

УДК 547.539.4+547.341+541.128

СПИНОВЫЕ АДДУКТЫ ПРИ ФОТОЛИЗЕ СМЕШАННОГО БЕНЗОИЛЬНОГО ФОСФОНИЕВО-ИОДОНИЕВОГО ИЛИДА В ДИХЛОРМЕТАНЕ

© 2024 г. И. Д. Потапов^{1,2}, М. В. Мотякин¹, Т. А. Подругина², Т. Д. Некипелова^{1*}¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: nekip@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024;

после доработки 24.04.2024;

принята в печать 20.05.2024

Смешанные фосфониево-иодониевые илиды представляют интерес в качестве реagens для синтеза новых гетероциклических соединений. Ранее показано, что реакции фосфониево-иодониевых илидов под действием света происходят с образованием радикалов. В работе с помощью спиновых ловушек PBN и DMPO исследованы радикалы, образующиеся при фотолизе как самого илида, так и соединений, являющихся его фрагментами, дифенилиодониевая соль и трифенилфосфин, или участвующие в его реакциях, а именно дихлорметан и фенилацетилен. Полученные результаты подтвердили радикальный механизм фотораспада илида и позволили уточнить состав первичных радикалов, образующихся при фотолизе. Определены ранее неизвестные значения магнитно-резонансных параметров спиновых аддуктов для некоторых радикалов.

Ключевые слова: фосфониево-иодониевые илиды, фотолиз, спиновые ловушки PBN и DMPO, радикальные интермедиаты, ЭПР-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X24110031

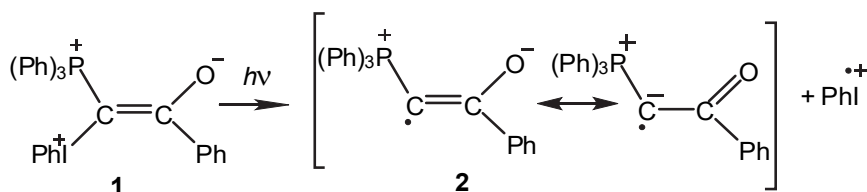
1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы смешанные фосфониево-иодониевые илиды (Y) привлекают значительное внимание в качестве reagens для синтеза новых гетероциклических соединений, которые находят все большее применение как функциональные материалы в органической электронике и в тест-системах для анализа биологических систем [1–4]. Особенно интересными с практической точки зрения являются реакции фотораспада Y и их взаимодействие с ацетиленами, которые происходят в дихлорметане. Первоначально предполагалось, что реакции фотораспада Y протекают по ионному механизму, и гетероциклы разных классов получают из одного и того же промежуточного карбокатиона, который образуется в результате отщепления PhI^+ при фотолизе [5]. Однако

недавно была установлена возможность радикального распада илидов [6–8] и предложен возможный механизм гомолитического распада для смешанного бензоильного илида **1** (Схема 1), аналогичный распаду диарилиодониевых солей. Образующиеся радикальные продукты могут реагировать как с растворителем, так и с добавленными ацетиленами.

Отметим, что радикалы, образовавшиеся из илида **1**, были зафиксированы методом стационарной ЭПР-спектроскопии, которая позволяет детектировать долгоживущие радикалы. В то же время очевидно, что при гомолитическом распаде Y должны происходить химические реакции с участием короткоживущих радикалов $\text{PhI}^{\bullet+}$ и радикалов из CH_2Cl_2 . Для понимания механизма химических реакций с участием Y и их контроля

Схема 1



необходима идентификация всех типов радикалов на разных стадиях фотохимических превращений Y .

Для решения данной задачи был выбран метод спиновых ловушек. Метод основан на реакции короткоживущего радикала R^{\bullet} со спиновой ловушкой, приводящей к образованию стабильного нитроксильного радикала (спинового аддукта) [9, 10]. По g -фактору и изотропным константам сверхтонкого взаимодействия (СТВ) образующегося нитроксильного радикала определяется природа присоединенного короткоживущего радикала. Отметим, что константы СТВ нитроксильного радикала зависят от полярности растворителя [11–15]. В полярных растворителях равновесие сдвинуто в сторону цвиттер-ионной структуры нитроксила, в которой на атоме азота сосредоточено больше спиновой плотности, и, соответственно, выше изотропная константа СТВ радикала. Зависимость констант СТВ от растворителя затрудняет интерпретацию экспериментальных данных. К сожалению, значения магнитно-резонансных параметров спиновых аддуктов определены не для всех растворителей. Поэтому прежде всего в данной работе были выполнены модельные эксперименты для определения констант СТВ предполагаемых спиновых аддуктов в используемом растворителе.

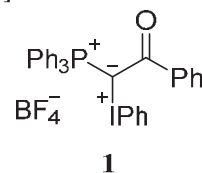
Короткоживущий радикал R^{\bullet} может также вступать в реакцию с нитроксильным радикалом, образуя при этом диамагнитный продукт. Данная реакция является вторичной, однако она также присутствует в растворе и влияет на время жизни спинового аддукта. В настоящей работе мы использовали две спиновые ловушки, PBN и DMPO. Выбор обусловлен тем, что спиновая ловушка PBN широко применяется для детектирования радикалов с неспаренными электронами, локализованными на атомах углерода, фосфора или

азота, в то время как спиновая ловушка DMPO служит для идентификации алкокси- и перекисных радикалов [9, 10]. Структуры спиновых ловушек PBN и DMPO и их реакции с короткоживущими радикалами представлены на *Схеме 2*.

Метод спиновых ловушек является изящным инструментом идентификации короткоживущих радикалов и нашел широкое применение в разных областях химии и биологии. Однако экспериментально измеренных данных магнитно-резонансных параметров ЭПР-спектров аддуктов спиновой ловушки DMPO с углерод-центрированными радикалами не так много, как для PBN. Поэтому, некоторые полученные в работе данные ЭПР являются новыми, что повышает актуальность работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

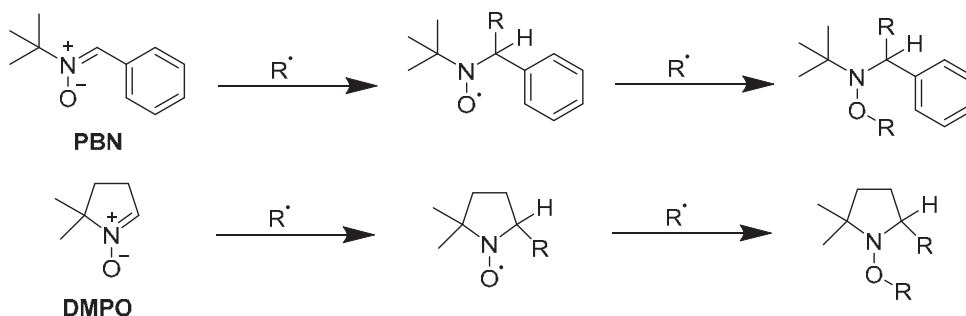
Илид **1** ((2-оксо-2-фенил-1-(трифенил- λ^5 -фосфанилиден)этил)(фенил) иодоний тетрафторборат), общая формула представлена ниже, синтезировали согласно методике, предложенной в работах [16, 17].



