

A. V. Gushchin¹, O. S. Kalistratova¹, A. I. Maleeva¹,
V. A. Kuropatov², D. N. Yemelyanov¹¹Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
23 Gagarin Av., Nizhny Novgorod, 603950, Russia,²G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS,
49 Tropinina St., Nizhny Novgorod, 603137, Russia
E-mail: gushchin4@yandex.ru**Tert-butyl-diphenylmethylnitroxyl radical formation
with the reaction of triphenylbismuth dicrotonate
and C-phenyl-N-tert-butyl nitron in benzene**

Decomposition of triphenylbismuth dicrotonate in diffused light in benzene in the presence of spin trap of C-phenyl-N-tert-butyl nitron leads to formation of phenyl radicals which are registered as the adduct PhCH(Ph)N(O•)Bu-t.

Triphenylbismuth dicrotonate Ph₃Bi(O₂CCH=CHCH₃)₂ in benzene solution in the presence of C-phenyl-N-tert-butyl nitron PhCH=N(O)Bu-t decomposes in light. An adduct of phenyl radical and spin trap PhCH(Ph)N(O•)Bu-t was registered by ESR method.

Keywords: electron spin resonance; triphenylbismuth dicrotonate; C-phenyl-N-tert-butyl nitron

Received: 01.03.2017; accepted: 03.04.2017; published: 14.07.2017.

A. В. Гушин¹, О. С. Калистратова¹, А. И. Малеева¹,
В. А. Куропатов², Д. Н. Емельянов¹¹Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, г. Нижний Новгород, 603950, Россия²Институт металлорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
ул. Тропинина, 49, г. Нижний Новгород, 603137, Россия

E-mail: gushchin4@yandex.ru

**Образование
трет-бутилдифенилметилнитроксильного радикала
в реакции дикротоната трифенилвисмута
и С-фенил-N-трет-бутилнитрона в бензоле**

Распад дикротоната трифенилвисмута на рассеянном свете в бензоле в присутствии спиновой ловушки С-фенил-N-трет-бутилнитрона приводит к образованию фенильных радикалов, которые регистрируются как аддукт PhCH(Ph)N(O•)Bu-t.

Дикротонат трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ в присутствии *C*-фенил-*N*-*tert*-бутилнитрона $\text{PhCH}=\text{N}(\text{O})\text{Bu}-t$ на свету распадается в бензоле. Аддукт фенильного радикала и спиновой ловушки $\text{PhCH}(\text{Ph})\text{N}(\text{O}\bullet)\text{Bu}-t$ был зафиксирован методом ЭПР.

Ключевые слова: ЭПР; дикротонат трифенилвисмута; *C*-фенил-*N*-*tert*-бутилнитрон.

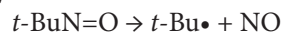
Поступило: 01.03.2017; принято: 03.04.2017; опубликовано: 14.07.2017.

© Gushchin A. V., Kalistratova O. S., Maleeva A. I., Kuropatov V. A., Yemelyanov D. N., 2017

Introduction

Polymethylmethacrylate with organobismuth compounds additives was known to be obtained with the radical polymerization in the presence of peroxide initiators [1, 2]. It was established that Bi(V) acrylates accelerated the polymerization reaction. It was suggested that the acceleration was caused by decomposition of organometallic compounds on exposure by diffused light, as the polymerization slowed in the dark. The character of the process was not studied. When various diacyl derivatives of triphenylbismuth were used, no significant change in polymerization rate or molar mass was observed, indicating the predominant role of the $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{V})$ fragment. Besides, the previous study of the photo-induced cation polymerization of oxiranes and vinyl monomers was carried out with triaryl(1-pyrenyl)bismuth salts as initiators [3, 4]. When such compounds were irradiated by visible light, the homolysis of Bi–C(pyrene) bond occurred with the formation of pyrenyl radical and cation radical of triaryl bismuth, which subsequently initiated polymerization. It is also known that organometallic compounds of bismuth(III) can cause the controlled living radical polymerization [5, 6]. Recently a phenyl-*tert*-butylnitroxyl stable radical was fixed in the triphenylbismuth dicro-

tonate reaction with 2-methyl-2-nitrosopropane [7]. That result isn't clear proof of the phenyl radical formation by light discharge of organometallic compounds, because of spin trap 2-methyl-2-nitrosopropane in diffused light can be cleaved to give initial *tert*-butyl radicals. So, phenyl radical could be a secondary product of homolytic substitution reaction:



