

Э. Т. ЛИПМАН, Т. И. ПЕХК, А. Л. БУЧАЧЕНКО, С. В. РЫКОВ

**ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР УГЛЕРОДА C^{13}
ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ**

(Представлено академиком И. М. Эмануэлем 13 IV 1970)

Химически индуцированная поляризация ядер (х.п.я.) была обнаружена в реакциях термического распада органических перекисей и азосоединений (¹⁻³), при взаимодействии литийорганических соединений с галоидалкилами (^{4, 5}), а также при фотовозбуждении антрахинона (⁶) и в других фотохимических реакциях (⁷⁻⁹). Во всех этих работах наблюдалась положительная (А), отрицательная (Е) и смешанная (А/Е) поляризация протонов в диамагнитных продуктах реакции.

Информация, извлекаемая в случае сложных реакций из протонных спектров, ограничена. Мы исследовали явление х.п.я. на ядрах C^{13} при термическом распаде перекисей бензола (ПБ) и ацетилбензоила (ПАБ) с естественным содержанием изотопа C^{13} (1,1%). Измерения проводились на частоте 15,1 Мгц с применением импульсного метода разделения времени и полной развязки ядер водорода сильным возмущающим высокочастотным полем (¹¹). Применение метода разделения времени (¹²) весьма существенно для обеспечения стабильности нулевой линии при измерении очень слабого сигнала я.м.р. в условиях бурной экзотермической химической реакции. Во всех случаях были сняты спектры поглощения ядер C^{13} , и для обеспечения достаточного шумового отношения в течение активного

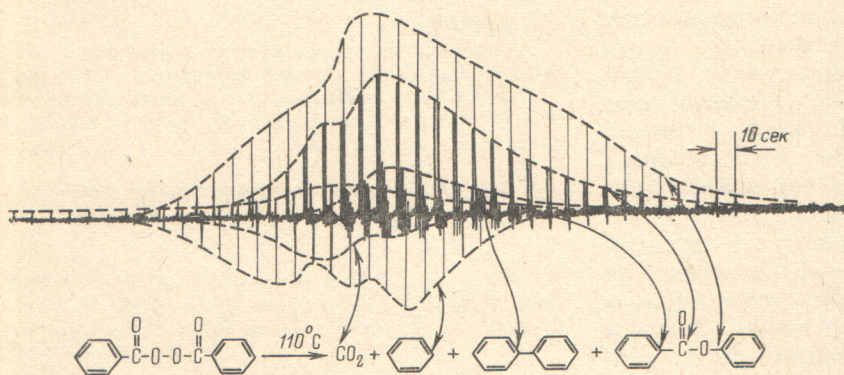
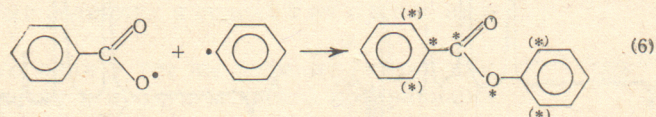
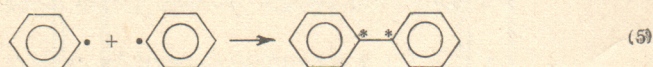
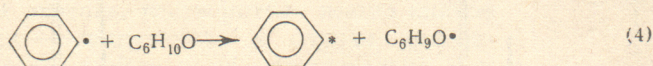
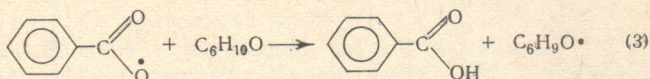
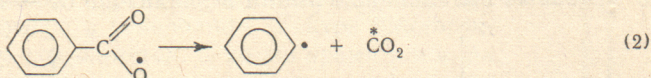


Рис. 1. Кинетика х.п.я. на ядрах C^{13} при термическом распаде перекиси бензоила ($110^\circ C$, 26 вес. % раствор в циклогексаноне)

процесса разложения перекиси применялось накопление измеряемого сигнала я.м.р. в памяти многоканального импульсного анализатора (¹³). Навеска для одного опыта состояла из 1 г ПБ или 0,3 г ПАБ в 3 мл холодного растворителя в пробирке диаметром 15 мм. Воспроизводимость определения химических сдвигов составляла в этих условиях $\pm 0,3$ м.д.