Хлористый метилен (эталонный, “Компонент-Реактив”, Россия) не содержащий стабилизатора и HCl, спиновые ловушки 5,5-диметилпирролин-N-оксид (DMPO, “Abcam”, UK) и N-трет-Бутил- α -фенилнитрон (PBN, “Sigma-Aldrich”), дифенилиодоний хлорид $((Ph)_2I^+Cl^-)$, ACROS Organics, Belgium), трифенилфосфин (Ph_3P) , ACROS Organics) использовали без предварительной очистки. Фенилацетилен (“Sigma-Aldrich”) очищали перед использованием перегонкой.

Концентрация соединений в исследуемых растворах CH_2Cl_2 : дифенилиодониевая соль – 40 мМ,

Схема 2



трифенилфосфин — 50 мМ, фенилацетилен — 150 мМ, илид **1** — 50 мМ. Концентрация ловушек в растворах — 50 мМ.

Облучение исследуемых растворов проводили УФ-излучением с длиной волны $\lambda = 365$ нм (АФС-УФ 365 “Соларис”, Россия). Спектры ЭПР X-диапазона регистрировали на спектрометре EMX (Bruker, Germany). Облучение проводили в стеклянных ампулах внутренним диаметром ~ 1.5 мм. Сразу после облучения ампулы с образцом помещали в резонатор ЭПР-спектрометра. Мощность микроволнового поля во избежание эффектов насыщения была не более 2 мВт. При записи спектров амплитуда модуляции (100 кГц) всегда не превышала наименьшую ширину резонансной линии. Для определения значений магнитно-резонансных параметров ЭПР сигналов использовали программы WINEPR и SIMFONIA (Bruker,

Germany), а также WinSim (NIEHS/NIH, USA) [18]. Значения магнитно-резонансных параметров аддуктов, полученных при моделировании экспериментальных спектров, представлены в табл. 1. Отметим, что спектры регистрировали непосредственно в процессе реакции, что, несомненно, влияло на точность определения как констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) спиновых аддуктов, так и их g-факторов. Погрешность в определении констант СТВ составляла ~ 5 –10%, для g-фактора — ± 0.0001 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дихлорметан CH_2Cl_2

Как предположили авторы работы [19], дихлорметан в фотохимических реакциях фосфониево-иодониевых илидов выступает не только как растворитель, но может также быть реагентом. На

Таблица 1. Значения магнитно-резонансных параметров спиновых аддуктов PBN и DMPO и возможные структуры короткоживущих радикалов, образующихся при УФ-облучении ($\lambda = 365$ нм) соответствующих соединений в CH_2Cl_2 при 290 К

Соединение	Радикалы	a_N , Гс	a_H , Гс	Константы СТВ на других ядрах, Гс	g-Фактор
PBN					
CH_2Cl_2	PBN/ $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	13.5	1.7		2.0063
$\text{Ph}_2\text{I}^+ \text{Cl}^-$	PBN/Ph \cdot	14.7	2.7	$a_{35\text{Cl}} = 6.2$ $a_{37\text{Cl}} = 5.2$	2.0062
	PBN/ $\text{Cl}\cdot$	12.45	0.8		2.0064
$(\text{Ph})_3\text{P}$	PBN/ $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	13.4	1.8		2.0063
	PBN/Ph \cdot PBN/Ph $_2\text{P}\cdot$	14.7 14.5	2.6 3.6	$a_P = 16.5$	2.0062 2.0061
Ph–C \equiv CH	PBN/ $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	13.5	1.7		2.0063
	PBN/Ph– $\cdot\text{C}=\text{CH}-\text{R}$	15.9	2.2		2.0060
Илид 1	PBN/F \cdot	12.5	2.2	$a_F = 50.0$	2.0064
	PBN-2	14.13	7.75	$a_P = 8.85$	2.0061
DMPO					
CH_2Cl_2	DMPO/ $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	13.0	8.7	$a_H = 1.6$	2.0063
$\text{Ph}_2\text{I}^+ \text{Cl}^-$	DMPO/ $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	13.0	9.2	$a_H = 1.0$	2.0063
	DMPO-3	12.45	—	$a_H = 1.5$ 2(H)	2.0062
	DMPOX	6.7	—	$a_H = 3.5$ (2H)	2.0067
$(\text{Ph})_3\text{P}$	DMPO/Ph \cdot	14.6	20.7		2.0061
	DMPO/ $\cdot\text{PPh}_2$	14.1	16.8	$a_P = 37.4$	2.0060
	DMPO/ $\cdot\text{CHCl}_2$	14.2	13.8	$a_H = 1.4$	2.0063
Ph–C \equiv CH	DMPO/Ph– $\cdot\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ ($>90\%$)	14.15	19.4		2.0061
	—	15.2		$a_H = 2.5$ (2H)	2.0062
Илид 1	DMPO-5	6.9	—	$a_P = 13.1$, $a_H = 0.7$ (2H)	2.0059
	DMPO/F \cdot	12.4	2.1	$a_F = 49.0$	2.0065
	DMPO/Ph \cdot	14.1	21.5	$a_H = 0.9$ (2H)	2.0061

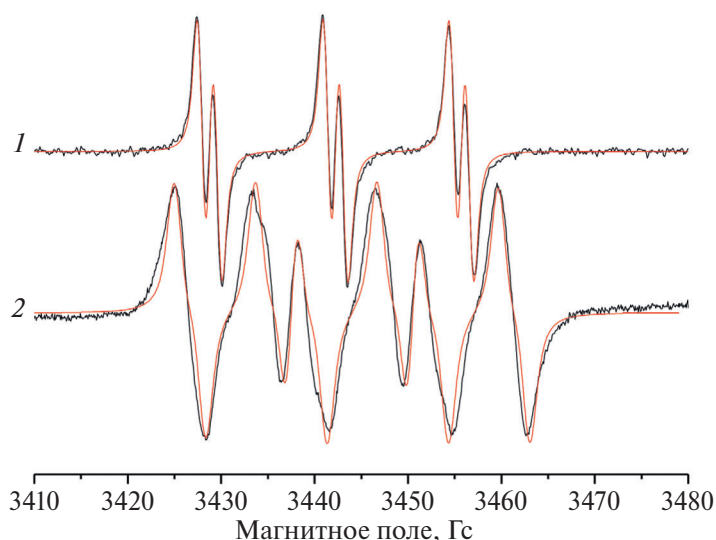


Рис. 1. Экспериментальные (черные линии) и теоретические (красные линии) спектры ЭПР аддуктов PBN (спектр 1) и DMPO (спектр 2) после 4-минутного фотолиза ($\lambda = 365$ нм) раствора дихлорметана CH_2Cl_2 при 290 К.

рис. 1 представлены экспериментальные и смоделированные спектры ЭПР спиновых аддуктов PBN и DMPO, образующихся при УФ-облучении CH_2Cl_2 . Полученные значения магнитно-резонансных параметров хорошо коррелируют с уже известными в литературе данными для захваченного $(\text{CH}_2\text{Cl})^\cdot$ радикала [20–23]. Этот радикал, как показано в работах [23–25], образуется при фотокалалитическом разложении и окислении CH_2Cl_2 .

