -CH ₃ O ФБН | бензол | +25 | $5,5 \cdot 10^6$ | 68 |
| <i>трет</i> -Bu | ДМПО | бензол | +25 | $5,0 \cdot 10^8$ | 68 |
| $\dot{C}F_3$ | CF ₃ NO | бензол | +25 | $5,8 \cdot 10^7$ | 68 |
| <i>трет</i> -BuO $\dot{C}O$ | ТНБ | бензол | +40 | $1,1 \cdot 10^6$ | 95 |
| Ph \dot{H} | ФБН | бензол + спирт | +20 | $1,2 \cdot 10^7$ | 135 |
| PhCO \dot{O} | ФБН | бензол + спирт | +20 | $4,0 \cdot 10^7$ | 135 |
| $\dot{C}H_3\dot{O}$ | ФБН | метанол | +20 | $1,2 \cdot 10^8$ | 58 |
| $\dot{C}H_3\dot{O}$ | ТНБ | метанол | —45 | $1,3 \cdot 10^8$ | 157 |
| $\dot{C}_2H_5\dot{O}$ | ФБН | этанол | +20 | $2,0 \cdot 10^8$ | 139 |

улавливания радикалов (см. табл. 7) и ее удобно применять для акцептирования окси-радикалов.

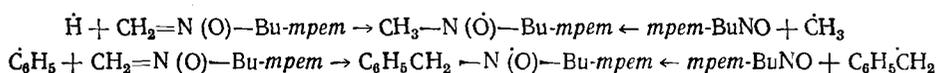
Для улавливания окси-радикалов предложены N-2,3,5,6-тетраметилфенилнитрон и метил-N-2,3,5,6-тетраметилфенилнитрон⁴¹, а также 2,4,6-триметокси-ФБН¹⁵⁶



Аддукты этих нитронов с окси-радикалами стабильны и имеют параметры спектров ЭПР, сильно отличающиеся от параметров спектров других радикалов.

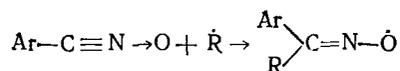
г) *трет*-Бутилметиленинитрон

В работах ^{33, 69} в качестве спиновой ловушки предложен *трет*-бутилметиленинитрон (МН) $\text{CH}_2=\text{N}(\text{O})-\text{Bu-}t\text{рет}$; применение его в радиационной химии описано в работах ^{40, 70}; МН синтезируется при реакции ТНБ с диазометаном ^{71, 72}. Этот нитрон хорошо растворим в воде, спиртах и во многих органических растворителях. Он не фотолизуется светом с длиной волны больше 300 нм, однако более коротковолновый свет приводит к образованию радикала *трет*-Bu- $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}(\text{O})-\text{Bu-}t\text{рет}$ ($a_N=13,1$ э, $a_{\beta^H}=7,0$ э). Расщепление на β -протонах в спектрах радикальных аддуктов МН сильно зависит от характера захваченного радикала, наблюдается также расщепление на ядрах присоединившегося радикала $\dot{\text{R}}$. Спектры ЭПР аддукта МН с радикалом $\dot{\text{R}}$ имеют те же параметры, что и спектры аддуктов ТНБ с радикалами $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (где R — атом H или какой-либо радикал)



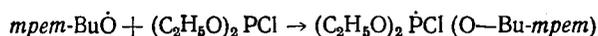
4. Другие спиновые ловушки

Кроме нитрозосоединений и нитронов в качестве спиновых ловушек использовались органические соединения других классов (см. табл. 1). N-окиси ароматических нитрилов акцептируют нестабильные радикалы, образуя достаточно устойчивые иминоксильные радикалы ⁷³, причем информации о строении захваченного радикала получается не меньше, чем при использовании нитрозосоединений:



Например, в спектрах аддуктов с радикалами $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{O}$ видно расщепление на группе R ⁷³. Недостаток этих ловушек заключается в том, что геометрические изомеры одного и того же иминоксила имеют различные спектры ЭПР, что осложняет анализ.

В работе ⁸⁰ наблюдали образование аддуктов некоторых фосфорорганических соединений с радикалами *трет*-Bu $\dot{\text{O}}$. Образование радикалов такого типа может представлять интерес для фосфорорганической химии:



В качестве спиновых ловушек могут быть использованы замещенные ацетилены ⁸¹ (например, $\text{CF}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$). При акцептировании образуются 1,2-дизамещенные или тризамещенные вини-

ловые радикалы, причем время жизни некоторых радикалов при 20° С превышает час.

Способностью акцептировать нестабильные радикалы с образованием стабильных радикальных аддуктов обладают также перфторкетоны $(CF_3)_2CF-C-CF(CF_3)_2$ ⁸² и ди-*трет*-бутилселенокетон¹⁵¹.



5. Спиновые ловушки в водных растворах

Плохая растворимость часто ограничивает применение спиновых ловушек в водных растворах. Например, в воде растворяется меньше 0,1 М ДМПО, ФБН и ТНБ⁶⁶. Исключением является МН, хорошо растворяющийся в воде (см. стр. 1375).

Для исследования радикалов, возникающих в водных растворах, использовали малеат- и фумарат-анионы⁷⁴, а также амиды и имиды малеиновой кислоты⁷⁵. Эти ловушки, в частности, можно применять для улавливания радикалов $\dot{O}H$ и атомов Н.

С помощью нитрометана в аци-форме $CH_2=NO_2^-$ в щелочной среде идентифицировано⁷⁶⁻⁷⁹ большое количество неорганических и ароматических радикалов, возникающих при радиолизе водных растворов, а также при реакциях радикалов $\dot{O}H$ и ион-радикалов $SO_4^{\cdot-}$ (генерированных, например, при фотолизе H_2O_2 и персульфата) с неорганическими анионами и ароматическими соединениями⁸³⁻⁸⁶. С анионом нитрометана протекают два типа реакций: присоединение неорганического радикала \dot{X} по связи $C=N$ с образованием аддукта $X\dot{C}H_2\dot{N}O_2^-$ и перенос электрона от $CH_2=NO_2^-$ к неорганическому аниону с образованием $\dot{C}H_2NO_2$, который также присоединяется к аниону нитрометана. Константы СТ-расщепления на атоме азота и метиленовых протонах в радикале $X\dot{C}H_2\dot{N}O_2^-$ сильно зависят от природы уловленного радикала; иногда в спектре наблюдается расщепление от акцептированного радикала ($X=C\dot{N}$, $H\dot{P}O_2^-$).

Радикальные аддукты с анионом нитрометана имеют короткие времена жизни (меньше секунды) и для их регистрации необходима непрерывная генерация радикалов в резонаторе (под пучком электронов или с помощью струевой техники). Прямое наблюдение большинства неорганических радикалов в водном растворе под пучком электронов (без спиновых ловушек) невозможно⁸⁶, так как сами радикалы имеют на несколько порядков более короткие времена жизни.

6. Стабильность радикальных аддуктов и их вторичные реакции

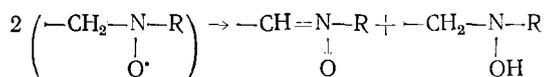
Стабильность нитроксильных радикалов определяется возможностью таутомерных превращений^{7, 8}, типом заместителя у атома азота, температурой и растворителем. Некоторые нитроксильные радикалы способны реагировать друг с другом с образованием диамагнитных соединений⁸⁷⁻⁸⁹. При изучении реакций диалкил- и диарилнитроксидов показано, что константы скорости гибели этих радикалов зависят от природы растворителя⁸⁷. В изопентане, например, константа скорости гибели нитроксильных радикалов в 40 раз больше, чем в воде. Хорошо известно образование водородных связей и комплексов нитроксильных радикалов с полярным растворителем⁸. Сольватация радикального центра, а также других групп (например ОН-групп) изменяет реакционную способность радикала. Так, например, аддукты ТНБ и ФБН с радикалами RO заметно менее стабильны, чем аддукты с радикалами $R\dot{C}HON$ ^{12, 57, 58}. Повышенная стабильность аддуктов $R\dot{C}HON$ объяснялась образованием водород-

ной связи с растворителем, а также внутримолекулярной водородной связи^{12, 53, 70}.

