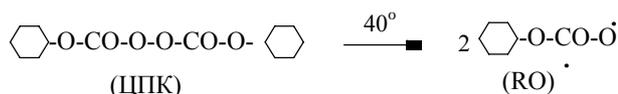


Методом ИК-спектроскопии показано, что за время эксперимента (≈ 10 мин) глубина алкоголиза незначительна.

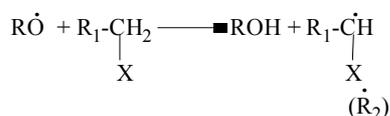
Рассмотрим реакции, которые протекают в системе, содержащей ЦПК, спиновую ловушку МНП, МА и растворитель.

1. ЦПК распадается с образованием циклогексилокси-карбокисильных радикалов (RO \cdot):

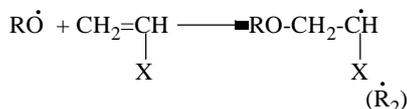


2. а) Часть радикалов RO \cdot может быть захвачена спиновой ловушкой МНП с образованием соответствующего спинового аддукта, однако такие аддукты при комнатной температуре неустойчивы [1] и по спектрам ЭПР обычно не наблюдаются.

б) Активные радикалы RO \cdot реагируют с молекулами растворителя, отрывая от них атомы водорода:

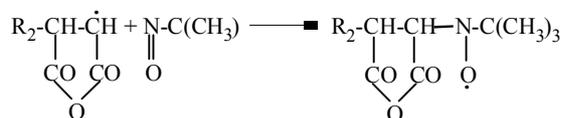


Если в качестве растворителя используются соединения, имеющие двойную связь, то RO \cdot присоединяются к β -углеродному атому, например в случае виниловых мономеров



Результатом обеих реакций является образование радикалов растворителя (в дальнейшем радикалов-заместителей).

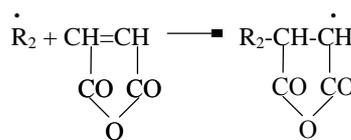
в) Реакция присоединения RO \cdot к МА



в условиях эксперимента в заметной степени не протекает, так как концентрация МА ([МА] $\approx 0,1$ моль/л) на 2 порядка меньше концентрации растворителя; кроме того, полярный эффект не благоприятствует этой реакции [7].

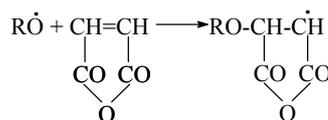
Таким образом, в условиях эксперимента единственным результатом второго звена цепной реакции является образование радикалов растворителя. В отсутствие МА эти радикалы (кроме радикалов вторичных спиртов [8]) захватываются ловушкой с образованием соответствующих спиновых аддуктов, спектры ЭПР которых, как правило, хорошо известны [1, 2, 4].

3. Радикалы R $_2\cdot$ использованных растворителей (радикалы-заместители) являются активными α -замещенными алкильными радикалами; они легко присоединяются к двойной связи МА:



Полярный эффект в реакции присоединения активных электронодонорных радикалов R $_2\cdot$ к сильному электроноакцептору (МА) оказывается благоприятным, и скорости этих реакций весьма высоки ($K \approx 10^5\text{--}10^8$ л/моль \cdot с). Реакции такого рода являются близкими моделями реакций перекрестного роста цепи при сополимеризации [2]. При [МНП] $\leq 10^{-2}$ моль/л всегда можно подобрать такую концентрацию МА, при которой реакция присоединения R $_2\cdot$ к МА будет практически единственной реакцией радикалов растворителя. При этой реакции образуются β -замещенные радикалы МА.

4. Малоактивные радикалы МА не могут отрывать атом водорода от молекулы растворителя; константы скорости присоединения ($K < 10^2$ л/моль \cdot с) этих радикалов к двойной связи большинства виниловых мономеров малы [2]. Поэтому единственно возможной реакцией радикалов МА оказывается их присоединение к ловушке МНП с образованием спиновых аддуктов:



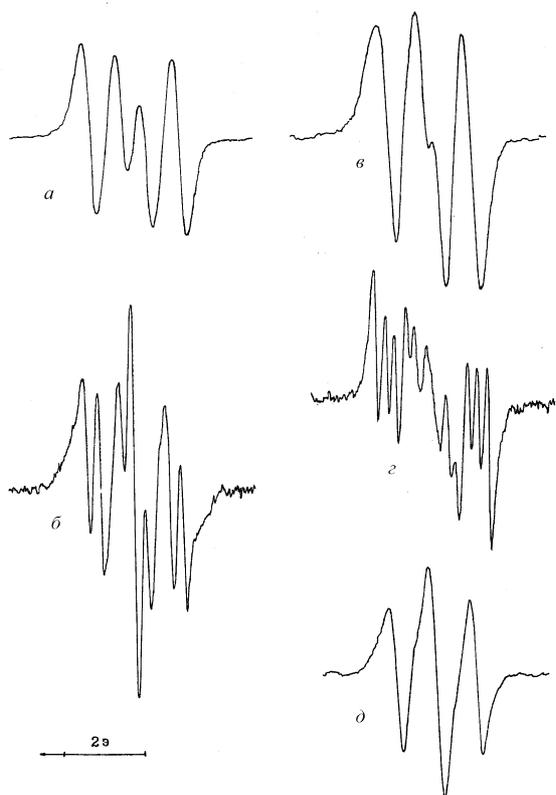
Таким образом, предложенный путь позволяет получить практически любые β -замещенные радикалы МА и соответственно, их спиновые аддукты. Результаты анализа спектров ЭПР спиновых аддуктов некоторых β -замещенных радикалов МА приведены в таблице.

