

А. Ф. ЛЕВИТ, И. П. ГРАГЕРОВ, А. Л. БУЧАЧЕНКО

**ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР В ПРОДУКТАХ НЕКОТОРЫХ
РЕАКЦИЙ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ И МЕХАНИЗМ ЭТИХ РЕАКЦИЙ**

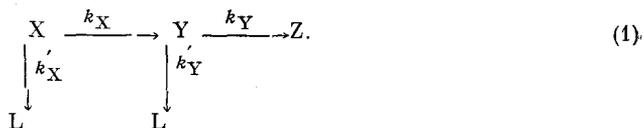
(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 8 II 1971)

Явление химической поляризации ядер (х.п.я.) ⁽¹⁾ все шире используется для индикации радикалов и изучения кинетики и механизма химических реакций в растворах ⁽²⁾. Мы наблюдали х.п.я. в продуктах взаимодействия анилина с изоамилнитритом и борфторида фенилдиазония с едким кали.

Реакция анилина (0,5 M раствор в CCl₄) с эквимолярным количеством изоамилнитрита проводилась в ампулах, помещенных в резонатор спектрометра я.м.р. «Вариан» А-60-А при 55—60° С. В спектрах протонного магнитного резонанса реагирующей смеси в области фенильных протонов мы обнаружили интенсивные линии эмиссии бензола и более слабые линии хлорбензола, а также линии я.м.р. продукта с положительной поляризацией ядер. Эмиссия и сигнал положительно поляризованных ядер исчезали через несколько минут после начала реакции. На рис. 1 показана кинетика х.п.я. в этой реакции. Аналогичные спектры и кинетика х.п.я. были получены при тех же условиях в растворе диоксана, с той лишь разницей, что не наблюдалось образования хлорбензола и х.п.я. заканчивалась быстрее.

Наиболее интересная особенность кинетики х.п.я. состоит в том, что имеется два максимума, две «волны» х.п.я. бензола (и хлорбензола), разделенные временным интервалом в 200—250 сек. Отсюда сразу следует, что бензол (и хлорбензол) образуются не из одного, а из двух источников фенильных радикалов, двух промежуточных продуктов, образующихся в реакции последовательно. При этом скорость расходования второго продукта значительно меньше, чем скорость расходования первого. Это приводит к накоплению второго промежуточного продукта и возникновению второй волны х.п.я. Такова качественная схема кинетики х.п.я. в этой системе.

Рассмотрим теперь количественную кинетику х.п.я. Общую схему реакции с двумя последовательно образующимися промежуточными продуктами X и Y можно представить так:



Здесь Z — конечный продукт, L — молекулы с поляризованными ядрами (бензол, хлорбензол).

$$d[L]/dt = k'_X X + k'_Y Y, \quad (2)$$

где $[X] = [X]_0 \exp(-\Sigma k_X t)$;

$$[Y] = \frac{k_X X_0}{\Sigma k_Y - \Sigma k_X} (\exp(-\Sigma k_X t) - \exp(-\Sigma k_Y t)),$$