Отметим широкие линии сигналов в спектрах DMPO/ $(\text{CH}_2\text{Cl})^\cdot$. По всей видимости, они имеют дополнительные малые расщепления на магнитных ядрах. Введение константы СТБ $a_{1/2} = 1.7$ Гс, использованное нами, улучшает совпадение модельного и экспериментального спектров.

Дифенилиодониевая соль $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{Cl}^-$

Иодониевые соли (а смешанные фосфониево-иодониевые илиды можно считать иодониевой солью) могут подвергаться распаду по обеим связям $\text{C}-\text{I}^+-\text{Ph}$ с образованием соответствующих радикалов [26, 27]. Рассмотрим, какие радикалы детектируются спиновыми ловушками при фотоиндуцированном распаде $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{Cl}^-$.

На рис. 2 представлены экспериментальные (черные линии) и смоделированные (красные линии) ЭПР-спектры аддуктов PBN (рис. 2а) и DMPO (рис. 2б), зарегистрированные после УФ-облучения $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{Cl}^-$ в CH_2Cl_2 .

В первые минуты после УФ-облучения с помощью ловушки PBN детектируется спиновой ад-

дукт (рис. 2а, спектр 1) с магнитно-резонансными параметрами (см. табл. 1), близкими к $\text{PBN}/\text{Ph}^\cdot$. Согласно данным из работы [11], для $\text{PBN}/\text{Ph}^\cdot$ константы СТБ следующие: $a_N = 14.68$ Гс, $a_H = 2.58$ Гс. Отметим, что в аддукте $\text{PBN}/\text{IPh}^{+\cdot}$ расщепление на атоме иода может не наблюдаться, если радикал присоединился по бензольному кольцу. Поэтому сказать точно какой радикал, Ph^\cdot или $\text{IPh}^{+\cdot}$, был захвачен, не представляется возможным.

Со временем в ЭПР-спектре аддуктов PBN появляются другие радикалы (рис. 2а, спектр 2, табл. 1). Их суперпозиционный спектр хорошо моделируется сигналами от $\text{PBN}/^\cdot\text{Cl}$ (55% в композиционном спектре, $a_N = 12.45$ Гс, $a_H = 0.8$ Гс, $a_{35\text{Cl}} = 6.2$ Гс, $a_{37\text{Cl}} = 5.2$ Гс для $\text{PBN}/^\cdot\text{Cl}$ [20, 21]), $\text{PBN}/^\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (9% в композиционном спектре) и уже образовавшемся в растворе $\text{PBN}/\text{Ph}^\cdot$ (12% в композиционном спектре). Через 25 мин сигнал от $\text{PBN}/^\cdot\text{Cl}$ исчезает, и остаются сигналы от $\text{PBN}/\text{Ph}^\cdot$ и $\text{PBN}/^\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (рис. 2а, спектр 3).

В присутствии DMPO после фотолиза раствора $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{Cl}^-$ наблюдается спектр ЭПР (рис. 2б, спектр 1), представляющий собой суперпозицию сигналов двух аддуктов DMPO. Первый сигнал относится к уже известному $\text{DMPO}/^\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (55% в композиционном спектре). Константы СТБ для второго аддукта указывают на отсутствие протона в β -положении соответствующего нитроксильного радикала. Отметим, что в присутствии ионов хлора и хлорсодержащих соединений, DMPO могут подвергаться окислительно-восстановитель-

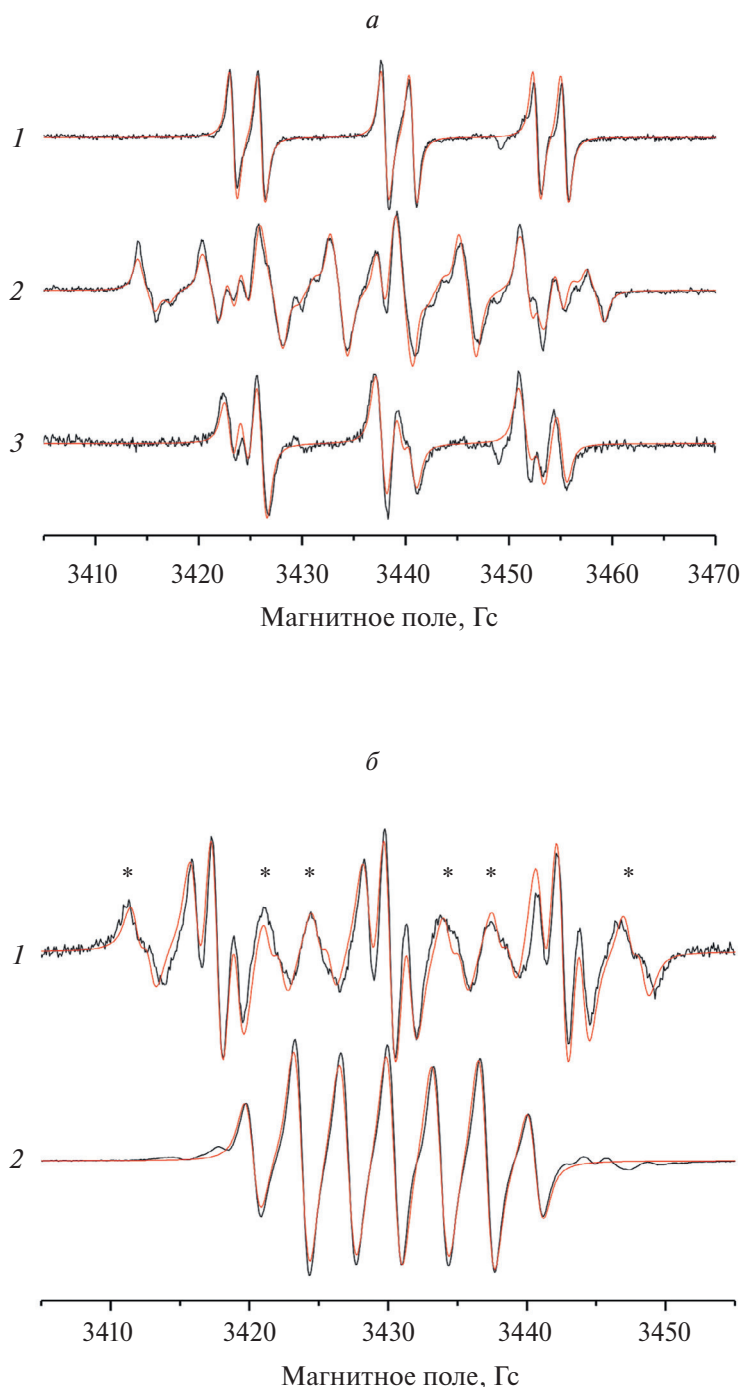
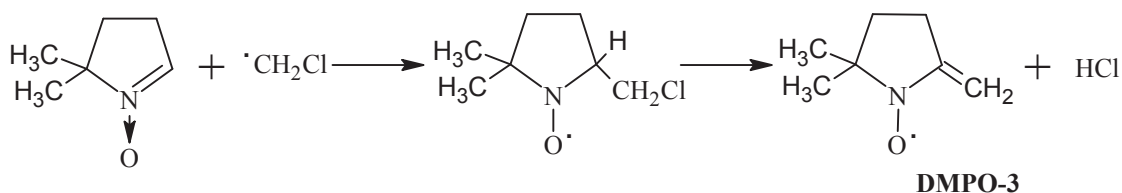


