

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С МЕТИЛАТОМ НАТРИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

(Представлено академиком О. А. Реутовым 5 VII 1971)

Химически индуцированная динамическая поляризация ядер (х.п.я.) (1) была найдена в продуктах реакций борфторида фенилдиазония с этилатом натрия в этаноле (2), с КОН в смеси метанола с ацетонитрилом (3), а также с КОН в водно-ацетоновом растворе (4). Кинетика этих превращений не исследовалась и сведения об их механизме отсутствуют.

Мы изучили кинетику разложения ряда diazonиевых солей $RC_6H_4NNBF_4$ (где $R=H, n-CH_3O-, n-CH_3-, n-Cl, n-Br, n-NO_2$) в ацетонитриле при добавлении спиртовых растворов метилата натрия по изменению интенсивности сигнала х.п.я. во времени. Во всех изученных случаях реакция сопровождалась появлением интенсивного сигнала эмиссии

Таблица 1

Параметры кинетики х.п.я. при реакции $RC_6H_4N_2^+BF_4^- + CH_3ONa$
(температура 40° С, концентрация соли 0,16 мол/л)

R	$\frac{[CH_3ONa]}{[соля]}$	$(k + \beta), \text{сек}^{-1}$	$\beta, \text{сек}^{-1}$	k по (2) или (4), сек^{-1}	k_R/k_H	k по (5), сек^{-1}	E
H	8	—	0,049	0,0084	1	~0,005	39
CH ₃ O	6	0,093 *	0,062 *	0,031 *	—	—	12 *
		0,098 **	0,055 **	0,043 **	5,2 **	0,06 **	12 **
CH ₃	8	0,091	0,051	0,040	4,8	0,04	8
Cl	8	0,18	0,058	0,12	14	0,13	7
Br	8	0,16	0,057	0,10	12	0,12	7
NO ₂	2,5 ***	0,16 *	0,086 *	0,074 *	—	—	15 *
		0,15 **	0,082 **	0,068 **	8 **	~0,12 **	16 **

* Рассчитано по изменению сигналов о-протонов.

** Рассчитано по сигналам (м + п)-протонов.

*** Нам не удалось достичь большего избытка метилата, так как он подавлял х.п.я. Возможная причина этого состоит в том, что образующийся нитробензол быстро реагирует с метилатом; это может искажать значение k.

в области фенильных протонов, а также линий я.м.р. некоторых продуктов с положительной поляризацией ядер. Положительная и отрицательная поляризации исчезали в течение нескольких минут. Наблюдение эмиссии фенильных протонов однозначно доказывает образование свободных радикалов $RC_6H_4^{\cdot}$ в этом превращении.

Реакции проводились при 40° С в ампулах, помещенных в датчик спектрометра я.м.р. марки «Varian-A-60-A». Растворы термостатировались и их быстрое смешение достигалось впрыскиванием раствора метилата в абсолютном метаноле в ацетонитрильный раствор соли диазония. Отсчет времени и запись х.п.я. велась с момента впрыскивания. На рис. 1 приведен пример такой записи.

Связь между интенсивностью сигнала эмиссии в данный момент времени I_t и константой скорости k реакции была получена (5) для случая, когда процесс подчиняется кинетике первого порядка. Эта зависимость имеет вид:

$$K = \frac{I_t - I_{0\infty}}{I_{0\infty}} = \frac{Ek - \beta}{\beta - k} (e^{-kt} - e^{-\beta t}) - e^{-\beta t}. \quad (1)$$

Здесь $I_{0\infty}$ — интенсивность сигнала я.м.р. продукта после окончания реакции, E — коэффициент усиления х.п.я., β — величина, обратная времени релаксации ядер T_{1n} . При $k \ll \beta$ из (1)

имеем

$$K = (EkT_{1n} - 1)e^{-kt}$$

и величины k и E можно найти по уравнению

$$\ln K = \ln(EkT_{1n} - 1) - kt. \quad (2)$$

Для случая $\beta \approx k$ приближенное решение уравнения (1) приводится ниже.

Выражение (1) можно преобразовать:

$$K = \frac{Ek - \beta}{\beta - k} e^{-kt} - e^{-\beta t} \left(\frac{Ek - \beta}{\beta - k} + 1 \right).$$

Если $k \approx \beta$, $Ek \gg \beta$, то $\left| \frac{Ek - \beta}{\beta - k} \right| \gg 1$, тогда

$$\begin{aligned} K &= \frac{Ek - \beta}{\beta - k} (e^{-kt} - e^{-\beta t}) = \\ &= 2 \frac{Ek - \beta}{\beta - k} e^{-1/2(k+\beta)t} \left(\frac{e^{1/2(\beta-k)t} - e^{1/2(\beta-k)t}}{2} \right) = \\ &= 2 \frac{Ek - \beta}{\beta - k} e^{-1/2(k+\beta)t} \operatorname{sh} \frac{\beta - k}{2} t. \end{aligned}$$