На рис. 1 показана кинетика х.п.я. на ядрах C^{13} при термическом распаде перекиси бензоила ($110^\circ C$, 26 вес. % раствор в циклогексаноне). Диапазон развертки спектра от -18 до $+74$ м.д., длительность каждой развертки 10 сек. Условия регистрации сигнала поглощения выбраны так, что в отсутствие химической поляризации сигналы от ядер C^{13} в исходной пере-

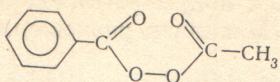
киси и в стабильных продуктах реакции не превышают уровня собственных шумов спектрометра. Сильные сигналы поглощения и эмиссии появляются лишь во время протекания реакции. Это свидетельствует о сильной поляризации ядер C^{13} , индуцированной химическими реакциями во время распада перекисей. Механизм разложения ПБ описывается следующими реакциями:



Звездочкой отмечены атомы углерода, поляризующиеся в ходе химических реакций с участием свободных радикалов. На остальных атомах углерода т.п.я. не проявляется и соответствующие линии в накопленных спектрах (36 проходов в течение 6 мин.) на рис. 2 отсутствуют. Из основных продуктов реакции бензойная кислота не поляризована. Зато отрицательный дублет линий при 59,7 и 70,3 м.д. (рис. 2б) принадлежит другому основному продукту реакции — бензолу, который образуется из фенильного радикала. Линии этого дублета в условиях двойного резонанса с очень сильным возмущающим высокочастотным полем сливаются в один резкий отрицательный пик 65,0 м.д. с приблизительно удвоенной интенсивностью (рис. 2а). Отрицательно поляризованная линия при 68,3 м.д. соответствует углекислому газу, образующемуся при распаде бензоильного радикала, а положительная линия поглощения при 52,1 м.д. — центральным атомам дифенила, который образуется при рекомбинации фенильных радикалов. Наиболее парамагнитная линия при $-16,2$ м.д. соответствует карбонильной группе растворителя, а линия при $-9,7$ м.д. — продуктам его разложения под воздействием свободных радикалов. Все остальные, в том числе наиболее интенсивные линии при 28,7 и 41,5 м.д. соответствуют фенилбензоату, содержание которого в продукте реакции малое. В этой молекуле, как и в дифениле, поляризуются центральные атомы углерода, близкие к точке рекомбинации бензоильного и фенильного радикалов. Линии при 28,7, 41,5 и 63,2 м.д. не чувствительны к воздействию возмущающего высокочастотного поля и, таким образом, соответствуют непротонированным атомам углерода карбоксильной группы, фенольного остатка и бензоильной группы соответственно. Очень слабые линии при 64,1 и 72,0 м.д. появляются лишь в спектре двойного резонанса и соответствуют группам СН в орго-положениях бензоильного и фенольного остатков в фенилбензоате. Остальные атомы углерода в этой молекуле заметно не поляризуются. При более низкой температуре 90° общий характер протекания реакции и поляризации ядер углерода не изменяется, но сигнал от поляризованного

дифенила почти отсутствует. Зато увеличивается сигнал от поляризованного бензола.

Термический распад перекиси ацетилбензоила (ПАБ) был исследован



при 110° в растворе тетрахлорэтилена (6 вес. %). В этом растворителе при распаде ПБ и ПАБ поляризованный бензол (или хлорбензол) совсем не образуется. Основные интенсивные линии в диапазоне от -18 до +74 м.д.