Рис. 2. Экспериментальные (черные линии) и теоретические (красные линии) ЭПР-спектры спин-аддуктов PBN (а) и DMPO (б), зарегистрированные после 3-минутного УФ-облучения $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{Cl}^-$ в CH_2Cl_2 при температуре 290 К; (а) – спектры аддуктов PBN после облучения в течение 0 – (1), 5 – (2), 25 мин (3); б – ЭПР-спектр аддуктов DMPO (1), зарегистрированный после 3-минутного фотолиза раствора (звездочками отмечены линии ЭПР, относящиеся к аддукту $\text{DMPO}/\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$); ЭПР-спектр аддуктов DMPO (2), зарегистрированный после 10-минутного фотолиза раствора.

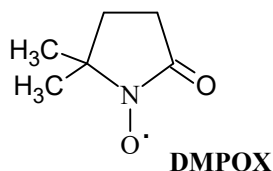
ным реакциям с образованием продуктов, отличных от наблюдаемых в других условиях [28–31]. По константам СТВ и g -фактору можно предположить, что в нашем случае образуется нитро-сильный радикал (DMPO-3) в результате следующих реакций (см. Схему 3).

Облучение раствора диарилиодониевой соли в присутствии DMPO в течение 10 мин изменяет вид спектра (рис. 2б, спектр 2). В нем доминирует (> 90%) сигнал с константами СТВ $a_{\text{N}} = 6.7$ Гс и $a_{\text{H}} = 3.5$ Гс (2H). Отметим, что типичные значения констант СТВ на атоме азота для аддуктов DMPO

Схема 3



лежат в диапазоне $\sim 12\text{--}16$ Гс [20], если реакция присоединения короткоживущего радикала протекает по обычной схеме (см. Схему 2). Полученное в нашем эксперименте значение константы a_N значительно отличается. Отметим также отсутствие константы на протоне в β -положении. Полученные значения констант СТВ близки к константам 5,5-диметил-2-пирролидон-оксильного радикала (DMPOX) [28–31], который образуется в результате окислительной реакции DMPO. Структура данного радикала представлена ниже:



Трифенилфосфин $(Ph)_3P$

Как мы предположили ранее [6–8], при фотолизе илуда **1** образующиеся радикалы содержат трифенилфосфониевую группу. Поэтому с использованием спиновых ловушек были исследованы радикалы, возникающие при фотолизе трифенилфосфина $(Ph)_3P$ в CH_2Cl_2 . Согласно данным работ [32, 33] фотолиз $(Ph)_3P$ ведет к образованию радикалов Ph^\bullet и Ph_2P^\bullet . Спектры ЭПР спиновых аддуктов PBN (рис. 3, спектр 1) и DMPO (рис. 3, спектр 2), регистрируемых при фотолизе трифенилфосфина $(Ph)_3P$ в растворе CH_2Cl_2 , представляют собой суперпозицию нескольких сигналов, относящихся к аддуктам с разными захваченными радикалами (табл. 1).

Спектр ЭПР аддуктов PBN описывается суперпозицией двух сигналов. Первый сигнал можно отнести к аддукту PBN/Ph^\bullet (30% в композиционном спектре), так как значения его спектральных параметров практически совпадают с величинами для PBN/Ph^\bullet , полученными нами при фотолизе $Ph_2I^+Cl^-$ и известными из работы [28]. Значения констант СТВ второго сигнала (70% в композиционном спектре) близки к аддукту PBN с радикалом Ph_2P^\bullet . По данным, приведен-

ным в работах [32, 33], значения констант СТВ для PBN/Ph_2P^\bullet составляют: $a_N = 14.1$ Гс, $a_H = 3.2$ Гс, $a_P = 18.2$ Гс в бензоле. Как отмечалось выше, величины изотропных констант СТВ зависят от полярности растворителя, поэтому незначительное различие в них может наблюдаться для разных растворителей. Отметим, что значения констант СТВ на атоме фосфора в известных аддуктах PBN с фосфор-центрированными радикалами лежат в диапазоне $17\text{--}19$ Гс [20, 32, 34].

Спектр ЭПР аддуктов DMPO представляет собой суперпозицию трех сигналов. Параметры первого сигнала соответствуют величинам для $DMPO/\cdot PPh_2$ (40% в композиционном спектре). Согласно данным из работ [20, 32, 34] значения констант СТВ этого аддукта в бензоле – $a_N = 13.6$ Гс, $a_H = 18.3$ Гс, $a_P = 37.2$ Гс, что соответствует с полученным в нашем эксперименте результатам. Вторым захваченным радикалом (20% в композиционном спектре) можно считать Ph^\bullet , так как расчетные значения констант СТВ хорошо согласуются с данными, приведенными в работах [20, 35]. Третьим захваченным радикалом (40% в композиционном спектре) может быть $\cdot CHCl_2$. На это указывает величина g -фактора данного аддукта и значения констант СТВ на атоме азота и водорода, которые отличаются от значений для захваченного $\cdot CH_2Cl$ радикала. Интересно отметить, что данный радикал при фотолизе CH_2Cl_2 нами не регистрировался (см. выше).

Фенилацетилен

Как отмечалось выше, реакции смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами создают дополнительные возможности для получения новых, ранее труднодоступных фосфорсодержащих гетероциклических соединений, позволяя синтезировать их в одну стадию при комнатной температуре. Для определения механизма данных реакций необходимо знать прежде всего какие радикалы могут образовываться в самом ацетилене. В данной работе нами был выбран фенилацетилен.