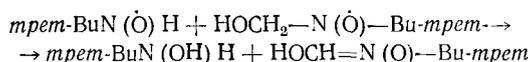
Аддукты ФБН значительно более стабильны, чем аддукты ТНБ с аналогичными радикалами, что связано со стабилизирующим влиянием фенильной группы. Например, аддукты ТНБ с алкильными радикалами можно наблюдать в жидкой фазе либо при низкой температуре, либо в условиях непрерывной генерации радикалов^{18, 27, 32, 33, 90}, в то время как аналогичные аддукты с ФБН наблюдаются в стационарных условиях при 20°С (в том числе и аддукт с атомами Н)^{57, 58, 91, 92}.

Чтобы не допустить ошибки в интерпретации механизмов образования радикалов, необходимо учитывать возможность быстрых вторичных реакций спиновых аддуктов друг с другом и со спиновой ловушкой. Например, аддукт ТНБ с радикалом $\dot{C}Cl_3$ в результате вторичных реакций трансформируется в аддукт ТНБ с радикалом $ClCO$ ³⁸. Отсутствие аддукта ТНБ с радикалом CH_2OH в γ -облученном метаноле объясняли³⁵ тем, что $\dot{C}H_2OH$ является вторичным радикалом и появляется при реакции CH_3O с метанолом. Применение другой ловушки — ФБН показало, что оба радикала при радиоллизе являются первичными^{57, 58, 92}.

Нитроксильные радикалы с подвижным β -атомом водорода диспропорционируют с образованием гидроксиламина и нитрона^{87, 88, 93}:

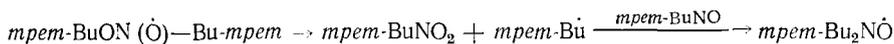


По такому же механизму протекает реакция между аддуктами ТНБ с атомами Н и радикалами $\dot{C}H_2OH$ ¹²:



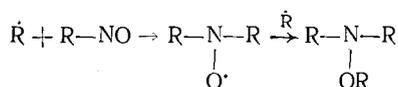
Оба радикальных аддукта наблюдаются с помощью спектров ЭПР только под пучком электронов и быстро исчезают после выключения пучка, хотя сам по себе аддукт ТНБ с радикалом $\dot{C}H_2OH$ стабилен при 20°С^{12, 94}.

Аддукт ТНБ с радикалами *трет*-Bu \dot{O} распадается (константа скорости распада в бензоле⁹⁵ при 40° равна $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$) с образованием радикалов *трет*-Bu, которые присоединяются к молекуле ТНБ, образуя стабильный радикал *трет*-Bu₂NO⁹⁵:



Аналогичным образом распадаются аддукты *трет*-Bu \dot{O} радикалов с нитрозодуролом⁴⁰, и, вероятно, с другими ловушками.

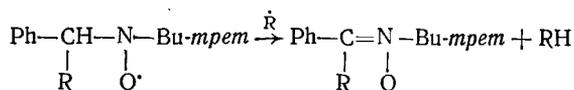
Нитроксильные радикалы, возникающие при акцептировании нестабильных радикалов нитронами и нитрозосоединениями, могут акцептировать еще один радикал с образованием диамагнитного соединения:



Константы скорости реакций нитроксильных радикалов с сольватированными электронами, атомами Н, радикалами OH, $\dot{C}H_3$ достигают 10⁹—

10^{10} л/моль·сек^{8, 96, 158}, а с радикалами $\dot{R}C\dot{H}ON$ — 10^8 л/моль·сек. Это свойство нитроксильных радикалов послужило основой для их использования в качестве счетчиков радикалов^{8, 97}, что необходимо учитывать при определении количества нестабильных радикалов, захваченных спиновой ловушкой, поскольку одна молекула спиновой ловушки может захватить два радикала. В случае нитронов первый радикал присоединяется к атому углерода нитронной группы, а второй радикал — к атому кислорода⁹⁸.

Кроме того, в работах^{1, 99, 100} отмечается, что в результате акцептирования нитронами нестабильных радикалов атом водорода в радикальном аддукте становится легко подвижным и его могут отрывать некоторые радикалы, причем образующийся в этом случае нитрон также может акцептировать радикалы:



Например, при изучении радикальных аддуктов ФБН с атомами хлора и фтора в спектрах ЭПР наблюдали два типа нитроксильных радикалов^{1, 101}: $\text{Ph}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{N}(\text{O})-\text{Bu-трет}$ и $\text{Ph}-\text{CCl}_2-\text{N}(\text{O})-\text{Bu-трет}$.

III. ПРИМЕНЕНИЕ СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

1. Механизмы органических реакций

а) Окисление органических соединений

В большом числе работ с помощью спиновых ловушек исследовано образование радикалов при взаимодействии различных окислителей с органическими соединениями многих классов.

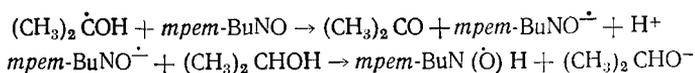
Нитрозобензол и ТНБ использовали для изучения механизма окисления ароматических соединений перекисью никеля, диспергированной в бензоле^{19, 102}. Ароматические углеводороды AgCHR_2 или Ag_2CHR с подвижными метиленовыми атомами водорода окисляются с образованием радикалов бензильного типа, если заместителями R являются фенил, циано-, ацил-, ацилокси-, алкокси- или аллильная группа. Исследованы также радикалы, образующиеся при окислении перекисью никеля ароматических аминов и фенолов¹⁹, дифенилацетонитрила, карбазола, ацетонил-ацетона, ацетамида¹⁰².

Тетраацетат свинца и ионы Ce^{4+} окисляют 1,3-дикарбонильные соединения, например ацетилацетон, причем предполагается, что первой стадией процесса является перенос электрона от кетона к катиону-окислителю. В присутствии ТНБ наблюдались^{18, 32} аддукты с радикалами типа $\text{R}-\text{CO}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{R}$. При возбуждении УФ-светом $\text{Pb}(\text{AcO})_4$ и ионы трехвалентного таллия вызывают окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот. При использовании ТНБ и 2-метил-2-нитрозобутанона-3 в CH_2Cl_2 при низкой температуре (-40°C) регистрировались аддукты с первичными алкильными радикалами^{18, 31}, а УФ-облучение при 20°C приводило к образованию аддуктов с вторичными радикалами $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$.

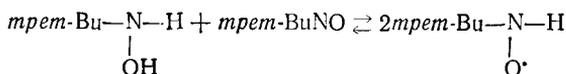
Наибольшее внимание уделено механизму окисления спиртов. С помощью спиновых ловушек установлено, что механизм действия различ-

ных окислителей неодинаков. Уранилнитрат, радикалы *трет*-BuO \dot{O} , OH и бензофенон в триплетном состоянии отщепляют α -атом водорода от молекулы спирта и в спектрах ЭПР наблюдаются линии аддуктов гидроксильных радикалов с ТНБ, ФБН, ДМПО^{1, 2, 33, 55, 59, 103}.

При фотохимическом окислении изопропанола и бензгидрола бензофеноном в триплетном состоянии наряду с аддуктом ТНБ с радикалом (CH₃)₂CO \dot{O} H в условиях непрерывной генерации радикалов наблюдался и аддукт с атомом Н^{30, 33}. Появление аддукта с Н было объяснено^{1, 30, 33} переносом электрона от радикала (CH₃)₂CO \dot{O} H к молекуле ТНБ с последующей протонизацией анион-радикала *трет*-BuNO \dot{O}^- :



Следует, однако, отметить, что аддукты ТНБ с атомами Н могут образоваться не только путем переноса электрона, но и в результате вторичных реакций: 1) реакции диспропорционирования аддуктов ТНБ с радикалами (CH₃)₂CO \dot{O} H с образованием гидроксиламинового производного R—N(OH)—Bu-*трет*; 2) реакции *трет*-бутилгидроксилamina с молекулой ТНБ с образованием аддукта с атомом Н. Эти обратимые реакции наблюдались в работах^{28, 29}

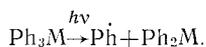


Отрыв α -водорода от молекулы спирта предполагался ранее и в случае использования в качестве окислителей ионов металлов переменной валентности¹⁰⁴ и персульфат-ионов¹⁰⁵, хотя такие сильные окислители могут образовать из спиртов алкоксильные радикалы. Методом ЭПР даже с применением проточной техники не удавалось зафиксировать радикалы RO \dot{O} при термическом и фотохимическом окислении спиртов¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Вследствие высокой реакционной способности радикалы RO \dot{O} реагировали со спиртом, образуя радикалы RCO \dot{O} H, которые и наблюдались методом ЭПР. Только применение спиновых ловушек позволило показать, что окисление спиртов (метанол, этанол, пропанола, бутанола, 2-фенилэтанол, циклогексанол) такими окислителями, как тетраацетат свинца, нитрат серебра, персульфат калия приводит к образованию алкоксильных радикалов^{18, 55, 59}.