That is why the aim of present work was investigation of triphenylbismuth dicrotonate decomposition reaction in light in the presence of another spin trap *C*-phenyl-*N*-*tert*-butylnitron which is stable for sun light.

The triphenylbismuth dicrotonate was chosen as organobismuth(V) derivative with good solubility in benzene, hydrolytical and oxidative stability on air. The structure of this compound has been studied [8]. The thermal stability of this compound was investigated by thermogravimetric analysis. The experimental data were used to calculate the standard thermodynamic functions: heat capacity, enthalpy, entropy and Gibbs energy over the range from $T = 0$ to 400–420 K. For the compounds under study the standard entropy of formation was calculated at $T = 298.15$ K [9].

Experimental

ESR spectra were registered on the Bruker ER200D9.5 GHz in degassed tubes.

Benzene, Et₂O and THF were dried over anhydrous calcium chloride, then distilled and kept over sodium wire. Chloroform was dried over anhydrous calcium chloride and distilled. Hexane was used without previous purification. Anhydrous BiCl₃ was purified by sublimation (350 °C, 0.5 torr).

Triphenylbismuth was synthesized according to conventional procedure [10] from BiCl₃ and PhMgBr with the use of the benzene and THF (1:2) mixture as the solvent.

The synthesis of triphenylbismuth dicrotonate was carried out according to conventional procedure [11] by the oxidative addition reaction at room tempera-

ture in Et₂O from triphenylbismuth, crotonic acid and *tert*-butylhydroperoxide (reagent ratio 1:2:1). The product was purified by recrystallization from the medium hexane – chloroform (4:1). The yield of the purified reaction product was 73 %, melting point 153 °C.

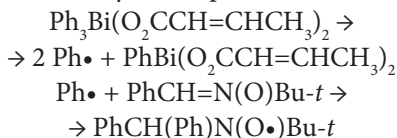
The synthesis of PBN performed [12] from benzaldehyde, *tert*-butylamine and hydrogen peroxide.

Triphenylbismuth dicrotonate decomposition in diffused light was prepared as follows: in one elbow of tube a sample of PBN (0.2 mmol) was placed, while the other elbow was filled by the benzene solution of triphenylbismuth dicrotonate (1 mL, 0.2 mol/L concentration). The ampoule was degassed, sealed and after mixing the ESR spectrum was registered.

Results and Discussion

We have investigated the decomposition of triphenylbismuth dicrotonate in benzene in the presence of PBN PhCH=N(O)Bu-*t* by ESR method in a sealed and degassed ampoule in diffuse light. The choice of the solvent is due to its low activity in radical reactions at the chosen conditions.

We recorded ESR spectrum of the mixture and found an adduct of spin trap PhCH(Ph)N(O•)Bu-*t* with phenyl radical, formed by decomposition reaction:



The ESR spectrum of triphenylbismuth dicrotonate in benzene (with PBN as the spin trap) is shown in Fig. 1.

For the adduct PhCH(Ph)N(O•)Bu-*t* the values of hyperfine interaction constants have been determined: $a_N = 14.4$ Oe,

$a_H = 2.2$ Oe, $g = 2.0060$, which are in agreement with the literature data for the addition compound generated in benzene by photolysis of Ph₃Bi ($a_N = 14.5$ Oe, $a_H = 2.3$ Oe), Ph₃Sb ($a_N = 13.2$ Oe, $a_H = 2.2$ Oe), Ph₃As ($a_N = 13.4$ Oe, $a_H = 2.2$ Oe) [13].