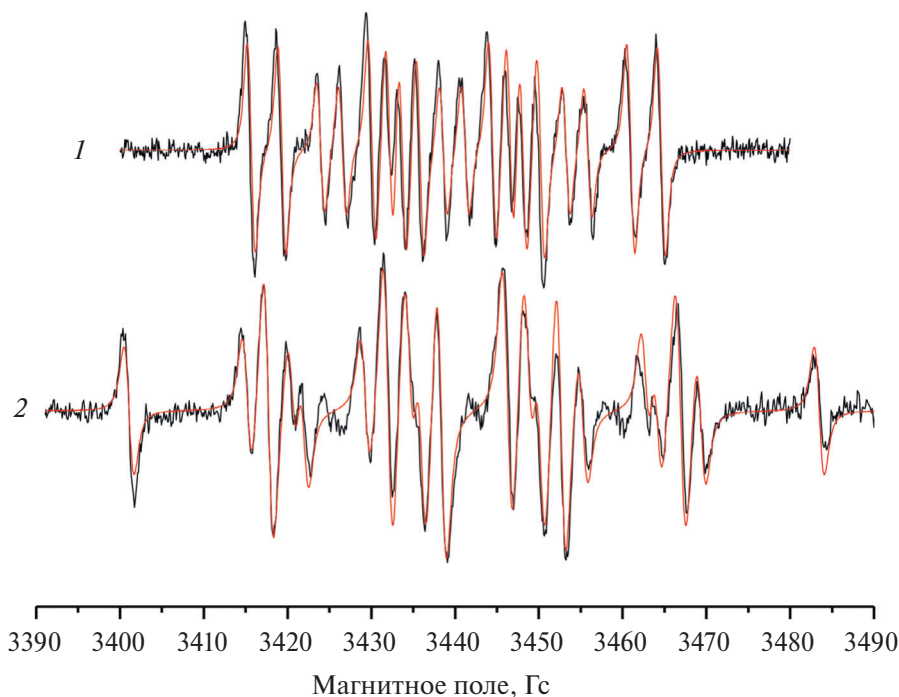


Рис. 3. Экспериментальные (черные линии) и теоретические (красные линии) ЭПР-спектры спиновых аддуктов, зарегистрированные после УФ-облучения раствора $(\text{Ph})_3\text{P}$ в CH_2Cl_2 при 290 К: 1 – спектр аддуктов PBN, зарегистрированный после 80-секундного УФ-облучения раствора; 2 – спектр ЭПР аддуктов DMPO после 120-секундного УФ-облучения раствора.

Полученные ЭПР-спектры аддуктов PBN в растворе фенилацетилена описываются суперпозицией двух основных сигналов (рис. 4, спектр 1, табл. 1). Значения спектральных параметров первого сигнала близки по величине к аддукту $\text{PBN}/\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (49% в композиционном спектре). Вторым захваченным радикалом (51% в композиционном спектре), может быть радикал со структурой, подобной радикалу $\text{Ph}-\cdot\text{C}=\text{CH}-\text{R}$, ведущему полимеризацию ацетиленов [36]. Отметим, что значение константы СТВ на атоме азота второго радикала достаточно большое (~ 15.9 Гс), что характерно для присоединенных алкильных радикалов [20, 37–39].

В растворе фенилацетилена после фотолиза в присутствии DMPO также детектируются несколько аддуктов с разными захваченными радикалами (рис. 4, спектр 2, табл. 1). Доминирующим нитроксильным радикалом ($> 90\%$ в композиционном спектре), как и в случае с PBN, предположительно, является аддукт DMPO с радикалом $\text{Ph}-\cdot\text{C}=\text{CH}-\text{R}$, ведущим полимеризацию. Его значения магнитно-резонансных параметров наиболее близки к известным в литературе данным для $\text{DMPO}/\text{Ph}\cdot$ и $\text{DMPO}/\cdot\text{CH}_2\text{Ph}$ [20, 35].

Вторым по вкладу в композиционный спектр (чуть более 7%) может быть нитроксильный радикал с константами СТВ $a_{\text{N}} = 15.2$ Гс и $a_{\text{H}} = 2.5$ Гс (2H). Как и при фотолизе раствора дифенилиодониевой соли, данный нитроксильный радикал может быть продуктом окислительно-восстановительных реакций DMPO в растворе. Константы СТВ других радикалов определить не представляется возможным из-за их слабых сигналов в суперпозиционном ЭПР-спектре.

Илуд 1

В работах [6–8] показано, что при фотолизе илида I происходит образование радикальных интермедиатов, была предложена схема радикального распада илида (*Схема 1*) и зарегистрированы долгоживущие радикалы 2 с помощью стационарной ЭПР-спектроскопии. Используя спиновые ловушки, можно предположить какие еще радикалы могут образовываться.

На рис. 5 представлены ЭПР-спектры аддуктов PBN (спектр 1) и DMPO (спектр 2), полученные после фотолиза растворов илида 1 в CH_2Cl_2 .

Спектр аддуктов PBN представляет собой суперпозицию ЭПР-сигналов двух нитроксильных

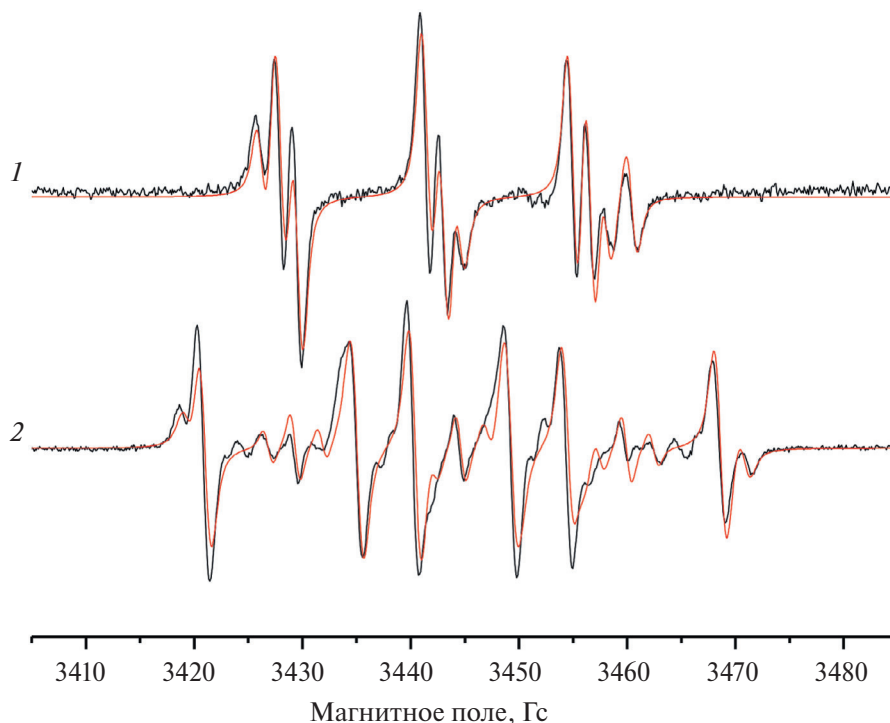
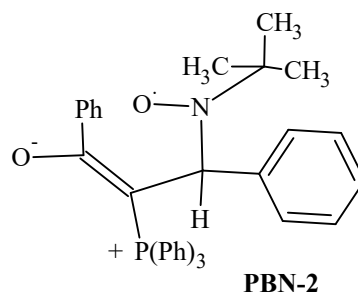


Рис. 4. Экспериментальные (черные линии) и теоретические (красные линии) ЭПР-спектры аддуктов PBN (спектр 1) и DMPO (спектр 2), зарегистрированные после УФ-облучения раствора фенилацетилена в CH_2Cl_2 при 290 К.

радикалов (на рис. 5 их линии ЭРП отмечены “+” и “*”). Значения констант СТВ первого радикала (линии ЭПР отмечены значком “*” на рис. 5, спектр 1) близки к данным для нитроксильного радикала, образовавшегося в результате реакции спиновой ловушки с атомом фтора, т.е. $\text{PBN}/\text{F}^\bullet$. Согласно данным из работ [20, 40, 41], значения констант СТВ на атомарном фторе в аддуктах PBN находятся в диапазоне 35–49 Гс, что близко к значению в 50 Гс, полученному нами. Этот результат указывает на возможное участие противоиона (BF_4^-) в фотохимических реакциях илида **1**.