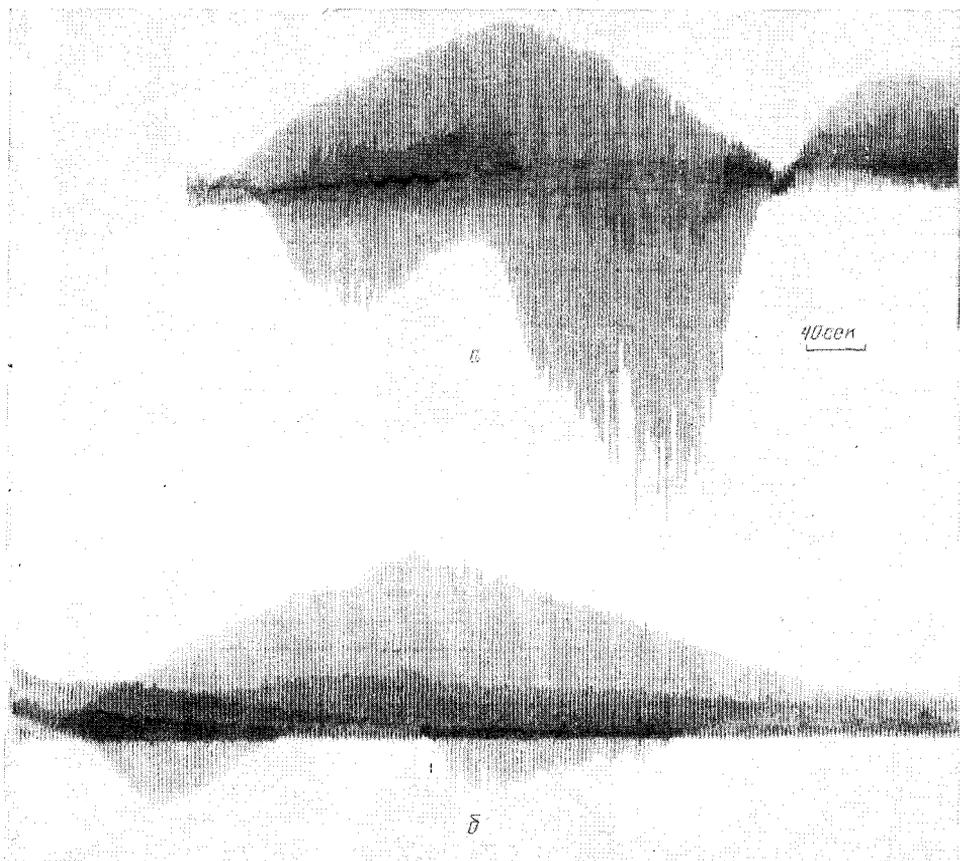


Рис. 1. Кинетика х.п.я. продуктов реакции анилина с изоамилнитритом в растворе CCl_4 при 60 (а) и 55° (б), $C_1 = C_2 = 0,5 \text{ M}$. Область спектра 2,55—2,90 м.д. Времени достижения максимумов ~ 50 и 300 сек. (время разогрева ~ 20 сек.)

$\Sigma k_X = k_X + k_X'$, $\Sigma k_Y = k_Y + k_Y'$. Тогда дифференциальное уравнение для кинетики изменения ядерной намагниченности (или пропорциональной ей величины сигнала я.м.р.) имеет вид:

$$\frac{dM}{dt} = E\mu_n p_{n_0} \left[k_X' X_0 \exp(-\Sigma k_X t) + k_Y' \frac{k_X X_0}{\Sigma k_Y - \Sigma k_X} (\exp(-\Sigma k_X t) - \exp(\Sigma k_Y t)) \right] - \beta(M - M_0), \quad (3)$$

где E — коэффициент усиления х.п.я. (2) $\beta = T_{1n}^{-1}$, T_{1n} — время релаксации ядер, M_0 — равновесная бальцмановская намагниченность, μ_n — магнитный момент ядра, $p_{n_0} = \text{th} \frac{\hbar \gamma_n H_0}{2kT}$.

Решение уравнения (3) дает

$$M - M_0 = a(\exp(-\Sigma k_X t) - \exp(-\beta t)) + b(\exp(-\Sigma k_Y t) - \exp(-\beta t)) - \exp(-\beta t), \quad (4)$$

где $a = (EX_0 \mu_n p_{n_0} / (\beta - \Sigma k_X)) (k_X' + k_X k_Y' / (\Sigma k_Y - \Sigma k_X))$, $b = EX_0 k_X k_Y' \mu_n p_{n_0} / (\Sigma k_X - \Sigma k_Y) (\beta - \Sigma k_Y)$. Из уравнения (4) видно, что сигнал поляризованных ядер складывается аддитивно из двух слагаемых: первое обусловлено х.п.я. молекул L из X, второе — из Y. Действительно, если второй продукт не образуется, т. е. $k_X = 0$, тогда

$$M - M_0 \simeq a(\exp(-k_X' t) - \exp(-\beta t)), \quad t_{\max} \simeq \ln \frac{k_X'}{\beta / (k_X' - \beta)}. \quad (5)$$

В этом случае, как и следовало ожидать, уравнение (4) сводится к кинетическому уравнению (5) для х.п.я. с одним источником поляризованных молекул. Уравнения (5) были получены ранее (3).