Если при α -атоме углерода радикала-заместителя R $_2\cdot$ нет атомов водорода, то спектры ЭПР соответствующих аддуктов с радикалами МА подобны описанному ранее [3] для случая присоединения к МА *трет.*-бутильного радикала – это триплеты кватрето (3 \cdot 4 = 12) линий равной интенсивности с близкими для всех аддуктов значениями констант сверхтонкого расщепления на ядре азота, β - и γ -протонах (см. таблицу, № 1–4; рисунок, а).

Если при α -атоме углерода радикала R $_2\cdot$ есть атом водорода, то спектр ЭПР соответствующего аддукта МНП с радикалом МА оказывается совершенно иным (рисунок, б): каждая группа триплета содержит не 4, а 7 линий, причем интегральная интенсивность центральной линии вдвое больше интенсивности остальных. Во всех этих случаях (таблица; № 5, 7, 10–14) каждая из линий кватрета от β - и γ -протонов дополнительно расщепляется на весьма удаленном δ -протоне заместителя. Как и следовало ожидать, замена δ -атома водорода в спиновом аддукте на атом дейтерия, имеющий в 6 раз меньший ядерный магнитный момент, снова превращает каждую группу линий триплета из септета в кватрет (см. таблицу, № 5, 6; рисунок, в). Если в качестве растворителя используют метанол (см. таблицу, № 8), то его радикал содержит два α -протона и спектр ЭПР соответствующего аддукта –

**Значения констант сверхтонкого расщепления спектров ЭПР спиновых аддуктов
2-метил-2-нитропропана с β -замещенными радикалами малеинового ангидрида
(в эрстедах)**

№	Радикал-заместитель R ₂	Растворитель	a _N ±0,05	a _{HP} ±0,04	a _{HP} ±0,04	a _{HP} ±0,03
1	(CH ₃) ₂ ĊOH	изопропанол	14,64	1,43	0,80	–
2	C ₂ H ₅ Ċ(OH)CH ₃	бутанол-2	14,43	1,49	0,80	–
3	(CH ₃) ₂ ĊOCH(CH ₃) ₂	диизопропиловый эфир	14,30	1,65	0,84	–
4	<u>CH₂CH₂CH₂CH₂</u> ĊOH	ц-пентанол	14,52	1,51	0,84	–
5	CH ₃ ĊHOH	этанол	14,54	1,22	0,90	0,36
6	CH ₃ ĊDOH	D ₂ -этанол	14,45	1,19	0,90	–
7	C ₂ H ₅ ĊHOH	пропанол	14,59	1,17	0,86	0,28
8	ĊH ₂ OH	метанол	14,44	?	?	?
9	ĊD ₂ OD	D ₄ -метанол	14,40	0,98	0,98	–
10	CH ₃ ĊHOCH ₂ H ₅	диэтиловый эфир	14,12	1,26	0,86	0,44
11	C ₃ H ₇ ĊHOCH ₂ H ₉	дибутиловый эфир	13,98	1,33	0,79	0,48
12	ROCH ₂ ĊHOCH ₂ H ₉	винилбутиловый эфир	14,22	1,32	0,87	0,44
13	CH ₃ ĊHOPh	фенетол	14,66	1,23	0,86	0,39
14	ROCH ₂ ĊHOPh	винилфениловый эфир	14,19	1,27	0,86	0,39



Низкополевые компоненты триплетных спектров ЭПР аддуктов 2-метил-2-нитропропана с β -замещенными радикалами малеинового ангидрида для различных радикалов-заместителей R₂:
а – (CH₃)₂ĊOH; б – CH₃ĊHOH; в – CH₃ĊDOH; г – ĊH₂OH;
д – ĊD₂OH

триплет мультиплетов (рисунок, г), в образовании которого, очевидно, участвуют оба δ -протона. Недостаточная разрешенность спектра не позволила в этом случае надежно отнести эти линии и соответственно определить параметры сверхтонкой структуры спектров ЭПР. При замене метанола на D₃-метанол (см. таблицу, №9) дополнительное δ -расщепление, естественно, исчезает. Значения констант расщепления на β - и γ -протонах в этом случае практически одинаковы и спектр ЭПР аддукта представляет собой триплет триплетов (рисунок, д).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 96-03-33860а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М., 1984. С. 186.
2. Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. 1994. **36**. С. 298.
3. Мун Г.А., Голубев В.Б., Скорикова Е.Е., Зубов В.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1983. **24**. С. 280.
4. Landolt-Bornstein N. Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. Berlin, 1989. **17**. Part 2, S. 143.
5. Зубарев В.Е., Белевский В.Н., Бугаенко Л.Т. // Усп. хим. 1979. **48**. С. 1361.
6. Вассерман А.М., Бучаченко А.А. Стабильные радикалы. М., 1973. С. 156.
7. Голубев В.Б., Мун Г.А., Зубов В.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1987. **28**. С. 592.
8. Белевский В.Н. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1990.

Поступила в редакцию 15.01.99