Второй радикал (линии ЭПР отмечены значком “+” на рис. 5, спектр 1) относится к аддукту с захваченным углерод-центрированным радикалом, в структуре которого близко от реакционного центра находится атом со спином 1/2. Этим радикалом, согласно структуре илида **1**, может быть атом фосфора. В работе [8] расшифрована сверхтонкая структура ЭПР-спектров долгоживущего радикала и предложена его структурная формула (радикал **2** на Схеме 1). По нашему мнению, именно радикал **2** реагирует с ловушкой с образованием аддукта PBN-2:



Сравнение значений магнитно-резонансных параметров данного аддукта с параметрами аддуктов с фосфор-центрированными радикалами (см. выше) подтверждает наше предположение. Значения констант СТВ на атоме фосфора значительно меньше в наблюдаемом нами радикале, а константа СТВ на водороде больше и по своей величине близка к константе на атоме фосфора в данном нитроксильном радикале (табл. 1).

В растворе CH_2Cl_2 илида **1** в присутствии DMPO после фотолиза детектируется интенсивный ЭПР-спектр (рис. 5, спектр 2). Моделирование спектра предполагало наличие трех разных радикалов в растворе. Значения магнитно-резонансных параметров первых двух аддуктов DMPO хорошо известны в литературе [11, 20], их относят к $\text{DMPO}/\text{Ph}^\bullet$ (на рис. 5 спектр 2 отмечены знач-

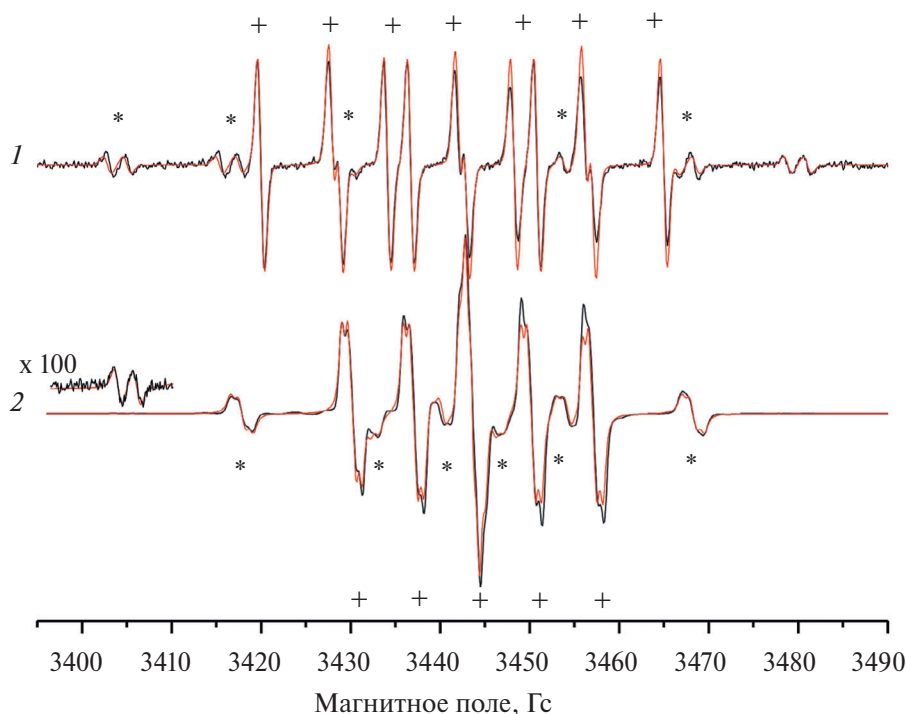
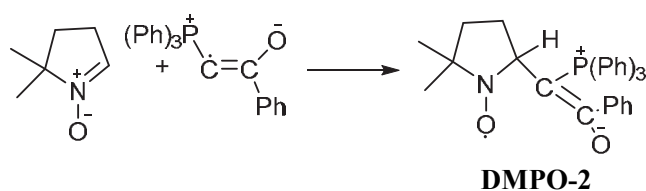


Рис. 5. Экспериментальные (черные линии) и теоретические (красные линии) спектры ЭПР аддуктов PBN (спектр 1) и DMPO (спектр 2) после фотолиза ($\lambda = 365$ нм) раствора илида **1** в CH_2Cl_2 при 290 К. На вставке — усиленная в 100 раз низкочастотная компонента сигнала от DMPO/ F^\bullet -радикала.

ком “*”) и DMPO/ F^\bullet (рис. 5, спектр 2, вставка). Наличие DMPO/ Ph^\bullet в растворе подтверждает механизм фотораспада илидов, предложенный нами в работах [6–8].

Третьим захваченным радикалом в растворе по аналогии с PBN может быть радикал **2** илида. Согласно классической схеме (Схема 2), при его реакции с DMPO должен образоваться нитроксильный радикал (DMPO-2):

Схема 4



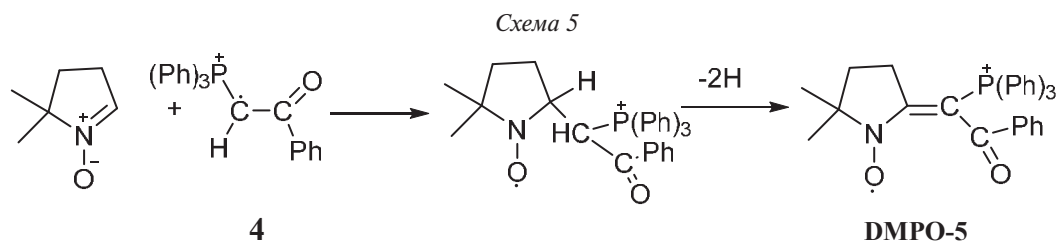
Однако в спектре полученного аддукта отсутствует расщепление на β -протоне и значение константы СТВ на атоме азоте ($a_N = 6.9$ Гс) существенно ниже стандартного значения. Образование аддукта с таким низким значением a_N может указывать на то, что присоединенный радикал является протонированной формой радикала **2**. Тогда, согласно результатам, приведенным в работах [30, 31], в исследуемой системе могут протекать реакции, представленные на Схеме 5.

В результате этих реакций образуется аддукт DMPO-5. Именно данная структура аддукта удовлетворительно объясняет значения констант СТВ на азоте, фосфоре и двух протонах пирролинового цикла (табл. 1).

Образование радикала **4** предполагалось ранее на основе анализа спектра ЭПР, регистрируемого в процессе фотолиза **1** при комнатной температуре [6].

Отметим, что в литературе хорошо известны значения параметров аддуктов PBN и DMPO с фосфор-центрированными радикалами и нет данных, с которыми можно было бы сравнивать параметры по углерод-центрированным радикалам с близко находящимся в структуре атомом фосфора. Идентификация и объяснение значений магнитно-резонансных параметров спиновых аддуктов PBN и DMPO с радикалами **2** и **4** выполнены впервые.