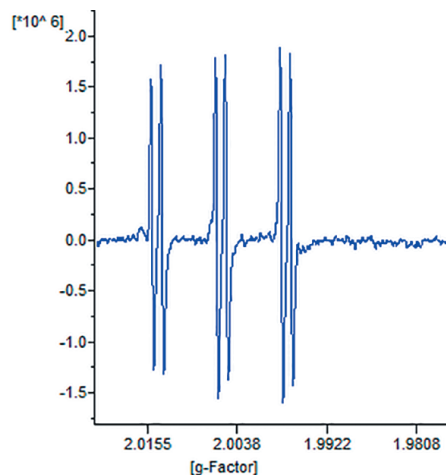


Fig. 1. The ESR spectrum of triphenylbismuth dicrotonate in benzene, the spin trap is PBN

Conclusions

Decomposition of triphenylbismuth dicrotonate in diffused light in benzene solution in the presence of C-phenyl-N-

tert-butylnitron leads to formation of phenyl radicals which are registered in the form of the adduct PhCH(Ph)N(O•)Bu-*t*.

Acknowledgements

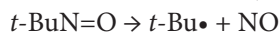
This research was supported by Goszadanie RF.

In Russian

Введение

Ранее методом радикальной полимеризации в присутствии инициаторов был получен полиметилметакрилат (ПММА) с добавками различных металлоорганических соединений Bi(V) [1, 2]. Было установлено, что наличие акрилатов Bi(V) ускоряет протекание полимеризации. Предположили, что это ускорение вызвано распадом металлоорганических соединений под действием рассеянного света, т. к. в темноте полимеризация замедлялась. При этом характер процесса изучен не был. При использовании различных диацилатных производных трифенилвисмута не наблюдалось значительных изменений в скорости полимеризации и их молекулярной массе, что свидетельствует о превалирующей роли фрагмента Ph₃Bi(V). Также ранее была изучена фотоиндуцированная катионная полимеризация оксиранов и виниловых мономеров, в которой инициаторами выступали соли триарил(1-пиренил)висмута [3, 4]. При облучении таких соединений видимым светом происходит гомолиз связи Bi–C(пирен) с образованием пиренильного радикала и катион-радикала триарилвисмута, который в дальнейшем и инициирует полимеризацию. Также известно, что металлоорганиче-

ские соединения висмута(III) способны вызывать контролируемую живую радикальную полимеризацию [5, 6]. Недавно, фенил-*трет*-бутилнитроксильный стабильный радикал был зафиксирован в реакции дикротоната трифенилвисмута с 2-метил-2-нитропропаном [7]. Этот результат не является четким доказательством образования фенильного радикала при распаде металлоорганического соединения на рассеянном свете, т. к. спиновая ловушка 2-метил-2-нитропропан может распадаться с образованием исходных *трет*-бутильных радикалов. Таким образом, фенильный радикал может быть вторичным продуктом реакции гомолитического замещения:



Поэтому целью настоящей работы было исследование реакции разложения дикротоната трифенилвисмута на свету в присутствии другой спиновой ловушки C-фенил-N-*трет*-бутилнитрона, которая стабильна на солнечном свету.

Дикротонат трифенилвисмута был выбран в качестве металлоорганического производного висмута(V) с хорошей растворимостью в бензоле, гидролитической и окислительной стабильностью

на воздухе. Структура этого соединения изучена [8]. Термостабильность этого соединения исследовалась с помощью термогравиметрического анализа. Экспериментальные данные были использованы для расчета стандартных термо-

динамических функций: теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в диапазоне от $T = 0$ до 400–420 К. Для изучаемых соединений стандартная энтропия образования рассчитывалась при $T = 298,15$ К [9].

Экспериментальная часть

ЭПР-спектры регистрировали на приборе Bruker ER200D-SRC с рабочей частотой 9,5 ГГц в дегазированных трубках.

Бензол, Et_2O и ТГФ сушили над безводным хлоридом кальция, перегоняли и хранили над натриевой проволокой. Хлороформ сушили над безводным хлоридом кальция и перегоняли. Петролейный эфир использовали без предварительной очистки. Безводный BiCl_3 очищали сублимацией (350 °С, 0,5 мм рт. ст.).