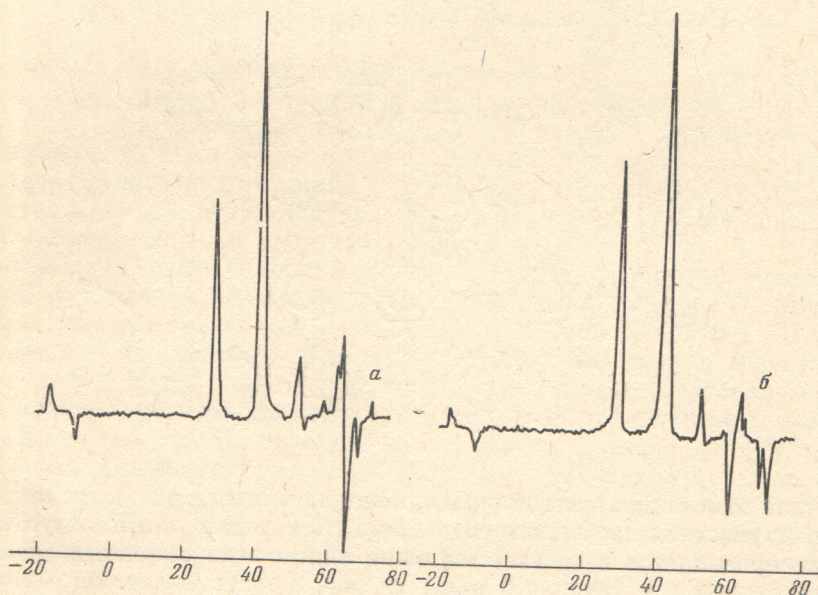


Рис. 2. Спектры я.м.р. C^{13} , полученные накоплением (36 проходов за 6 мин.) при распаде перекиси бензоила: *a* — двойной резонанс, *б* — монорезонанс

дают углекислый газ (отрицательный пик при 67,9 м.д.) и метилбензоат (сильный положительный пик при 26,9 м.д., соответствующий карбоксильному углероду, и слабый пик соседнего атома углерода бензольного кольца при 62,8 м.д.). Слабые линии при 55,6 м.д. (отрицательный сигнал) и 65 м.д. (очень слабый положительный сигнал) можно отнести к замещенному C_1 и *орто*- $C_{2,6}$ -атомам фенильного кольца толуола. Отнесение слабых линий при 57,0 м.д. (положительная поляризация), при 62,0 м.д. и 72,4 м.д. (отрицательная поляризация) остается неясным. Скорее всего имеем дело с продуктами реакции растворителя со свободными радикалами.

В области химических сдвигов от 120 до 220 м.д. три квадруплета и один слабый квинтуплет, которые все частично перекрываются (рис. 3).

Отрицательный квинтуплет при 198,7 м.д. ($J_{CH} \cong 125$ гц) может быть совершенно однозначно отнесен метану. Из двух квадруплетов с положительной поляризацией более интенсивный при 142,1 м.д. ($J_{CH} \cong 146$ гц) соответствует метильной группе метилбензоата, а слабый квадруплет при 172,2 м.д. ($J_{CH} \cong 132$ гц) — метильной группе толуола. Отнесение интенсивного отрицательного квадруплета при 170,2 м.д. ($J_{CH} \cong 132$ гц) затруднено. При воздействии сильного возмущающего высокочастотного поля все описанные мультиплеты сливаются каждый в одну линию. Интересно отметить, что оба положительные квадруплеты слегка асимметричны и показывают слабые мультиплетные эффекты (*A/E* и *E/A*), хорошо известные из протонных спектров (⁴⁻¹⁰).

Величина химической поляризации ядер углерода C^{13} более чем на порядок величины превышает химическую поляризацию протонов H^1 той же молекулы. Очевидно, что поляризация ядер C^{13} является первичным эффектом, тем более, что полное насыщение высокочастотным полем не влияет на величину эффекта х.п.я. на ядрах C^{13} , но ведет к значительному увеличению сигнала от ядер C^{13} растворителя. Сигнал двойного резонанса от растворителя несколько уменьшается во время бурного разложения перекиси, но межъядерный эффект Оверхаузера в углеродном спектре циклогексана всегда сохраняется. В то же время х.п.я. на ядрах C^{13} молекул растворителя всегда полностью отсутствует, как и в протонных спектрах (⁴). При обычной динамической поляризации ядер с насыщением сигнала электронного резонанса микроволновым полем протоны растворителя всегда сильно поляризуются — отрицательно в случае диполь-дипольного взаимодействия и положительно при скалярной связи неспаренного электрона с протонами (¹⁴).