Как показано в работах [16, 17, 19], фотохимические реакции смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами являются сложными и многостадийными. В настоящей работе определены радикальные интермедиаты отдельных соединений, участвующих в таких реакциях, необходимые для понимания механизма их



действия в смеси илидов с ацетиленами. В дальнейшем планируются исследования фотохимических реакций илидов с разными ацетиленами и в разных растворителях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В присутствии спиновых ловушек PBN и ДМРО, проведено ЭПР-исследование фотохимической реакции распада смешанного фосфониево-иодониевого илида и соединений, участвующих в его реакциях с ацетиленами в растворе CH_2Cl_2 . Определены значения магнитно-резонансных параметров образующихся аддуктов, позволившие идентифицировать структуру захваченных радикалов. Полученные результаты подтвердили радикальный механизм фотораспада илида, предложенный в более ранних наших работах.

Показано, что как спиновая ловушка ДМРО, так и ее аддукты, образующиеся в фотохимических реакциях смешанных фосфониево-иодониевых илидов в растворе CH_2Cl_2 могут подвергаться окислительно-восстановительным реакциям, в результате которых образуются нитроксильные радикалы с нетипичными значениями констант СТВ. Наличие радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, $\cdot\text{CHCl}_2$ доказывает, что дихлорметан в фотохимических реакциях может выступать не только как растворитель, но и как реагент.

Спектральные измерения методом ЭПР-спектроскопии проводились в Центре коллективного пользования ИБХФ РАН “Новые материалы и технологии”.

Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН (тема № 122041400114-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baumgartner T. // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. № 5. P. 1613; <https://doi.org/10.1021/ar500084b>
2. Regulska E., Romero-Nieto C. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 31. P. 10344; <https://doi.org/10.1039/C8DT01485J>

3. Duffy M. P., Delaunay W., Bouit P. et al. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 19. P. 5296; <https://doi.org/10.1039/C6CS00257A>
4. Belyaev A., Chen Y.-T., Su S.-H. et al. // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 79. P. 10954; <https://doi.org/10.1039/C7CC06882D>
5. Kampmeier J. A., Nalli T. W. // J. Org. Chem. 1994. V. 59. № 6. P. 1381; <https://doi.org/10.1021/jo00085a030>
6. Некипелова Т.Д., Каспаров В.В., Коварский А.Л. и др. // Докл. АН. 2017. Т. 474. № 6. С. 707.
7. Некипелова Т. Д., Мотякин М. В., Каспаров В. В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 19.
8. Потапов И. Д., Мотякин М. В., Некипелова Т. Д., Подругина Т. А. // Изв. АН. Сер. хим. 2024. Т. 73. № 3. С. 523.
9. Villamena F.A. Reactive species detection in biology. From Fluorescence to Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, Science, 2016.
10. Davies M. J. // Methods. 2016. V. 109. P. 21; <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2016.05.013>
11. Janzen E. G., Coulter G. A., Oehler U. M. et al. // Can. J. Chem. 1982. V. 60. № 21. P. 2725; <https://doi.org/10.1139/v82-392>
12. Chumakova N. A., Lazhko A. E., Matveev M. V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 16. № 8. P. 1397; <https://doi.org/10.1134/S1990793122080073>
13. Ivanova T. A., Zubanova E. M., Popova A. A. et al. // Russ. J. Physical Chemistry B. 2022. V. 16. № 7. P. 1208; <https://doi.org/10.1134/S1990793122070089>
14. Ivanova T. A., Melnikov M. Ya., Timashev P. S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 2. P. 471; <https://doi.org/10.1134/S1990793123020276>
15. Popova A. A., Golubeva E. N. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 7. P. 1540; <https://doi.org/10.1134/S1990793123070187>
16. Matveeva E. D., Podrugina T. A., Pavlova A. S. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2009. V. 14. P. 2323; <https://doi.org/10.1002/ejoc.200801251>
17. Matveeva E. D., Vinogradov D. S., Podrugina T. A. et al. // Ibid. 2015. V. 33. P. 7324; <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500876>
18. <http://www.niehs.nih.gov/research/resources/software/toxpharm/tools/index.cfm>
19. Levina I.I., Klimovich O.N., Vinogradov D.S. et al. // J. Phys. Org. Chem. 2018. V. 31. № 7. P. e3844.

20. *Buettner G.R.* // Free Radical Biol. Med. 1987. V. 3. P. 259.
21. *Davies M. J., Slater T. F.* // Chem.-Biol. Interact. 1986. V. 58. № 2. P. 137.
22. *Sang H., Janzen E. G., Poyer J. L. et al.* // Free Radical Biol. Med. 1997. V. 22. № 5. P. 843.
23. *Brusa M.A., Di Iorio Y., Churio M.S. et al* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 268. № 1-2. P. 29;
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.12.008>
24. *Calza P., Minero C., Pelizzetti E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 21. P. 3765;
<https://doi.org/10.1039/A703867D>
25. *Calza P., Minero C., Pelizzetti E.* // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. № 8. P. 2198;
<https://doi.org/10.1021/es960660x>
26. *Romanczyk P. P., Kurek S. S.* // Electrochim. Acta. 2020. V. 351. P. 136404;
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136404>
27. *Dektar J.L., Hacker N.P.* // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 639;
<https://doi.org/10.1021/jo00289a045>
28. *Bernofsky C., Bandara B.M.R., Hinojosa O.* // Free Radical Biol. Med. 1990. V. 8. № 3. P. 231.
29. *Stan S., Daeschel M.A.* // J. Agric. Food Chem. 2005. V. 53. № 12. P. 4906;
<https://doi.org/10.1021/jf047918k>
30. *Aurich H.G., Schmidt M., Schwerzel Th.* // Ber. 1985. V. 118. P. 1086.
31. *Bandara B.M.R., Hinojosa O., Bernofsky C.* // J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 2652.
32. *Sueishi Y., Miyake Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. V. 70. P. 397.
33. *Sueishi Y., Nishihara Y.* // J. Chem. Research (S). 2001. P. 84.
34. *Noel-Duchesneau L., Lagadic El., Morlet-Savary F. et al.* // Org. Lett. 2016. V. 18. P. 5900.
35. *Chignell C.F., Motten A.G., Sik R.H. et al.* // Photochem. Photobiol. 1994. V. 59. № 1. P. 5.
36. *Hwang J.S., Tsonis C.P.* // Polymer. 1981. V. 22. № 11. P. 1462.
37. *Novakov C.P., Feierman D., Cederbaum A.I. et al.* // Chem. Res. Toxicol. 2001. V. 14. № 9. P. 1239;
<https://doi.org/10.1021/tx015507h>
38. *Kunitake T., Murakami S.* // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1974. V. 12. № 1. P. 67.
39. *Candra H., Davidson I.M.T., Symons M.C.R.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1983. V. 79. № 11. P. 2705.
40. *Pryor W.A., Nuggehalli S.K., Scherer K.V. et al.* // Chem. Res. Toxicol. 1990. V. 3. P. 2.
41. *Ebersson L.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1992. № 10. P. 1807;
<https://doi.org/10.1039/P29920001807>