Легко найти также вклад в х.п.я. от второго промежуточного продукта Y. В этом случае положим $k_X' = 0$, тогда

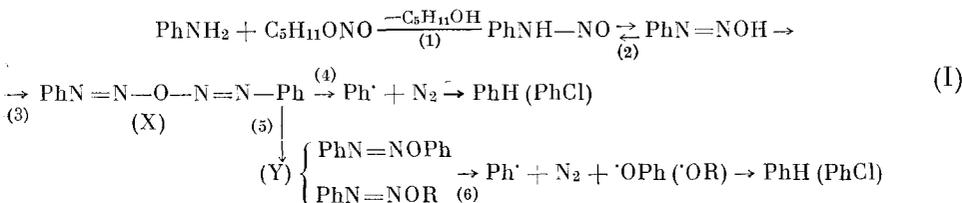
$$M - M_0 = \frac{E\mu_n p_{n_0} X_0 k_X k_Y'}{k_X - \Sigma k_Y} \left(\frac{1}{\beta - k_X} \exp(-k_X t) - \frac{1}{\beta - \Sigma k_Y} \exp(-\Sigma k_Y t) \right) - \frac{E\mu_n p_{n_0} X_0 k_X k_Y'}{k_X - \Sigma k_Y} \left(\frac{1}{\beta - k_X} + \frac{1}{\beta - \Sigma k_Y} \right) \exp(-\beta t). \quad (6)$$

Так как $\beta \gg k_X$ и Σk_Y , то вторым членом в уравнении (6) можно пренебречь и найти время достижения максимума поляризации, т. е. максимума второй «волны» х.п.я.:

$$t_{\max} = \frac{\ln k_X / \Sigma k_Y}{k_X - \Sigma k_Y}. \quad (7)$$

Таким образом, количественный анализ кинетики х.п.я. подтверждает качественные соображения о возникновении х.п.я. из двух последовательно образующихся продуктов.

Появление х.п.я. в продуктах реакции анилина с изоамилнитритом подтверждает предложенный ранее (4) радикальный механизм реакции:



В его первой стадии образуется N-нитрозоанилин, обратимо изомеризующийся в стадии (2) в диазогидрат, который затем превращается в диазоангидрид (стадия (3)). Последний, распадаясь, дает фенильные радикалы, превращающиеся в бензол (хлорбензол) и радикалы $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{O}^\cdot$, которые, по-видимому, рекомбинируют с фенильными или алкильными радикалами и дают в стадии (5) новые продукты. Последние, распадаясь, также генерируют фенильные радикалы, образующие бензол (хлорбензол).

Первым продуктом, который служит источником фенильных радикалов и создает первую волну х.п.я., является диазоангидрид (X) вторым продуктом, создающим вторую волну х.п.я. является, по-видимому, $\text{PhN}=\text{NOPh}$ (или $\text{PhN}=\text{NOR}$) (Y). Первые стадии реакции — с (1) по (5) — протекают быстро (с эффективной константой скорости около 10^{-2} сек $^{-1}$; ее можно оценить по положению максимума первой волны). Превращение Y в конечные продукты происходит медленнее. Отношение констант скорости этих двух процессов можно найти из положения максимума второй волны по уравнению (7). Оказывается, что второй процесс медленней первого приблизительно в 20 раз.

Положительная поляризация возникает, по-видимому, в продукте Y при рекомбинации радикалов $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{O}^\cdot$ и $\text{Ph}^\cdot (\text{R}^\cdot)$. Максимум этой поляризации близок к максимуму второй волны х.п.я. бензола, как и следовало ожидать из предложенной схемы реакции. Знак поляризации также совпадает с ожидаемым (3). Промежуточное образование диазогидрата или диазоангидрида и их дальнейшие превращения по схеме (I) недавно было обосновано для реакций солей диазония со щелочами (реакций Гомберга — Бахмана) (6) и для процессов термического разложения нитрозоацетанилида (7). Х.п.я. недавно наблюдалась при термоллизе нитрозоацетанилида в различных растворителях (8).