В ряде работ изучены реакции радикалов OH \dot{O} и *трет*-BuO \dot{O} . Радикалы *трет*-BuO \dot{O} генерировали фотолизом алкилнитритов, а также при термическом разложении *трет*-бутилпероксалатов и *трет*-бутилгидроперекиси. Окисление альдегидов исследовалось с помощью ТНБ, нитрозобензола и N-окисей ароматических нитрилов^{34, 39, 73}. В отсутствие альдегидов образуются аддукты радикалов *трет*-BuO \dot{O} , а в присутствии альдегидов спиновой ловушкой захватываются ацильные радикалы R—CO \dot{O} . Кроме того, ТНБ использовали для изучения реакций радикалов *трет*-BuO \dot{O} с сульфидами, SCl₂, сложными эфирами уксусной и малоновой кислот, толуолом, этилбензолом, изопропилбензолом. Во всех случаях наблюдали отрыв наиболее подвижного атома водорода^{16, 33, 34}. С помощью ТНБ исследовали реакции радикалов OH \dot{O} с кетонами³¹, а также с сульфоксидами и сульфонами³². Радикалы OH \dot{O} генерировали фотолизом растворов H₂O₂. В случае кетонов наблюдали, главным образом, аддукты ТНБ с радикалами,

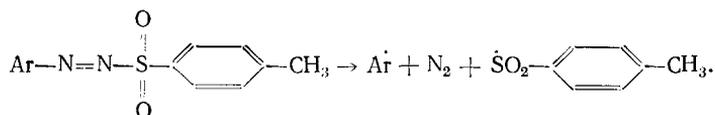
свинца и бензоата ртути наблюдались аддукты с короткоживущими радикалами $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ и $\text{PhCOO}\cdot$, однако такие же аддукты могут возникнуть и в результате присоединения к ФБН ацетат- и бензоат-ионов (см. стр. 1370).

При фотолизе металлоорганических соединений типа Ph_3M ($\text{M}=\text{N}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) в присутствии ФБН наблюдались аддукты с фенильными радикалами, но отсутствовали аддукты радикалов, содержащих атом металла $\text{Ph}_2\dot{\text{M}}^{100}$, которые должны появляться если распад протекает по схеме:



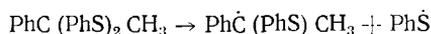
Аддукты с радикалами ацильного типа $\text{RO}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ наблюдались при фотолизе $\text{R}-\text{Hg}-\text{C}(\text{O})\text{OR}$ в присутствии БНБ¹¹¹. При фотолизе разбавленных растворов H_2O_2 в присутствии ФБН и ДМПО наблюдались аддукты с радикалами $\text{OH}\cdot$ ⁶⁷, а в концентрированных растворах H_2O_2 обнаружены аддукты радикалов $\text{HO}_2\cdot$. Не исключено, что последние появляются в результате химического взаимодействия H_2O_2 с ловушкой.

Радикальные продукты фотохимического и термического разложения арилазо-*para*-толуолсульфонов изучались с помощью ТНБ и ФБН⁵⁰. Предполагается, что разложение этих соединений происходит по схеме:



С помощью ФБН был идентифицирован⁵⁰ аддукт с арильными радикалами, но не наблюдались аддукты с радикалами $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\dot{\text{S}}\text{O}_2$. В присутствии ТНБ в спектрах ЭПР наблюдали триплет, который авторы приписали аддукту ТНБ с радикалами $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\dot{\text{S}}\text{O}_2$.

Изучение термической и фотохимической перегруппировки дифенилмеркаптола ацетофенона с помощью ТНБ показало, что процесс протекает через радикальную стадию:



Наблюдались аддукты ТНБ с обоими радикалами. В присутствии O_2 были обнаружены также аддукты с радикалами $\text{PhC}(\dot{\text{O}})-(\text{PhS})\text{CH}_3$ и $\text{PhC}(\text{PhS})_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ¹¹².

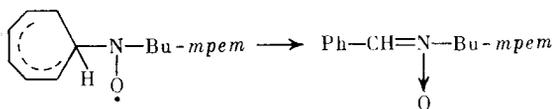
Фотолиз ТНБ в присутствии диэтил- α -галогенфосфонатов приводит к образованию фосфорсодержащих нитроксильных радикалов¹¹³ типа *трет*-Bu-N-CH-P(OC₂H₅)₂.

Для получения фосфорсодержащих нитроксильных радикалов может быть использовано нитрозосоединение $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{P}(\text{OEt})_2$, синтез которого описан в работе¹¹⁴.

$$\begin{array}{c} \text{O} \cdot \quad \text{R} \quad \text{O} \\ | \quad | \quad || \\ \text{NO} \quad \text{O} \end{array}$$

в) другие типы органических реакций

С помощью ТНБ было впервые показано, что при восстановлении борфторида тропилия цинком образуется тропилиевый радикал, спектр ЭПР аддукта которого с ТНБ представляет собой триплет дублетов ($a_N=14,5 \text{ э}$, $a_{\text{H}}=2,2 \text{ э}$)²⁸. Этот нитроксильный радикал окисляется в дальнейшем в ФБН:

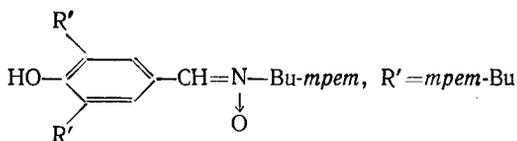


Темновую реакцию тетранитрометана с нуклеофильными агентами (N_3^- , NO_2^- , OH^- , F^- , Cl^- , I^- , tert-BuO^- и др.) исследовали с помощью ФБН^{48, 115, 116}. По мнению авторов, происходит перенос электрона от нуклеофила к тетранитрометану. Аддукта с радикалом NO_2 не наблюдали, вместо него образуется продукт окисления ФБН — бензоил-*tert*-бутилнитроксил.

Аддукты ФБН с радикалами из нуклеофилов (tert-BuO^- , $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$) наблюдали при взаимодействии FCIO_3 с нуклеофильными агентами¹¹⁶. В отсутствие нуклеофилов акцептировался атом фтора. Образование нитроксильных радикалов наблюдали и в растворах ТНБ, содержащих ароматические соединения и нуклеофильные агенты (OH^- , CH_3O^-)^{48, 117, 118}. Однако выводы авторов^{48, 115, 118} не однозначны, так как нитрозосоединения и нитроны могут реагировать с нуклеофилами в отсутствие окислителей, образуя нитроксильные радикалы^{20, 119, 120} (см. стр. 1370). Отмечалось, например, образование ион-радикала tert-BuNO в растворах ТНБ в присутствии tert-BuOK ¹²⁰.

В продуктах распада NF_3O в бензоле в присутствии ФБН наблюдались аддукты ФБН с атомами фтора¹. Так как NF_3O применяется в препаративной химии как фторирующий агент, то фторирование, возможно, происходит с участием атомов фтора. При термическом разложении tert-BuOCl в бензоле в присутствии ФБН обнаружены аддукты с атомами хлора¹⁰¹.

Реакцию *N*-хлорсукцинимида с *para*-толуолсульфокислотой исследовали в работах^{69, 121, 122}. В присутствии бифункциональной ловушки

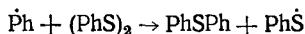


наблюдали феноксильный радикал, а с ФБН регистрировали радикал $\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{O}) \text{---} \text{Bu-} \textit{tert}$, возникающий, по мнению авторов¹²¹, в результате окисления ФБН атомами хлора или сукцинимильным радикалом. Аддукты ФБН с сукцинимильным радикалом и атомами хлора, однако, не были обнаружены. При использовании в качестве спиновых ловушек *tert*-бутилметиленинитрона и ТНБ наблюдали спектры ЭПР аддукта сукцинимильного радикала^{69, 121, 122}. Аддукт сукцинимильного радикала с ТНБ и МН появлялся также при фотолизе *N*-хлор- и *N*-бромсукцинимида в бензоле, но в полярных растворителях этот аддукт не образуется⁶⁹.