SPIN ADDUCTS IN PHOTOLYSIS OF MIXED BENZOYL PHOSPHONIUM- IODONIUM YLIDES IN DICHLOROMETHANE

I. D. Potapov^{1,2}, M. V. Motyakin¹, T. A. Podrugina², T. D. Nekipelova^{1*}

¹*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Moscow State Lomonosov University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*

*E-mail: nekip@sky.chph.ras.ru

Mixed phosphonium-iodonium ylides are of interest as reactants for the synthesis of new heterocyclic compounds. Recently it has been shown that the reactions of the phosphonium-iodonium ylides under the action of light occurs with the formation of radicals. The radicals generated in the photolysis of the ylide itself and the compounds, which are its fragments, diphenyliodonium salt and triphenylphosphine, as well as participating in its reactions, dichloromethane and phenylacetylene, have been studied with the use of PBN and DMPO spin traps. The obtained results have confirmed the radical mechanism of the photodecomposition of the ylide and allowed to specify the composition of primary radicals generated in the photolysis. The unknown magnetic-resonance parameters for some radicals have been determined.

Keywords: phosphonium-iodonium ylides, photolysis, spin traps, PBN and DMPO, radical intermediates, EPR spectroscopy.

REFERENCES

1. T. Baumgartner, Acc. Chem. Res. **47**, 1613 (2014).
<https://doi.org/10.1021/ar500084b>
2. E. Regulska, C. Romero-Nieto, Dalton Trans. **47**, 10344 (2018).
<https://doi.org/10.1039/C8DT01485J>
3. M.P. Duffy, W. Delaunay, P. Bouit et al, Chem. Soc. Rev. **45**, 5296 (2016).
<https://doi.org/10.1039/C6CS00257A>
4. A. Belyaev, Y.-T. Chen, S.-H. Su et al, Chem. Commun. **53**, 10954 (2017).
<https://doi.org/10.1039/C7CC06882D>
5. J.A. Kampmeier, T.W. Nalli, J. Org. Chem. **59**, 1381 (1994).
<https://doi.org/10.1021/jo00085a030>
6. T.D. Nekipelova, V.V. Kasparov, A.L. Kovarskii et al, Dokl. Phys. Chem. **474**, 109 (2017).
<https://doi.org/10.1134/S0012501617060070>
7. T.D. Nekipelova, M.V. Motyakin, V.V. Kasparov et al, Russ. J. Phys. Chem. B **13**, 907 (2019).
<https://doi.org/10.1134/S1990793119060265>
8. I.D. Potapov, M.V. Motyakin, T.D. Nekipelova, T.A. Podrugina, Russ. Chem. Bull., **73**, 523 (2024).
<https://doi.org/10.1007/s11172-024-4161-6>
9. F.A. Villamena, *Reactive species detection in biology. From Fluorescence to Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy* (Elsevier, Amsterdam, 2016).
10. M. J. Davies, Methods **109**, 21 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2016.05.013>
11. E.G. Janzen, G.A. Coulter, U.M. Oehler et al, Canad. J. Chem. **60**, 2725 (1982).
<https://doi.org/10.1139/v82-392>
12. N.A. Chumakova, A.E. Lazhko, M.V. Matveev et al, Russ. J. Phys. Chem. B. **16**, 1397 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122080073>
13. T.A. Ivanova, E.M. Zubanova, A.A. Popova et al, Russ. J. Phys. Chem. B. **16**, 1208 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122070089>
14. T.A. Ivanova, M.Ya. Melnikov, P.S. Timashev, E.N. Golubeva, Russ. J. Phys. Chem. B. **17**, 471 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020276>
15. A.A. Popova, E.N. Golubeva, Russ. J. Phys. Chem. B. **17**, 1540 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123070187>
16. E.D. Matveeva, T.A. Podrugina, A.S. Pavlova et al, Eur. J. Org. Chem. **14**, 2323 (2009).
<https://doi.org/10.1002/ejoc.200801251>
17. E.D. Matveeva, D.S. Vinogradov, T.A. Podrugina et al, Eur. J. Org. Chem. **33**, 7324 (2015).
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201500876>
18. <http://www.niehs.nih.gov/research/resources/software/toxpharm/tools/index.cfm>
19. I.I. Levina, O.N. Klimovich, D.S. Vinogradov et al, J. Phys. Org. Chem. **31**, e3844 (2018).
20. G.R. Buettner, Free Radic. Biol. Med. **3**, 259 (1987).
21. M. J. Davies, T. F. Slater, Chem.-Biol. Interact. **58**, 137 (1986).
22. H. Sang, E. G. Janzen, J. L. Poyer et al, Free Radic. Biol. Med. **22**, 843 (1997).
23. M.A. Brusa, Y. Di Iorio, M.S. Churio et al, J. Mol. Catal. A: Chem. **268**, 29 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.12.008>
24. P. Calza, C. Minero, E. Pelizzetti, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, 3765 (1997).
<https://doi.org/10.1039/A703867D>
25. P. Calza, C. Minero, E. Pelizzetti, Environ. Sci. Technol. **31**, 2198 (1997).
<https://doi.org/10.1021/es960660x>
26. P. P. Romanczyk, S. S. Kurek, Electrochim. Acta. **351**, 136404 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136404>
27. J.L. Dektar, N.P. Hacker, J. Org. Chem. **55**, 639 (1990).
<https://doi.org/10.1021/jo00289a045>

28. C. Bernofsky, B.M.R. Bandara, O. Hinojosa, *Free Radic. Biol. Med.* **8**, 231 (1990).
29. S. Stan, M.A. Daeschel, *J. Agric. Food Chem.* **53**, 4906 (2005).
<https://doi.org/10.1021/jf047918k>
30. H.G. Aurich, M. Schmidt, Th. Schwerzel, *Ber.* **118**, 1086 (1985).
31. B. M. R. Bandara, O. Hinojosa, C. Bernofsky, *J. Org. Chem.* **57**, 2652 (1992).
32. Y. Sueishi, Y. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 397 (1997).
33. Y. Sueishi, Y. Nishihara, *J. Chem. Research (S)*. 84 (2001).
34. L. Noel-Duchesneau, El. Lagadic, F. Morlet-Savary et al, *Org. Lett.* **18**, 5900 (2016).
35. C.F. Chignell, A.G. Motten, R.H. Sik et al, *Photochem. Photobiol.* **59**, 5 (1994).
36. J.S. Hwang, C.P. Tsonis, *Polymer.* **22**, 1462 (1981).
37. C.P. Novakov, D. Feierman, A.I. Cederbaum et al, *Chem. Res. Toxicol.* **14**, 1239 (2001).
<https://doi.org/10.1021/tx015507h>
38. T. Kunitake, S. Murakami, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 67 (1974).
39. H. Candra, I.M.T. Davidson, M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **79**, 2705 (1983).
40. W.A. Pryor, S.K. Nuggehalli, K.V. Scherer et al, *Chem. Res. Toxicol.* **3**, 2 (1990).
41. L. Ebersson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **10**, 1807 (1992).
<https://doi.org/10.1039/P29920001807>