

Л. С. ДЕГТЯРЕВ, А. М. ГОЛУБЕНКОВА,
член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ

КИНЕТИКА ОБМЕНА ЭЛЕКТРОНОВ МЕЖДУ НИТРОБЕНЗОЛАМИ И ИХ АНИОН-РАДИКАЛАМИ

Методом э.п.р. мы изучили кинетику обмена электронов между нитробензолами и их свободными анион-радикалами. Кинетика этого обмена описана для углеводородов (¹⁻⁴, ⁶, ¹⁰), хинонов (⁵⁻⁷) и некоторых других соединений (⁸). Найдено (⁷), что скорость обмена между нитробензолами и соответствующими радикал-анионами уменьшается при увеличении расщепления непарного электрона на ядре азота нитрогруппы в спектрах э.п.р.

Исследованные нами нитробензолы имели пара-заместители $R = \text{CH}_3$, H , Cl , C_6H_5 , COOCH_3 и $n\text{-NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4$. Их анион-радикалы генерировались электрохимическим восстановлением соответствующего нитробензола в 0,001—0,002 мол/л ацетонитрильном растворе. Восстановление велось в ячейке из ртутного катода, отделенного перегородкой из пористого стекла от платинового анода и от электрода сравнения из серебряной проволочки, погруженной в раствор 0,1 мол/л перхлората серебра. Фоном служил перхлорат тетра-*n*-бутиламмония в концентрации 0,1 мол/л. Электрод сравнения имел потенциал 0,32 в по отношению к насыщенному водному каломельному электроду. Электролиз велся в течение 20—30 мин. при контролируемом потенциале катода, отвечающем одноэлектронному восстановлению соответствующего нитробензола. За это время, по кулонометрическим вычислениям, почти весь нитробензол восстанавливался до анион-радикала и сила тока в ячейке уменьшалась в 10—15 раз, так что невосстановленным остатком можно было пренебречь.

После окончания электролиза раствор радикала разливали в ампулы с отрезками для измерения спектров э.п.р. Предварительно в ампулы вводились определенные количества невосстановленного нитробензола, концентрация которого в ампуле в зависимости от скорости обмена задавалась в границах от $4 \cdot 10^{-3}$ до 0,5 мол/л. Электролиз и дальнейшие операции велись в атмосфере очищенного аргона. После заполнения ампулы запаивались под вакуумом.

Если среднее время жизни τ радикала между двумя актами обмена электронов меньше величины a сверхтонкого расщепления, то обмен вызывает уширение сигналов э.п.р. на величину $1/\tau = \Delta w - \Delta w_0$, равную разности в ширине сигнала на полувысоте его при наличии такого обмена и в его отсутствие (¹⁰). С другой стороны, $\tau = 1/K_{\text{обм}}[N]$, где $[N]$ — концентрация присутствующей в растворе нерадикализованной формы и $K_{\text{обм}}$ — бимолекулярная константа скорости обмена.

Непосредственное измерение уширения сигнала в условиях наших опытов неточно. Поэтому оно находилось из отношения S/I площади одной из ветвей производного сигнала к его интенсивности. Для сигнала формы линии Лоренца, которую обычно имеют органические радикалы в растворе с небольшими искажениями на крыльях, как можно показать (⁷)

$\frac{S/I}{S_0/I_0} = \frac{\Delta w}{\Delta w_0}$, где величины без индексов относятся к системам с добавкой $[N]$ нерадикализованного вещества, а величины с индексом нуль — к системам, в которых не происходит обмена электронов между молекулой и ее анион-радикалом. Приведенные соотношения после простых преобразова-

ний (2) имеют вид

$$\frac{SI}{S_0/I_0} = 1 + \frac{K_{обм} [N]}{\Delta \omega_0} = 1 + \frac{K_{обм} [N]}{2\pi \cdot 2,83 \cdot 10^6 \sqrt{3/2} \cdot \Delta H_0}$$

где ΔH_0 — ширина сигнала между точками максимального наклона в эрестах. Площадь S мы находили взвешиванием вырезанного спектра. Скорость обмена определялась по крайним линиям спектра сверхтонкого расщепления, для которых ΔH_0 находилось между 0,34 и 1,56 эрст. На рис. 1 для примера представлена линейная зависимость

$\frac{SI}{S_0/I_0}$ от $[N]$, полученная нами для незамещенного нитробензола. Из ее наклона находились величины $K_{обм}$ констант скорости обмена.