Возможность радикальной перегруппировки $\text{XCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_3$ в $\text{XCH}_2\text{CHCl}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \textit{tert-BuO}$, CCl_3) исследовали в работе¹²³. В присутствии 2-метил-2-нитрозобутанола-3 наблюдался аддукт с радикалом $\text{XCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_3$, а в присутствии ТНБ — аддукт с радикалом $\text{XCH}_2\text{CHCl}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$. Оба радикальных аддукта не наблюдались с одной и той же спиновой ловушкой, поэтому, в системе, вероятно, протекают вторичные реакции радикальных аддуктов.

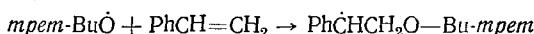
Радикальное арилирование дисульфидов изучали в присутствии ТНБ. Фенильные радикалы атакуют дисульфид по атому серы, и в спектрах

ЭПР наблюдаются линии аддуктов радикалов PhṠ (триплет с $a_N = 16,3$ э)¹⁵⁹.



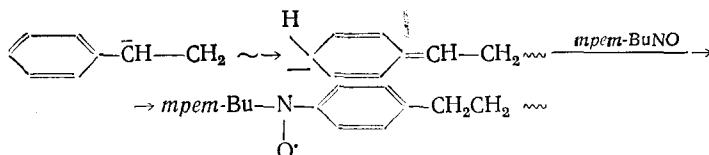
Для изучения процессов полимеризации спиновые ловушки использовались в работах^{20, 124-126}. Варьирование концентрации спиновой ловушки позволяет наблюдать аддукты с радикалами различной степени полимеризации. При большой концентрации спиновой ловушки (0,1 M и выше) захватываются главным образом радикалы из инициатора, при низких концентрациях (0,001 M) захватываются полимерные радикалы. Для иницирования полимеризации эфиров неперелых фосфоновых кислот использовали радикалы, возникающие при фотолизе ТНБ¹²⁴.

В работе¹²⁵ МН и ТНБ применяли для изучения полимеризации стирола, инициированной радикалами *трет*-BuȮ:



При концентрации ТНБ, равной 0,05 M, наблюдали аддукт с радикалом PḣCHCH₂O-Bu-трет ($a_N = 14,3$ э, $a_{\beta}^H = 2,3$ э)¹²⁵. При низких концентрациях ТНБ (0,001 M) наблюдали аддукты с более длинными радикалами Ph-̇CHCH₂(PhCHCH₂)_nO-Bu-трет ($a_N = 14,5$ э, $a_{\beta}^H = 3,3$ э).

Спиновые ловушки ТНБ и ФБН обрывают анионную полимеризацию стирола, метилметакрилата, винилпиридинов и др. с образованием стабильных полимерных нитроксильных радикалов путем присоединения аниона к нитрозосоединению или нитрону²⁰:



Этот процесс является простейшим путем получения «спин-меченых» полимеров²⁰. Спиновые ловушки позволяют синтезировать нитроксильные радикалы, получение которых обычным химическим путем вызывает большие экспериментальные трудности. Применение нитронов для синтеза нитроксильных радикалов впервые описано в работах^{5, 6}.

Электрохимическое окисление нитрометанов $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)^-$ исследовали с помощью ФБН^{115, 116}. В случае $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ наблюдали аддукт, спектр которого имел расщепление $a_N = 14,1$ э и $a_{\beta}^H = 4,2$ э. Авторы приписали этот спектр аддукту ФБН с радикалом $\dot{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$. Такого же типа нитроксильные радикалы образуются и при фотолизе анионов нитросоединений^{115, 116}. В процессе электрохимического восстановления катиона фенил диазония в присутствии ФБН образуется аддукт с фенильным радикалом¹²⁷. Необходимо отметить, что нитроны и нитрозосоединения являются хорошими акцепторами электронов^{20, 53, 92, 128, 158} и могут окислять анионы с образованием соответствующих радикалов.

2. Обнаружение радикалов, образующихся в газовой фазе

Спиновые ловушки можно использовать для идентификации радикалов, образующихся в газовой фазе^{51, 61, 129-131}. С этой целью применялись как ловушки, находящиеся в твердом состоянии, так и их пары. В поток

газов, выходящих из электрического разряда, помещали твердую спиновую ловушку (ФБН, ТНБ или нитрозобензол), которую после выключения разряда переносили (в отсутствие кислорода) в подходящий растворитель и наблюдали спектры ЭПР нитроксильных радикалов. Нитроксильные радикалы обладают повышенной летучестью, и их можно выморозить в ловушке, охлаждаемой жидким азотом^{61, 129, 130}.

При действии газового разряда на пары воды D_2O , H_2 , D_2 , CH_4 и NH_3 были обнаружены аддукты ФБН, с атомами H, D, радикалами $\dot{O}H$, $\dot{O}D$, $\dot{C}H_3$ ⁶¹. В аммиаке были обнаружены только аддукты с атомами H и не наблюдалось аддуктов с радикалами $\dot{N}H_2$. При разряде в толуоле зарегистрированы аддукты с радикалами фенильного и бензильного типа⁶⁰. Исследовали также пиролиз кремнийорганических соединений в присутствии ФБН¹³⁰. При фотолизе *трет*- $BiOCi$ в газовой фазе¹²⁹, как и при термическом разложении этого вещества в бензоле¹⁰¹, обнаружены аддукты ФБН с атомами хлора, а кроме того радикал $PhCCl_2-N(\dot{O})-Bi$ *трет*. В работе¹³¹ исследовался газофазный фотолиз алкилиодидов, кетонов и альдегидов. В присутствии твердого ФБН зафиксированы аддукты с алкильными радикалами, а в присутствии ТНБ в паровой фазе в случае альдегидов и кетонов наблюдали аддукты с ацильными радикалами. В работе¹³² с помощью ФБН изучали радикалы, возникающие в дыме сигарет.

Метод спиновых ловушек имеет ряд преимуществ по сравнению с прямым методом ЭПР в газовой фазе¹³³. В частности, с помощью спиновых ловушек наблюдали не только аддукты с одно- и двух-атомными радикалами (обычный диапазон применения ЭПР в газовой фазе), но и с такими радикалами, как $\dot{C}H_3$, \dot{C}_2H_5 , *трет*- BiO , Ph , $Ph\dot{C}H_2$, $R-\dot{C}=O$.

3. Применение спиновых ловушек в химической кинетике

Высокая стабильность радикальных аддуктов позволяет использовать спиновые ловушки для кинетических исследований. Непосредственно наблюдать реакцию спиновой ловушки с радикалом пока не удастся ввиду большой скорости этого процесса, поэтому для нахождения констант скорости этих реакций используется метод стационарных концентраций.

Константы скорости акцептирования радикалов $PhCO\dot{O}$ некоторыми производными ФБН¹³⁴ были определены с помощью конкурирующего акцептора гальвиноксила. Для ФБН константа скорости равна $4,0 \cdot 10^5$ л/моль·сек. Тем же методом были получены константа скорости разложения ди-*трет*-бутилпероксалата на радикалы *трет*- $Bi\dot{O}$ ($k=6,8 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ при 35°С) и энергия активации, равная 30 ккал/моль. Эти величины согласуются с результатами, полученными другими методами.

Абсолютные величины константы скорости акцептирования радикалов *трет*- $Bi\dot{O}$ различными спиновыми ловушками получены с учетом известных значений констант скорости отрыва водорода радикалами *трет*- $Bi\dot{O}$ от циклогексана и толуола⁶⁸. При этом одновременно регистрировались спектры ЭПР аддуктов радикалов *трет*- $Bi\dot{O}$ и алкильных радикалов, возникающих при конкурентной реакции *трет*- $Bi\dot{O}$ с углеводородом. Так как спектры ЭПР для различных радикальных аддуктов ФБН сильно перекрываются, то в качестве спиновой ловушки использовали ДМПО (см. стр. 1373), так как аддукты этой ловушки с радикалами RO сильно отличаются по параметрам спектров ЭПР от аддуктов с алкиль-

ТАБЛИЦА 8

Константы скорости реакций, определенные с помощью спиновых ловушек

| Реакция | Константа скорости | Условия проведения реакции | Ссылки |
|---|--|----------------------------|--------|
| $\text{PhCO}\dot{\text{O}} \rightarrow \text{Ph} + \text{CO}_2$ | $5 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ | 20° С, бензол | 135 |
| $\text{Ph} + \text{C}_6\text{H}_6$ | $7,8 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ | 20° С, бензол | 135 |
| $\text{Ph} + \text{CH}_3\text{OH}$ | $1,4 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ | 20° С, спирт | 136 |
| $\text{Ph} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $2,3 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ | 20° С, спирт | 136 |
| $\text{Ph} + \text{пропанол-2}$ | $4,1 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ | 20° С, спирт | 136 |
| $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O} \rightarrow \dot{\text{R}} + \text{CO}$ | | | |
| R=CH ₃ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ | $\sim 1 \text{ сек}^{-1}$ | 40° С, бензол | 39 |
| R= <i>изо</i> -C ₃ H ₇ | $3,9 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ | 40° С, бензол | 39 |
| R= <i>трет</i> -Bu | $5,2 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ | 40° С, бензол | 39 |
| R=PhCH ₂ | $7 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ | 40° С, бензол | 39 |

ными радикалами. Константа скорости акцептирования *трет*-BuO молекулами ДМПО оказалась равной $5 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{68}$. Константы скорости реакций радикалов *трет*-BuO с различными спиновыми ловушками (см. табл. 7) определяли с помощью конкуренции за радикал *трет*-BuO двух ловушек (одна из них ДМПО).