Разлагая гиперболический синус в ряд и, при условии

$$\frac{\beta - k}{2} t < 1, \quad (3)$$

ограничиваясь первым членом, имеем

$$K = Ekt \exp[-1/2(k + \beta)t].$$

Величины k и E можно найти по уравнению

$$\ln K - \ln t = \ln(Ek) - 1/2(k + \beta)t. \quad (4)$$

Другое приближенное выражение связывает величины β и k со временем достижения максимума х.п.я. t_{\max} . Его получают из уравнения (1)

$$\begin{aligned} \text{при } dK/dt = 0 \quad t_{\max} &= \frac{\ln[E\beta/(Ek - \beta)]}{\beta - k}, \\ \text{при } Ek \gg \beta \quad t_{\max} &= \frac{\ln \beta/k}{\beta - k}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для того чтобы с помощью уравнений (2), (4), (5) получить значения k и E , необходимо знать величины β . Эти величины были найдены в каждом кинетическом опыте по методу (6) (см. табл. 1, 2). Обязательным условием использования уравнений (2), (4), (5) является подчинение исследуемых реакций кинетике первого порядка. Поэтому реакции солей диазония с CH_3ONa проводились при значительном избытке щелочи — в условиях кинетики псевдопервого порядка.

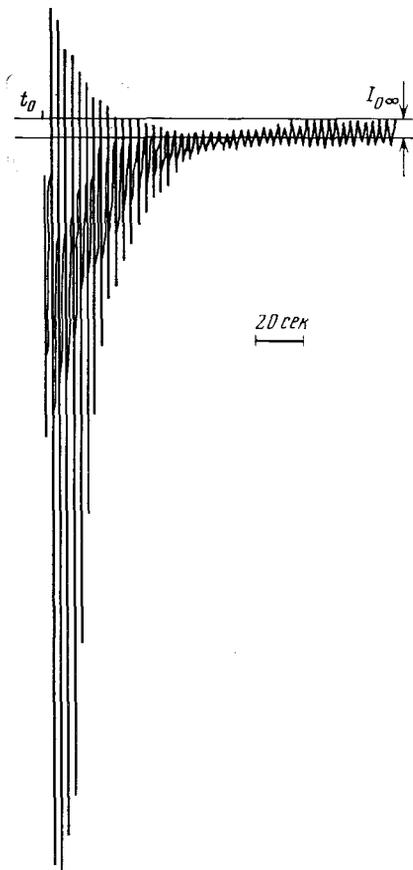


Рис. 1. Кинетика х.п.я. при 40° С продуктов реакции $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ (0,16 мол/л) с CH_3ONa (0,6 мол/л)

Продуктами реакций являются бензол и его монозамещенные. Только в случае бензола кинетика х.п.я. изучается по изменению интенсивности синглета. Спектры я.м.р. толуола, хлор- и бромбензола представляют собой плохоразрешенные мультиплеты, в случае нитробензола и анизола в мультиплетах ясно различаются две группы сигналов — *o*-протонов и *m*- и *n*-протонов. Для нитробензола и анизола мы нашли значения k и β по изменению сигналов, соответствующих отдельно *o*- и $(n + m)$ -протонам; оказалось, что константы скорости, рассчитанные по этим частям мультиплета, близки (см. табл. 1). Это позволяет нам применить описанный выше метод для расчета констант скорости реакций всех изученных солей и сравнивать константы между собой.

По уравнению (5) мы приближенно оценили порядок величин k для всех солей диазония. Оказалось, что для замещенных солей $k \approx \beta$, поэтому для расчета k следует пользоваться уравнением (4). Для незамещенного борфторида фенилдиазония k на порядок меньше β и в этом случае расчет велся по уравнению (2). В табл. 1 приведена сводка полученных нами параметров кинетики х.п.я., найденных усреднением результатов 5—6 опытов для каждого случая.

В каждом кинетическом опыте прямые, отвечающие расчетным уравнениям, строились по 7—20 точкам. При использовании уравнения (4) всегда контролировалась выполнимость условия (3). Величины $k + \beta$ из уравнения (4) воспроизводились с точностью 5%, а величина k из уравнения (2) — с точностью 10%. Ошибка в определении величин β составляла 20%. На этом основании мы оцениваем точность в значениях величин k и E , полученных по уравнениям (2) и (4), не ниже 20—30%. В табл. 2 приведены результаты исследования зависимости констант скорости от соотношения компонентов. К сожалению, возможность наблюдения в этой реакции х.п.я., доступной кинетической обработке, ограничена сравнительно узким интервалом концентраций. Как следует из табл. 2, константы скорости в этом интервале с изменением концентраций компонентов остаются постоянными, что свидетельствует об истинном первом порядке реакции.