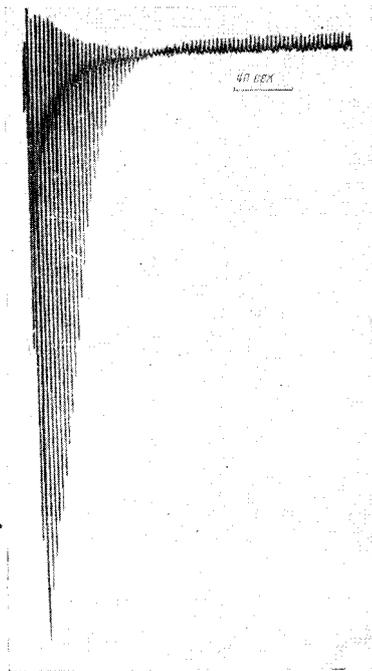


Рис. 2. Кинетика х.п.я. продуктов реакции 0,3 M раствора борфторида фенилдиазония в водном ацетоне с водным раствором КОН при 56°. Область спектра 2,55—2,90 м.д.

Мы исследовали х.п.я. в продуктах последней реакции при 34—56°. В этом случае следует ожидать (и, действительно, получается) лишь одна волна х.п.я., потому что наиболее медленной стадией всего процесса является первая стадия (изомеризация $C_6H_5N \cdot (NO) \cdot COCH_3$ в $C_6H_5N=N-COCH_3$) и накопление промежуточного продукта, соответственно за вторую волну х.п.я. не происходит.

Мы нашли также, что прибавление 5—6 капель 1M водного раствора КОН к 0,35 мл 0,3 M раствора борфторида фенилдиазония в смеси ацетона с водой (9 : 1) приводит при 9—56° к очень быстрой реакции, сопровождающейся интенсивной эмиссией бензола (рис. 2)*. При температурах от 40 до 56° наблюдалась также положительная х.п.я. (возможно, что в продуктах типа Y схемы (I)). Если реакция идет по схеме, подобной (I), то можно было ожидать двух максимумов х.п.я., однако в действительности получается лишь один. Можно думать, что отсутствие двух максимумов х.п.я. в этой реакции объясняется изменением условий среды, которые привели к другим соотношениям скоростей распада диазоагидрида X и продукта Y, чем в случае реакции анилина с изоамилнитритом.

Таким образом, в данной работе впервые рассмотрена кинетика х.п.я. для случая, когда поляризованные молекулы получаются из двух источников, которые образуются последовательно. Кинетическая задача решена строго и дана ее экспериментальная иллюстрация. В рамках этой схемы х.п.я. дан анализ механизма реакции анилина с изоамилнитритом и оценены кинетические параметры этого превращения.

Мы благодарны В. И. Ошкадерову за конструктивные изменения в приборе я.м.р. и за помощь при снятии спектров.

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

Поступило
21 I 1971

Киев
Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Bargon, H. Fischer, U. Johnson, Zs. Naturforsch., **22a**, 1551 (1967); J. Bargon, H. Fischer, Zs. Naturforsch., **22a**, 1556 (1967); H. R. Ward, R. G. Lawler, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5518 (1967); R. G. Lawler, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5519 (1967). ² А. Л. Бучаченко, С. В. Рыков, А. В. Кессених, ЖФХ, **64**, 876 (1970). ³ С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, А. В. Кессених, Кинетика и катализ, **9**, 549 (1970). ⁴ И. П. Грагеров, А. Ф. Левит, Журн. орг. хим., **4**, 10 (1968); А. Ф. Левит, И. П. Грагеров, Там же, **5**, 310 (1969). ⁵ А. Л. Бучаченко, Г. М. Жидомиров, Усп. хим., № 6 (1971). ⁶ C. Rüchardt, E. Merz, Tetrahedron Letters, № 36, 2431 (1964); C. Rüchardt, B. Freudenberg, Tetrahedron Letters, № 37, 2623 (1964). ⁷ G. Binsch, C. Rüchardt, J. Am. Chem. Soc., **88**, 173 (1966); G. Binsch, E. Merz, C. Rüchardt, Chem. Ber., **100**, 247 (1967). ⁸ Л. Ф. Касухин, М. П. Пономарчук, Н. В. Калинин, Журн. орг. хим., **6**, 2531 (1970). ⁹ A. Rieker, P. Niederer, D. Liebfutz, Tetrahedron Lett., № 49, 487 (1969). ¹⁰ К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов и др., ДАН, **193**, 583 (1970).

* Явления х.п.я. были найдены при аналогичных реакциях между растворами $C_6H_5 - N_2BF_4$ в ацетонитриле и КОН в метаноле (⁹) или между $C_6H_5 - N_2BF_4$ и этилатом натрия (¹⁰).