В работе⁵⁹ оценены константы скорости акцептирования *трет*-нитрозобутаном радикалов *трет*-BuO—C=O и константа скорости распада аддукта ТНБ с радикалом *трет*-BuO ($k_1 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$). Отношение констант скоростей реакций радикалов *трет*-BuO с этилбензолом и толуолом³³, определенное с помощью ТНБ, равно $8,6 \pm 1,0$.

В работах^{135, 136} измерены константы скорости акцептирования молекулами ФБН радикалов Ph и PhCOO, равные $1,2 \cdot 10^7$ и $4,0 \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ соответственно (20° С). Ранее для этих констант были получены¹³⁴ заниженные значения порядка 10^5 — $10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$, так как для расчетов использовали приближенную величину константы скорости декарбокислирования радикалов PhCOO, равную 10^3 — 10^4 сек^{-1} . В работе¹³⁵ с использованием ФБН для этой константы получили значение $5,0 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$.

С помощью ФБН были определены константы скорости прилипания фенильных радикалов к бензолу с образованием фенилциклогексанильных радикалов¹³⁵, а также константы скорости отрыва фенильным радикалом атомов Н от молекул спиртов¹³⁶ (см. табл. 8). Методом спиновых ловушек получены константы скорости фрагментации ацильных радикалов в бензоле³⁹.

При исследовании радиолиза спиртов получены константы скорости акцептирования радикалов CH₃O и C₂H₅O молекулами ФБН при 20° С: $k(\text{CH}_3\dot{\text{O}} + \text{ФБН}) = 1,2 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $k(\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}} + \text{ФБН}) = 2,0 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{58, 139}$. Для расчетов использованы абсолютные константы скорости реакции радикалов RO со спиртами, определенные методом импульсного радиолиза^{137, 138}: $k(\text{CH}_3\dot{\text{O}} + \text{CH}_3\text{OH}) = 2,62 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ и $k(\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$. Константа скорости акцептирования CH₃O молекулами ТНБ оказалась равной $1,3 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ при -45°C в метаноле (метод конкурирующего акцептора ТМПД — N, N, N', N'-тетраметилпарафенилендиамин)¹⁵⁷.

Таким образом, метод спиновых ловушек позволяет получить богатую информацию о реакционной способности радикалов.

4. Использование метода спиновых ловушек в радиационной химии

Существовавшие ранее способы исследования радикалов в радиационно-химических процессах имеют серьезные недостатки. Уже отмечались трудности анализа спектров ЭПР радикалов в твердой фазе. Спектры ЭПР в жидкой фазе под пучком электронов часто имеют малое отношение сигнал/шум, и наиболее короткоживущие радикалы не регистрируются⁸⁶. Радикалы типа $\text{RO}\cdot$ и $\text{OH}\cdot$ не наблюдаются в жидкой фазе из-за коротких времен релаксации.

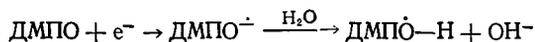
Возможность использования для исследования радикалов, образующихся при радиоллизе в твердой фазе метода спиновых ловушек, впервые показана в работе³⁷. Предварительно облученные γ -лучами твердые вещества растворяли в слабощелочном растворе ТНБ. Было обнаружено, что в ацетате натрия и глицине стабилизируются радикалы CH_2COO^- , а в аланинах, малонате калия, янтарной и глутаминовой кислотках стабилизируются радикалы типа $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$. При растворении твердого вещества возникали аддукты этих радикалов с ТНБ. В γ -облученном Na_2HPO_3 после растворения наблюдался аддукт ТНБ с радикалами $\text{PO}_3^=$, а в γ -облученном NaH_2PO_2 —аддукт с радикалом $\text{RON}(\text{O})$ ^{140, 141}.

Наиболее часто спиновые ловушки применялись в жидкой фазе. В CCl_4 , облученном в присутствии ФБН, зарегистрированы аддукты с радикалами $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ и атомом хлора¹, что согласуется с присутствием в продуктах радиоллиза C_2Cl_6 и Cl_2 .

Для идентификации радикалов, возникающих в водных растворах органических соединений при γ -облучении, был использован ТНБ^{94, 66, 142}. В 0,5 М водном растворе метанола в присутствии ТНБ после γ -облучения при 20°С наблюдались аддукты радикалов $\text{CH}_2\text{OH}\cdot$ ($a_N = 15,5$ э, $a_H^H = 6,1$ э), стабильные при 20°⁹⁴. В дипептидах и нуклеиновых основаниях, γ -облученных в водных растворах при 20°С, получены хорошо разрешенные спектры ЭПР аддуктов ТНБ с радикалами типа $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{N}^=$ ^{94, 142}.

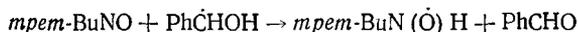
С помощью ТНБ исследованы³⁶ γ -облученные при низких температурах (—73, —102°С) в жидкой фазе тиолы RSH ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, \text{изо-Pr}, n\text{-Bu}$). Были идентифицированы аддукты ТНБ с тиольными радикалами, имеющими хорошо разрешенные спектры ЭПР, что выгодно отличает их от спектров ЭПР этих радикалов в твердой фазе, где СТС не разрешены и идентификация не однозначна¹⁵⁵. Например, спектры аддуктов с радикалом $\text{CH}_3\text{S}\cdot$ являются триплетом квартетов ($a_N = 18,9$ э, $a_H^H = 1,2$).

В⁶⁶ с помощью ДМПО, ТНБ и ФБН исследовали при 20°С воду под пучком электронов. Обнаружены аддукты этих спиновых ловушек с радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$ и атомами Н (параметры спектров приведены в табл. 2, 5, 6). В случае ДМПО и ТНБ атомы Н и сольватированные электроны приводят к одному и тому же аддукту, так как образующийся при акцептировании электронов анион-радикал протонируется в воде:



Радиоллиз бензилового спирта под пучком электронов изучали в присутствии ТНБ¹⁴³. Было установлено образование бензильных радикалов $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и радикалов $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HON}$. Добавки акцепторов электронов показали, что бензильные радикалы образуются при реакции электронов со спиртом, а наблюдаемый аддукт *трет*- $\text{BuN}(\dot{\text{O}})-\text{H}$ возникает, по мнению

авторов, в результате переноса электрона от радикалов $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOH}$:



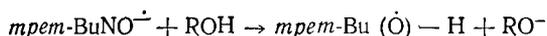
Не было обнаружено аддуктов с радикалами $\text{PhCH}_2\dot{\text{O}}$. По-видимому, использованная концентрация ТНБ (0,01 М) слишком мала для эффективной конкуренции ТНБ за радикал $\text{PhCH}_2\dot{\text{O}}$ ¹⁴³.

γ -Облученный в жидкой и твердой фазах этиленгликоль исследовали с помощью ТНБ^{144–146}. В спектрах ЭПР наблюдали триплет дублетов ($a_N = 15,4$ э, $a_\beta^H = 1,5$ э) аддукта радикала $\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HOH}$, а также триплет триплетов ($a_N = 14,4$ э, $a_\beta^H = 5,1$ э)¹⁴⁶, относящийся к аддукту радикала CH_2OH , и мультиплет $3 \times 3 \times 2$ ($a_N = 15,5$ э, $a_\beta^H = 9,1$ э, $a_\gamma^H = 0,6$ э), идентифицированный как спектр аддукта радикала CH_2CHO . Подтверждением идентификации этого аддукта¹⁴⁶ является расщепление на γ -протонах и величина расщепления на β -протонах, характерная для аддуктов с радикалами типа CH_2R (см. табл. 2). В спектре ЭПР этиленгликоля, облученного при -196°C без спиновых ловушек, виден только плохо разрешенный триплет и синглет от стабилизированных электронов.