Спектры э.п.р. анион-радикалов 4-нитродифенила и метилового эфира 4-нитробензойной кислоты состоят из 9 линий, образованных триплетом от расщепления на атоме азота с дальнейшим триплетным расщеплением от двух протонов, находящихся в орто-положениях к нитрогруппе. Из-за неполного разрешения ширина линий превышала 1 эрст. Спектр 4,4'-динитродифенила состоит из квинтиплета от расщепления на двух эквивалентных атомах азота с дальнейшим квинтиплетным расщеплением от четырех кольцевых атомов водорода в орто-положении к нитрогруппам. Из-за перекрывания спектр содержит 17 линий сверхтонкого расщепления вместо 25.

Для нахождения энергии активации обмена E_A величины $K_{обм}$ были измерены для ряда заданных температур в пределах от -25 до $+45^\circ$. Во всех случаях $\lg K_{обм}$ линейно зависел от $1/T$ согласно уравнению Аррениуса.

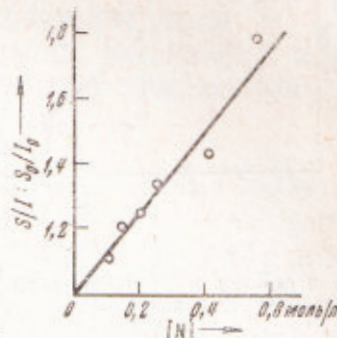


Рис. 1. Зависимость $\frac{SI}{S_0/I_0}$ от $[N]$ для незамещенного нитробензола

Таблица 1

R в пара-R- C ₆ H ₄ —NO ₂	$K_{обм}$ л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹ при 2)–30°	E_A , ккал/моль	$A \cdot 10^{-4}$	$E_{1/2}$, в	a_N , эрст
CN ₃	$(4,4 \pm 1,0) \cdot 10^5$	$3,9 \pm 0,4$	3,1	-1,203	10,8
H	$(6,8 \pm 1,4) \cdot 10^5$	$4,0 \pm 0,4$	5,3	-1,147	10,4
C ₆ H ₅	$(6,7 \pm 1,4) \cdot 10^7$				9,8
Cl	$(5,0 \pm 2,0) \cdot 10^7$	$3,5 \pm 0,6$	20	-1,063	9,8
COOCH ₃	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$3,1 \pm 0,6$	17	-0,947	7,7
<i>n</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	$(7,3 \pm 2,0) \cdot 10^8$	$2,1 \pm 0,3$	26	-1,004*	3,4

* Согласно (12).

В табл. 1 приведены величины $K_{обм}$ констант скорости обмена при постоянной температуре, заданной между 26 и 30°, энергии активации обмена E_A , предэкспоненциальные множители A . Там же даны константы расщепления a_N в атомах азота и полярографические потенциалы $E_{1/2}$ одноэлектронного восстановления, отнесенные к насыщенному водному каломельному электроду (11). Величины a_N хорошо согласуются с найденными в (11, 12).