Отметим теперь общие особенности х.п.я. C^{13} в исследованных реакциях и сравним их с х.п.я. протонов.

Во-первых, один и тот же радикал (метил или фенил) приносит в продукты своего превращения поляризацию ядер C^{13} разных знаков: положительную в продукты рекомбинации (метил и фенил, бензоаты, толуол, дифенил) и отрицательную в продукты реакций отрыва (метан, бензол).

Похожая закономерность наблюдается у протонов; различие лишь в том, что поляризация протонов отрицательна в продуктах рекомбинации и положительна в продуктах реакций отрыва. Исключением из этого правила является лишь бензол, в котором знаки х.п.я. C^{13} и протонов одинаковы. Во-вторых, бензоилкоксирадикал в фенилбензоате приносит положительную поляризацию ядер C^{13} , однако в молекуле CO_2 , получающейся из этого радикала при его распаде, поляризация отрицательна.

Эти особенности х.п.я. C^{13} , также как х.п.я. протонов (¹⁵) однозначно указывают на то, что идея о появлении ядерной поляризации в свободных радикалах по механизму Оверхаузера недостаточна; по-видимому, в создании поляризации большую роль играют электрон-электронные и электрон-ядерные взаимодействия, которые осуществляются в элементарных актах химических реакций.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Bargon, H. Fischer, V. Johnson, *Zs. Naturforsch.*, **22a**, 1551, 1556 (1967). ² J. Bargon, H. Fischer, *Zs. Naturforsch.*, **22a**, 2109 (1968). ³ С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, ДАН, **185**, 870 (1969). ⁴ H. R. Ward, R. G. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5518, 5519 (1967). ⁵ A. R. Lepley, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2710 (1968). ⁶ M. Cocivera, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3261 (1968). ⁷ G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4549, 4550 (1969). ⁸ G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4552 (1969). ⁹ G. L. Closs, A. D. Trifunac, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4554 (1969). ¹⁰ R. Kaptein, J. L. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 195 (1969). ¹¹ Э. Липпмаа, Т. Пехк, Я. Паст, *Изв. АН ЭстССР, физ.-мат.*, **16**, 345 (1967). ¹² Э. Липпмаа, Я. Паст, А. Оливсон, Т. Салувере, *Изв. АН ЭстССР, физ.-мат.*, **15**, 58 (1966). ¹³ Э. Липпмаа, Ю. Пускар, Я. Паст, *Изв. АН ЭстССР, физ.-мат.*, **17**, 112 (1968). ¹⁴ A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford, 1961. ¹⁵ А. Л. Бучаченко, С. В. Рыков, А. В. Кессених, *ЖФХ*, **44**, в. 4 (1970).

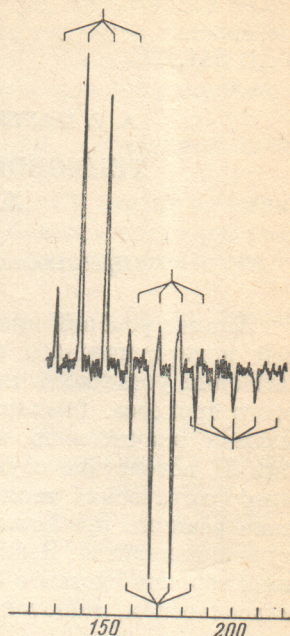


Рис. 3. Спектр я.м.р. C^{13} в процессе термического разложения перекиси ацетилбензола (110° , 6 вес. % раствор в тетра-хлорэтилене)