С помощью спиновых ловушек изучали радиолит алканов⁹¹ и ароматических углеводородов^{13, 147}. С помощью нитрозодурола и ФБН в γ -облученном при 20°C бензоле идентифицированы фенильные радикалы, а в толуоле — бензильные радикалы и радикалы фенильного типа¹⁴⁷. В бензоле, толуоле и *o*-ксилоле, облученных при 20°C в присутствии 0,1 М ТНБ, образуются радикалы *трет*- Bu_2NO с выходом 1,5 радикалов/100 эв; выход аддуктов ТНБ с углеводородными радикалами составлял меньше 0,01 радикалов/100 эв^{13, 147}. Показано, что радикалы *трет*- Bu_2NO образуются в результате передачи возбуждения от ароматического углеводорода к молекуле ТНБ, и измерены выходы возбужденных молекул этих углеводородов, равные $2,5 \pm 0,5$ молекул/100 эв. Таким образом, некоторые спиновые ловушки могут акцептировать не только радикалы, но и возбужденные частицы, и могут применяться для количественного определения выхода возбужденных молекул.

В работе¹⁶⁰ исследован γ -радиолит нитрилов в жидкой фазе в присутствии ФБН. В ацетонитриле идентифицированы радикалы $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{N}$; в пропионитриле — атомы Н и радикалы $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCN}$; радикалы $\dot{\text{C}}\text{N}(\text{CN})_2$ — в малонитриле; атомы Н, радикалы $\dot{\text{C}}\text{N}$ и $\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{N}$ — в сукцинонитриле. В спектрах ЭПР аддуктов ФБН с радикалами $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{N}$ и $\text{CH}(\text{CN})_2$ наблюдали расщепление на γ -протонах (см. табл. 5).

Наиболее детально методом спиновых ловушек исследован радиолит спиртов в жидкой и твердой фазах^{11, 12, 27, 35, 40, 45, 57, 58, 90–92, 139, 148–150}. Спиновыми ловушками служили ТНБ, ФБН и БНБ. В метаноле, этаноле, пропанолах, *трет*-бутаноле, облученных γ -лучами и электронами в жидкой фазе, впервые в радиационной химии показано образование алкоксильных радикалов и атомов Н. Для сравнения укажем, что ни атомы Н, ни радикалы RO не наблюдались при изучении замороженных спиртов¹⁵⁵, а также при непосредственной регистрации под пучком электронов в жидкой фазе¹⁰⁸. После γ -облучения в жидкой фазе в присутствии ТНБ в метаноле, этаноле, 1-пропаноле, 2-пропаноле идентифицированы гидроксильные радикалы, а под пучком электронов — аддукты ТНБ с атомами Н, которые возникают в результате акцептирования как атомов Н, так и электронов с последующим протонированием анион-радикалов *трет*- BuNO^- :



Аналогичный процесс захвата электронов происходит в случае БНБ. Облучение растворов БНБ в метаноле и этаноле при -196°C приводит к образованию анион-радикалов БНБ, которые при повышении температуры до -155°C количественно превращаются в аддукты БНБ с атомами Н⁴⁵.

Как показывает анализ литературных данных^{11, 12, 35, 45, 90, 94} ТНБ и БНБ могут быть использованы при радиолизе спиртов только для идентификации радикалов. Осложнения возникают вследствие вторичных реакций между радикальными аддуктами¹² и из-за малой эффективности акцептирования некоторых радикалов БНБ. В результате реакции между аддуктами ТНБ с радикалами $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ и атомами Н имеет место заниженный выход аддуктов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ и $\text{C}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{HOH}$ в условиях непрерывной генерации под пучком электронов^{27, 90} или полное отсутствие аддуктов $\text{C}\text{H}_2\text{OH}$ в γ -облученном при -80°C метаноле^{11, 35} при большой концентрации ТНБ. В случае БНБ практически не наблюдались⁴⁵ аддукты БНБ с радикалами $\text{C}\text{H}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$.

Количественное измерение выходов первичных радикалов при радиолизе спиртов в жидкой и твердой фазе успешно проведено с помощью ФБН^{58, 92, 139}. Сольватированные электроны полностью акцептируются этой ловушкой при $[\text{ФБН}] \geq 0,1 \text{ M}$ и не дают вклада в суммарный выход радикалов при 20°C , так как аддукты ФБН с электроном распадаются при температурах $> -150^\circ\text{C}$ без образования каких-либо радикальных аддуктов⁹². Для определения выходов радикалов $\text{RO}\dot{\text{O}}$ использовалось облучение в присутствии O_2 . Радикалы $\text{RO}\dot{\text{O}}$ с O_2 не реагируют, в то время как радикалы $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HOH}$ и атомы Н реагируют с O_2 с большой константой скорости, образуя перекисные радикалы, которые не дают стабильных аддуктов с ФБН и не регистрируются в спектрах ЭПР⁹². Методом конкурентной кинетики были измерены выходы радикалов $\text{RO}\dot{\text{O}}$, $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HOH}$ и атомов Н в метаноле, этаноле, пропаноле-1 и пропаноле-2, облученных γ -лучами при температурах от $+20$ до -196°C ^{58, 92, 139}. Например, в метаноле при 20°C $G(\text{C}\text{H}_3\dot{\text{O}}) = 2,5$, $G(\text{H}) = 0,6$, $G(\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}) = 3,1$ радикалов/100 эв, а в этаноле $G(\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}}) = 1,6$ радикалов/100 эв. Полученные с помощью спиновых ловушек величины выходов радикалов RO согласуются с косвенными определениями выходов этих радикалов методом импульсного радиолиза^{137, 138} и с расчетом по конечным продуктам.

В γ -облученном *трет*-бутаноле кроме радикалов *трет*- $\text{Bu}\dot{\text{O}}$ обнаружены аддукты с радикалами $\text{C}\text{H}_2(\text{C}\text{H}_3)_2\text{CON}\cdot$, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и *трет*- $\text{Bu}\dot{\text{H}}$ ^{11, 40}. Было показано⁴⁰, что радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ появляются только при распаде радикалов *трет*- $\text{Bu}\dot{\text{O}}$, а радикалы *трет*- $\text{Bu}\dot{\text{H}}$ возникают не при радиолизе самого спирта, а при распаде спиновых аддуктов ТНБ и нитрозодурола с радикалами *трет*- $\text{Bu}\dot{\text{O}}$. В работе⁷⁰ описывается перспективность применения *трет*-бутилметилнитрона для изучения радиолиза полярных систем.

Итак, с помощью спиновых ловушек могут решаться следующие задачи: 1) идентификация короткоживущих радикалов; 2) определение количества нестабильных радикалов; 3) нахождение кинетических характеристик улавливаемых радикалов. Кроме того, спиновые ловушки могут быть использованы для синтеза спин-меченых соединений и для ингибирования цепных процессов. Спиновые ловушки с большой эффективностью применяются в различных разделах химии, в первую очередь для исследования реакций окисления, восстановления, радикальных перергруппировок, каталитических процессов, полимеризации. Другой областью применения могут служить процессы химии высоких энергий

(радиационная и лазерная химия, фотохимия, химия ультразвука, плазмохимия, механохимия), в большинстве которых имеются радикальные стадии. Существенную помощь метод спиновых ловушек может оказать в биологических исследованиях, в частности в радиобиологии.

Метод спиновых ловушек обладает существенными преимуществами перед другими вариантами метода ЭПР прежде всего благодаря возможности наблюдать нестабильные радикалы в тех процессах, где концентрации радикалов слишком низки для исследования другими методами. Основным преимуществом является регистрация спектров ЭПР непосредственно в жидкой фазе, что позволяет значительно повысить разрешающую способность ЭПР и облегчить идентификацию радикалов по сравнению с твердой фазой. Для идентификации одного и того же радикала можно использовать различные спиновые ловушки (см. табл. 1).

Метод спиновых ловушек имеет и определенные недостатки, связанные в основном с тем, что в исследуемую систему вводится новое соединение — спиновая ловушка. Чтобы исключить неопределенность, вносимую спиновой ловушкой, необходимо независимо изучать ее поведение в рассматриваемой системе при используемом методе воздействия. Естественно, приходится дополнительно исследовать стабильность радикальных аддуктов и возможность их участия в качестве свободных радикалов в самом изучаемом процессе.