Вся совокупность полученных данных приводит нас к выводу, что в стадии, лимитирующей скорость исследованной реакции, происходит распад некоторого промежуточного продукта (возможно, диазоэфира $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNOCH}_3$). Это предположение объясняет установленную нами слабую зависимость констант скорости k от природы заместителей (см. табл. 1), характерную для реакций распада на свободные радикалы (см., например, (7)). Наши данные трудно объяснить предположением, что в медленной стадии реакции происходит перенос одного электрона от иона CH_3O^- к иону ArN_2^+ , предполагавшийся в работе (2). Кинетика такого процесса сильно зависела бы от природы заместителей — константа его скорости должна увеличиваться на несколько порядков при переходе от метокси- к нитро-диазониевой соли, как это недавно было найдено для одно-электронного переноса от *N*, *N'*-тетраметилпарафенилендиамин к диазониювым солям (8). Изложенные данные, однако, не исключают переноса одного электрона в быстрых, не лимитирующих стадиях процесса. В нашем случае и электронодонорные и электроноакцепторные заместители повышают величину k (см. табл. 1). Это наблюдение также согласуется с предположением о свободнорадикальном распаде промежуточного продукта в медленной стадии реакции.

Рассмотрим теперь вопрос о происхождении х.п.я. Пусть она создается в радикальной паре типа $(\dot{X}\dot{Z})$, где \dot{X} — радикал, содержащий протоны фенильного кольца, отрицательная поляризация которых обнаруживается в конечном продукте. В рамках представлений о роли *S*—*T*₀-переходов в радикальных парах (9), величина коэффициента усиления х.п.я. пропорциональна $\Delta g\beta H_0 a$, где Δg — разность *g*-факторов радикалов пары, a — константа сверхтонкого взаимодействия на протонах.

Как видно из табл. 1, значения E невелики; это означает, что либо a , либо Δg в радикальной паре — предшественнике продукта с поляризованными ядрами — невелики. Отметим, что величина E уменьшается в том же ряду, в котором увеличивается g -фактор радикала \dot{X} при замещении атома водорода в фенильном кольце на OCH_3 , NO_2 , Cl , Br . Это означает, что в радикальной паре $\Delta g < 0$, т. е. $g_x < g_z$. Далее, оба сорта протонов,

Таблица 2

Концентрационная зависимость кинетики х.п.я. при реакции $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$ с CH_3ONa (температура 40°C)

R	[Соль], мол/л	$\frac{[\text{CH}_3\text{ONa}]}{[\text{соль}]}$	$(k + \beta)$, сек ⁻¹	β , сек ⁻¹	k , сек ⁻¹
H	0,23	2,6	—	0,047	0,0088
	0,16	8	—	0,049	0,0084
CH_3O	0,47	1,28	0,089	0,051	0,038
	0,31	1,94	0,091	0,052	0,039
	0,23	2,6	0,091	0,048	0,043
	0,16	3,65	0,086	0,050	0,036
	0,23	6	0,098	0,055	0,043

поляризованных в молекулах замещенного бензола, имеют одинаковый знак х.п.я. и, следовательно, имеют одинаковый знак констант сверхтонкого взаимодействия; поскольку значения E для этих сортов протонов равны (см. табл. 1), по-видимому, близки и их абсолютные значения.

Более того, если предположить, что исходная пара образуется в синглетном состоянии, то отсюда следует, что $a > 0$. На основании только этих соображений нельзя строго идентифицировать исходную пару, однако не исключено, что она имеет структуру $\text{R} - \text{Ph} \cdot \text{OCH}_3$. Выходящие в объем радикалы RPh^\cdot , превращаются в RPhH с отрицательной поляризацией, а рекомбинация радикалов в паре дает продукт с поляризацией положительного знака.

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

Поступило
30 VI 1971

Институт химической физики
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 К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов и др., ДАН, **193**, 583 (1970). ³ A. Rieker, P. Niederer, D. Liebfutz, Tetrahedron Letters, № 49, 4287 (1969). ⁴ А. Ф. Левит, И. П. Грагеров, А. Л. Бучаченко, ДАН, **201**, № 4 (1972). ⁵ С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, А. В. Кессених, Кинетика и катализ, **11**, 549 (1970). ⁶ ЯМР и ЭПР-спектроскопия, М., 1964, стр. 141. ⁷ Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, 1960, гл. 10. ⁸ Б. Я. Медведев, Л. А. Полякова и др., Теоретич. и эксп. хим., **7**, 124 (1972). ⁹ А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд. АН СССР, 1963, стр. 38; А. И. Киприанов, Введение в электронную теорию органических соединений, Киев, 1965, стр. 137. ¹⁰ A. Rieker, Доклад на Международн. симпозиуме по химической поляризации ядер, Брюссель, март 1971. ¹¹ G. Closs, A. Trifunac, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2183 (1970); R. Kartein, L. Oesterhoff, Chem. Phys. Letters, **4**, 195 (1969).