Из данных табл. 1 видно, что усиление акцепторной способности паразаместителя ускоряет обмен за счет как увеличения предэкспоненциального множителя, так и уменьшения энергии активации. Вместе с тем, как было раньше отмечено для других ароматических нитро-радикалов (7), чем выше a_N , т. е. чем большая доля плотности неспаренного электрона сосредоточена на нитрогруппе, тем медленнее идет обмен. Та же закономерность наблюдается при сопоставлении наших данных в ацетонитриле с данными из (7) в

диметилформамиде для обмена в нитробензоле $K_{обм} = (3,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·сек⁻¹, $a_N = 9,83$ эрст. и в 4-хлорнитробензоле $K_{обм} =$

$= (7,9 \pm 0,2) \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·сек⁻¹, $a_N = 9,18$ эрст. Ацетонитрил более полярен, чем диметилформамид (14), а, согласно (15), увеличение полярности растворителя смещает плотность непарного электрона с бензольного кольца на нитрогруппу. Сопоставление этих данных позволяет сделать вывод, что обмен электрона происходит главным образом с бензольного кольца. Эти данные можно также объяснить преимущественным обменом электрона с нитрогруппы. Молекулы растворителя образуют комплексы с группой NO₂ анион-радикала. Прочность этих комплексов уменьшается при понижении a_N , что и увеличивает скорость обмена. Наши данные не позволяют сделать выбор между обоими механизмами.

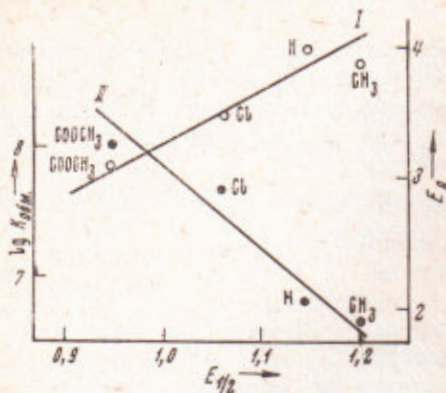


Рис. 2. Корреляция энергии E_A активации (I) и $\lg K_{обм}$ (II) потенциалом полярографического восстановления $E_{1/2}$. I — $E_A = (3,3 \pm 0,05)E_{1/2} + 0,04$; II — $\lg K_{обм} = -(5,7 \pm 1,1)E_{1/2} + (13,5 \pm 0,25)$

Высота энергетического барьера перехода непарного электрона с анион-радикала на нерадикализованную молекулу зависит от ее электроинного сродства. От него также зависит потенциал $E_{1/2}$ одноэлектронного восстановления. В согласии с этим, как видно из рис. 2, имеется корреляция между $\lg K_{обм}$ и $E_{1/2}$, а также между энергией активации E_A и $E_{1/2}$.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
23 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. J. Zandstra, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., 84, 4408 (1962).
- ² R. Chang, Ch. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 88, 2338 (1966).
- ³ G. K. Malinoski, W. N. Bruning, J. Am. Chem. Soc., 89, 5063 (1967).
- ⁴ E. deBoer, C. McLean, J. Chem. Phys., 44, 1334 (1966).
- ⁵ J. W. Eastman, G. M. Anderson, M. Calvin, Nature, 193, 1067 (1962).
- ⁶ T. Layloff, T. Miller et al., Nature, 205, 382 (1965).
- ⁷ P. A. Malachuky, T. A. Miller et al., Exchange Reaction, Intern. Atomic Energy agency, 1965, p. 157.
- ⁸ Ch. S. Johnson, Advances in Magnetic Resonance, Ed. J. S. Waugh, N. Y., London, 1, 1965, p. 88; Ch. S. Johnson, J. Chem. Phys., 39, 2111 (1963).
- ⁹ S. I. Weissman, Zs. Electrochem., 64, 47 (1960).
- ¹⁰ R. L. Ward, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., 76, 3612 (1954); 79, 2086 (1957).
- ¹¹ A. H. Maki, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., 83, 1852 (1961).
- ¹² P. H. Rieger, G. R. Fraenkel, J. Chem. Phys., 39, 609 (1963).
- ¹³ J. E. Harriman, A. H. Maki, J. Chem. Phys., 39, 778 (1963).
- ¹⁴ А. Паркер, Усп. органической хим., 5, М., 1968, стр. 5.
- ¹⁵ J. Gendell, J. H. Freed, G. H. Fraenkel, J. Chem. Phys., 37, 2832 (1962).