На основании приведенных в обзоре сведений можно предложить некоторые рекомендации при выборе спиновых ловушек: 1. Желательно, чтобы спиновые аддукты имели наиболее простой спектр ЭПР с возможно меньшим перекрытием линий от разных радикалов. 2. Выбранная спиновая ловушка не должна взаимодействовать с исследуемой системой. 3. Спиновые аддукты должны быть достаточно стабильны. 4. Спиновая ловушка не должна сама давать радикальных аддуктов при действии света.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Janzen, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 31 (1971).
2. G. Lagercrantz, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3466 (1971).
3. M. J. Perkins, *Chem. Soc., Special Publ.*, 1970, № 24, 97.
4. A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. de Boer, J. D. W. Van Voorst, *Tetrahedron Letters*, 1960, 2115.
5. M. Iwamura, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 702 (1967).
6. H. Iwamura, N. Inamoto, Там же, **40**, 703 (1967).
7. Э. Г. Розанцев, Свободные инициальные радикалы, «Химия», М., 1970.
8. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», М., 1973.
9. J. C. Stowell, *J. Org. Chem.*, **36**, 3055 (1971).
10. J. A. Maassen, Th. J. de Boer, *Rec. trav. chim.*, **91**, 1329 (1972).
11. F. P. Sargent, E. M. Gardy, *Canad. J. Chem.*, **52**, 3645 (1974).
12. В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко, *Химия высоких энергий*, **11**, 63 (1977).
13. В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко, *ДАН СССР*, **232**, 136 (1977).
14. И. А. Леенсон, Г. Б. Сергеев, *Ж. физ. химии*, **52**, 546 (1978).
15. A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. de Boer, J. D. W. van Voorst, *Tetrahedron Letters*, 1967, 385.
16. Th. A. J. W. Wajer, A. Mackor, Th. J. M. Boer, *Tetrahedron*, **23**, 4021 (1967).
17. A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. M. Boer, *Tetrahedron Letters*, 1967, 2757.
18. S. Forshult, C. Lagercrantz, K. Torselle, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 522 (1969).
19. S. Terabe, R. Konaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, 1972, 2163.
20. A. R. Forrester, S. P. Hepburn, *J. Chem. Soc., C*, 1972, 701.
21. B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina, *Tetrahedron*, **23**, 4291 (1967).
22. Р. Г. Гасанов, И. И. Кандрор, Р. Х. Фрейдлина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1975, 2135.
23. V. R. J. Holman, M. J. Perkins, *Chem. Commun.*, 1971, 244.
24. V. R. J. Holman, M. J. Perkins, *J. Chem. Soc., C*, 1971, 2324.
25. C. M. Camaggi, R. J. Holman, M. J. Perkins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1972, 501.

26. H. J. Jakobsen, K. Torselle, *Tetrahedron Letters*, 1970, 5003.
27. F. P. Sargent, E. M. Gardy, H. R. Falle, *Chem. Phys. Letters*, 24, 120 (1974).
28. K. Okamoto, K. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 1709 (1974).
29. Th. J. W. Wajer, A. Mackor, Th. J. de Boer, *Tetrahedron*, 25, 175 (1969).
30. I. H. Leaver, G. C. Ramsey, Там же, 25, 5669 (1969).
31. K. Torselle, Там же, 26, 2759 (1970).
32. C. Lagercrantz, S. Forshult, *Acta Chem. Scand.*, 23, 811 (1969).
33. M. J. Perkins, P. Ward, A. Horsfield, *J. Chem. Soc., B*, 1970, 395.
34. A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer, Th. J. de Boer, *Tetrahedron*, 24, 1623 (1968).
35. J. A. Wargon, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7917 (1972).
36. J. A. Wargon, F. Williams, *Chem. Commun.*, 1975, 947.
37. V. Lagercrantz, S. Forschult, *Nature*, 218, 1247 (1968).
38. J. W. Hartgerink, J. B. F. N. Engberts, Th. J. de Boer, *Tetrahedron Letters*, 1971, 2709.
39. M. J. Perkins, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, 297.
40. С. П. Ярков, Л. Т. Бугаенко, В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, *Химия высоких энергий*, 12, 131 (1978).
41. S. Terabe, K. Kuruma, R. Konaka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1973, 1252.
42. S. Terabe, R. Konaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4306 (1971).
43. S. Terabe, R. Konaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, 369.
44. L. I. Smith, F. L. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2370, 2460 (1935).
45. M. S. Shiotani, C. Murobayashi, J. Sohma, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 8, 483 (1976).
46. W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6522 (1957).
47. E. G. Janzen, B. J. Blackburn, Там же, 91, 4481 (1969).
48. Л. В. Охлобыстина, В. А. Тюриков, Б. И. Шапиро, Я. К. Сыркин, А. А. Файзильберг, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1975, 981.
49. Л. А. Нейман, С. В. Жукова, *Ж. орг. химии*, 10, 2175 (1974).
50. M. Kobayashi, E. Akiyama, H. Minato, N. Kito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 1504 (1974).
51. E. G. Janzen, J. G. Lopp, *J. Phys. Chem.*, 76, 2056 (1972).
52. A. L. Bluhm, J. Weinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1444 (1970).
53. A. L. Bluhm, J. Weinstein, *J. Org. Chem.*, 37, 1748 (1972).
54. K. B. Tommer, N. Harrit, J. Rosenthal, O. Bucharolt, P. L. Kumler, D. Greed, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 7402 (1973).
55. A. Ledwith, P. J. Russell, L. H. Sutcliff, *Chem. Commun.*, 1971, 964.
56. E. G. Janzen, B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5909 (1968).
57. S. W. Mao, L. Kevan, *Chem. Phys. Letters*, 24, 505 (1974).
58. В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко, *Вестн. Моск. ун-та, химия*, 1975, 295.
59. A. Ledwith, P. Russell, L. H. Sutcliff, *Proc. Roy. Soc., A-332*, 151 (1973).
60. S. Kikkawa, M. Nomura, Y. Monita, N. Hosokawa, *Chem. Letters*, 1974, 1337.
61. E. G. Janzen, T. Kasai, K. Kuwata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 2061 (1973).
62. J. G. Pacifici, H. L. Browning, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5231 (1970).
63. C. M. Camaggi, M. J. Perkins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, 1972, 507.
64. E. G. Janzen, J. I.-P. Liu, J. Magnet, *Resonance*, 9, 510 (1973).
65. E. G. Janzen, C. A. Evans, J. I.-P. Liu, Там же, 9, 513 (1973).
66. F. P. Sargent, E. M. Gardy, *Canad. J. Chem.*, 54, 275 (1976).
67. J. R. Harbour, V. Chom, J. R. Bolton, Там же, 52, 3549 (1974).
68. E. J. Janzen, C. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8205 (1973).
69. G. R. Chalfont, M. J. Perkins, A. Horsfield, *J. Chem. Soc., B*, 1970, 401.
70. В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко, *Химия высоких энергий*, 11, 209 (1977).
71. J. E. Baldwin, A. K. Qureshi, B. Sklarz, *J. Chem. Soc., C*, 1969, 1073.
72. J. E. Baldwin, A. K. Qureshi, B. Sklarz, *Chem. Commun.*, 1968, 373.
73. B. C. Gilbert, V. Malatesta, R. O. C. Norman, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3290 (1971).
74. P. Neta, *J. Phys. Chem.*, 75, 2570 (1971).
75. P. B. Auscough, A. J. Elliot, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., I*, 1976, 791.
76. K. Eiben, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 72, 3387 (1968).
77. D. Behar, R. W. Fessenden, Там же, 76, 1710 (1972).
78. G. P. Laroff, R. W. Fessenden, *J. Magnet. Resonance*, 9, 434 (1973).
79. H. Zemel, R. W. Fessenden, *J. Chem. Chem.*, 79, 1419 (1975).
80. D. Griller, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans., II*, 1973, 1339.
81. D. Griller, J. W. Cooper, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4269 (1975).
82. P. J. Krusis, S. K. Chen, P. Meakin, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, 78, 2036 (1974).
83. D. Behar, R. W. Fessenden, Там же, 75, 2752 (1971).
84. H. Zelders, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4540 (1968).
85. O. P. Chawla, K. L. Arthur, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 77, 772 (1973).