Трифенилвисмут синтезировали по известной методике [10] из BiCl_3 и PhMgBr с использованием смеси бензола и ТГФ (1:2) в качестве растворителя.

Синтез дикротоната трифенилвисмута проводили по известной методике [11] по реакции окислительного присоединения при комнатной температуре в Et_2O из трифенилвисмута,

котоновой кислоты и *трет*-бутилгидропероксида (соотношение реагентов 1:2:1). Полученный продукт очищали перекристаллизацией из системы: петролейный эфир–хлороформ (4:1). Выход очищенного продукта реакции составил 73 %, температура плавления 153 °С.

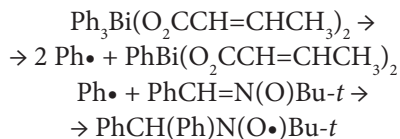
ФБН синтезировали из бензальдегида, трет-бутиламина и пероксида водорода [12].

Приготовление растворов для исследования распада $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ на рассеянном свете проводили следующим образом. В одно колено Н-образной ампулы для ЭПР помещали навеску ФБН (0,2 ммоль), в другое – раствор ФБН (0,2 ммоль/л) в бензоле (1 мл, концентрация 0,2 моль/л). Ампулу дегазировали, запаивали и после смешения содержимого регистрировали спектр ЭПР.

Результаты и обсуждение

Исследовали распад дикротоната трифенилвисмута методом ЭПР в бензоле в присутствии ФБН $\text{PhCH}=\text{N}(\text{O})\text{Bu}-t$. Выбор растворителя обусловлен тем, что он малоактивен в радикальных реакциях в данных условиях.

Мы зарегистрировали спектр ЭПР смеси и обнаружили аддукт $\text{PhCH}(\text{Ph})\text{N}(\text{O}\cdot)\text{Bu}-t$ спиновой ловушки с фенильным радикалом, образованный в результате реакции разложения:



ЭПР спектр дикротоната трифенилвисмута в бензоле (спиновая ловушка ФБН) представлен на рис. 1.

Для аддукта $\text{PhCH}(\text{Ph})\text{N}(\text{O}\cdot)\text{Bu}-t$ определены значения констант сверхтонкого взаимодействия $a_N = 14,4$ Э, $a_H = 2,2$ Э, $g = 2,0060$, что согласуется

с литературными данными по этому аддукту, генерируемому в бензоле в ходе фотолиза Ph_3Bi ($a_N = 14,5 \text{ Э}$, $a_H = 2,3 \text{ Э}$), Ph_3Sb ($a_N = 13,2 \text{ Э}$, $a_H = 2,2 \text{ Э}$), Ph_3As ($a_N = 13,4 \text{ Э}$, $a_H = 2,2 \text{ Э}$) [13].

Заключение

Распад дикротоната трифенилвисмута на рассеянном свете в бензоле в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона протекает с образованием фенильных радикалов, которые зафиксированы в форме аддукта $\text{PhCH}(\text{Ph})\text{N}(\text{O}\cdot)\text{Bu}-t$.

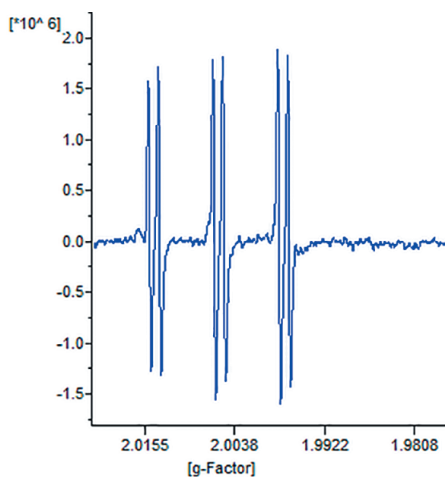


Рис. 1. Спектр ЭПР дикротоната трифенилвисмута в бензоле, спиновая ловушка – ФБН

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Госзадания РФ.

References

1. Dodonov VA, Gushchin AV, Kuznetsova JL, Morugova VA. [Triphenylbismuth and Triphenylantimony Diacrylates in the Synthesis of Metal-containing Polymethylmethacrylate]. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo, Seriya Khimiya* [Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod, Ser Chemistry]. 2004;1(4):86–94. Russian.
2. Gushchin AV, Shashkin DV, Shcherbakova TS, Somov NV, Baranov EV, Fukin GK, Shavyrin AS, Rykalin VI, Dodonov VA. [Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Acrylate and its Insertion into Polymethylmethacrylate]. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo, Seriya Khimiya* [Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod, Ser Chemistry]. 2010;6:68–72. Russian.
3. Matano Y, Shinokura T, Yoshikawa O, Imahori H. Triaryl(1-pyrenyl)bismuthonium Salts: Efficient Photoinitiators for Cationic Polymerization of Oxiranes and a Vinyl Ether. *Org Lett*. 2008;10(11):2167–70. DOI:10.1021/ol8005453.
4. Matano Y. Pentavalent Organobismuth Reagents in Organic Synthesis: Alkylation, Alcohol Oxidation and Cationic Photopolymerization. *Top Curr Chem*. 2012;311:19–44. DOI:10.1007/128_2011_167.
5. Yamago S. Development of Organotellurium-Mediated and Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization Reactions. *J Polym Sci, Part A-1: Polym Chem*. 2006;44:1–12. DOI:10.1002/pola.21154.
6. Yamago S. Precision Polymer Synthesis by Degenerative Transfer Controlled/Living Radical Polymerization Using Organotellurium, Organostibine, and Organo-

- bismuthine Chain-Transfer Agents. *Chem Rev.* 200;109(11):5051–68. DOI:10.1021/cr9001269.
- Gushchin AV, Kalistratova OS, Maleeva AI, Kuropatov VA. Decomposition of triphenylbismuth dicrotonate in light in the presence of 2-methyl-2-nitrosopropane. *Bulletin of the South Ural State University, Series Chemistry.* 2016;8(1):51–6. DOI:10.14529/chem160108.
 - Andreev PV, Somov NV, Kalistratova OS, Gushchin AV, Chuprunov EV. Bis(but-2-enoato- κ O)triphenylbismuth(V). *Acta Crystallogr Sect E: Crystallogr Commun.* 2013;69(6): m333. DOI:10.1107/S1600536813013317.
 - Letyanina IA, Markin AV, Smirnova NN, Klimova MN, Kalistratova OS, Gushchin AV. Calorimetric study of organic compounds of antimony and bismuth $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$ and $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_3)_2$. *J Therm Anal Calorim.* 2016;125(1):339–49. DOI:10.1007/s10973–016–5401–2.
 - Kocheshkov KA, Skoldinov AP, Zemlyanskii NN. *Metody elementoorganicheskoy khimii. Sur'ma, vismut [Methods of Organometallic Chemistry. Antimony, Bismuth].* Moscow: Nauka; 1976. 483 p. Russian.
 - Suzuki H. *Organobismuth chemistry.* Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo: Elsevier; 2001. 619 p.
 - Emmons WD. The Preparation and Properties of Oxaziranes. *J Am Chem Soc.* 1957;79(5):5739–54. DOI:10.1021/ja01578a043.
 - Xu G, Zhou J, Tang Y. Application of Spin Trapping Technique in Photolysis of Compounds Ph_3M (M = N, P, As, S b, Bi). *Wuli Huaxue Xuebao.* 1985;1(1):6–11. DOI:10.3866/PKU.WHXB19850102.

Cite this article as (как цитировать эту статью):

Gushchin AV, Kalistratova OS, Maleeva AI, Kuropatov VA, Yemelyanov DN. *Tert-butyl-diphenylmethylnitroxyl radical formation with the reaction of triphenylbismuth dicrotonate and C-phenyl-N-tert-butylnitron in benzene.* *Chimica Techno Acta.* 2017;4(2):105–111. DOI: 10.15826/chimtech.2017.4.2.025.