86. *D. Behar, R. W. Fessenden*, Там же, 76, 1706 (1972).
87. *D. F. Bowmann, J. K. Brokenshire, T. Gillan, K. U. Ingold*, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6551 (1971).
88. *D. F. Bowmann, T. Gillan, K. U. Ingold*, Там же, 93, 6555 (1971).
89. *K. Adamic, D. F. Bowmann, T. Gillan, K. U. Ingold*, Там же, 93, 902 (1971).
90. *F. P. Sargent, E. M. Gardy*, *J. Phys. Chem.*, 80, 854 (1976).
91. *S. W. Mao, L. Kevan*, Там же, 78, 91 (1974).
92. *В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко*, ДАН СССР, 226, 114 (1976).
93. *M. Iwamura, N. Inamoto*, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 43, 861 (1970).
94. *H. Taniguchi, H. Hatano*, *Chem. Letters*, 1974, 531.
95. *M. J. Perkins, B. P. Roberts*, *Chem. Commun.*, 1973, 173.
96. *R. L. Wilson*, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 3008 (1971).
97. *М. С. Хлопьякина, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1296.
98. *M. Iwamura, N. Inamoto*, *Tetrahedron Letters*, 1970, 3723.
99. *M. Iwamura, N. Inamoto*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 856 (1970).
100. *M. Iwamura, N. Inamoto*, Там же, 43, 860 (1970).
101. *E. G. Janzen, B. R. Knauer, L. F. Williams, W. B. Harrison*, *J. Phys. Chem.*, 74, 3025 (1970).
102. *S. Terabe, P. Konaka*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5655 (1969).
103. *E. G. Janzen, J. G. Lopp*, *J. Magnet. Resonance*, 7, 107 (1972).
104. *K. В. Wiberg*, *Oxidation in Organic Chemistry*, Acad. Press, N. Y., 1965.
105. *D. A. House*, *Chem. Rev.*, 62, 185 (1962).
106. *Р. Ливингстон, Г. Зельдес*, в сб. Свободнорадикальные состояния в химии, «Наука», Новосибирск, 1972, стр. 113.
107. *В. М. Бердников, Н. М. Бажин, В. К. Федоров, О. В. Поляков*, Кинетика и катализ, 1972, 1093.
108. *F. P. Sargent, E. M. Gardy*, *J. Phys. Chem.*, 78, 1977 (1974).
109. *Р. Г. Гасанов, И. И. Кандрор, Р. Х. Фрейдлина*, ДАН СССР, 226, 342 (1976).
110. *С. Г. Смирнов, А. Н. Родионов, К. Л. Рогожин, О. П. Сюткина, Е. М. Панов, Д. Н. Шигорин, К. А. Кочешков*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 335.
111. *A. L. Vliht, J. Weinstein*, *Spectroscopy Letters*, 8, 43 (1975).
112. *Р. Г. Гасанов, Р. Г. Петрова, Р. Х. Фрейдлина*, ДАН СССР, 227, 874 (1976).
113. *А. В. Ильясов, Я. Л. Левин, А. Ш. Мухтаров, М. С. Скоробогатова*, Теор. и эксперим. химия, 11, 612 (1975).
114. *Я. Л. Левин, М. С. Скоробогатова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 477.
115. *Л. В. Охлобыстина, В. А. Тюриков, Б. И. Шапиро, Я. К. Сыркин, А. А. Файзильберг*, Там же, 1975, 2436.
116. *В. А. Тюрикова, Л. В. Охлобыстина, Б. И. Шапиро, В. М. Хуторецкий, А. А. Файзильберг*, Там же, 1972, 2373.
117. *Н. И. Билькис, С. М. Шейн*, Там же, 1973, 961.
118. *Н. И. Билькис, С. М. Шейн*, Ж. орг. химии, 10, 1126 (1974).
119. *W. A. Waters*, *Chem. Commun.*, 1972, 1087.
120. *H. G. Aurich, W. Dersch*, *Z. Naturforsch.*, 28b, 525 (1973).
121. *M. Ko, T. Sato, T. Otsu*, *Chem. Letters*, 1973, 273.
122. *C. Lagercrantz, S. Forshult*, *Acta Chem. Scand.*, 23, 708 (1969).
123. *R. G. Gasanov, I. I. Kandror, R. Kh. Freidlina*, *Tetrahedron Letters*, 1975, 1485.
124. *Я. Л. Левин, А. В. Ильясов, И. Д. Морозова, А. Ш. Мухтаров, М. С. Скоробогатова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 314.
125. *G. R. Chalfout, M. J. Perkins, A. Horsfield*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 7141 (1968).
126. *T. Sato, K. Hibino, T. Otsu*, *J. Macromolecul. Sci. Chem.*, A-9, 1165 (1975).
127. *A. J. Bard, J. G. Gilbert, R. D. Goodin*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 620 (1974).
128. *F. J. Smentowski*, Там же, 85, 3036 (1963).
129. *E. G. Janzen, J. L. Gerlock*, *Nature*, 222, 867 (1969).
130. *Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, К. С. Конобеевский, Э. А. Вольнина, Е. Н. Бурдасов, В. М. Вдовин*, ДАН СССР, 222, 118 (1975).
131. *E. G. Janzen, J. G. Lopp, T. V. Morgan*, *J. Phys. Chem.*, 77, 139 (1972).
132. *E. R. Menzel, W. R. Vincent, J. R. Wassan*, *J. Magnet. Resonance*, 21, 321 (1976).
133. *В. И. Панфилов*, в сб. Свободнорадикальные состояния в химии, «Наука», Новосибирск, 1972, стр. 171.
134. *E. G. Janzen, C. A. Evans*, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8236 (1972).
135. *E. G. Janzen, C. A. Evans*, Там же, 97, 205 (1975).
136. *E. G. Janzen, D. E. Nutter, C. A. Evans*, *J. Phys. Chem.*, 79, 1983 (1975).
137. *D. E. Ellison, G. A. Salmon, F. Wilkinson*, *Proc. Roy. Soc., A-328*, 23 (1972).
138. *F. S. Dainton, J. Janovsky, G. A. Salmon*, Там же, A-327, 305 (1972).
139. *V. E. Zubarev, V. N. Belevsky, L. T. Bugaenko*, *Proceedings of IV Symposium on Radiation Chemistry, Kesthely, Hungary*, 1976, p. 1017.
140. *G. Adevink, C. Lagercrantz*, *Acta Chem. Scand.*, 24, 2253 (1970).
141. *H. Karlsson, C. Lagercrantz*, Там же, 24, 3411 (1970).

142. H. Taniguchi, H. Hatano, Chem. Letters, 1975, 9.
143. F. P. Sargent, E. M. Gardy, Canad. J. Chem., 53, 3128 (1975).
144. А. Л. Карасев, Химия высоких энергий, 9, 548 (1975).
145. А. Л. Карасев, Там же, 11, 99 (1977).
146. В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, Там же, 12, 214 (1978).
147. В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, А. Л. Заразилов, Вестн. Моск. ун-та, 19, 456 (1978).
148. J. A. Wargon, F. Williams, Radiat. Res., 59, 238 (1974).
149. В. Е. Зубарев, В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко, Химия высоких энергий, 11, 91 (1977).
150. S. Schlick, L. Kevan, Chem. Phys. Letters, 38, 505 (1976).
151. J. C. Scaino, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc., 98, 4727 (1976).
152. В. А. Тюриков, Б. Н. Шапиро, Л. А. Нейман, Ж. орг. химии, 7, 2372 (1971).
153. G. R. Chalfont, M. J. Perkins, A. Horsfield, J. Am. Chem. Soc., 89, 3054 (1967).
154. I. H. Vaxendale, A. A. Khan, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1, 11 (1969).
155. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», М., 1972.
156. K. Sommermeyer, W. Seiffert, Z. naturforsch., 30-B, 807 (1975).
157. F. P. Sargent, J. Phys. Chem., 81, 89 (1977).
158. S. Nigau, K. D. Asmus, R. L. Willson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, 2324.
159. В. Б. Копылова, Л. В. Яшкина, И. И. Кандрор, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 947.
160. S. W. Mao, L. Kevan, J. Phys. Chem., 80, 2330 (1976).
161. T. Suehiro, M. Kamimori, K. Tokumari, M. Yoshida, Chem. Letters, 1976, 531.

Московский государственный университет, химфак, кафедра электрохимии