

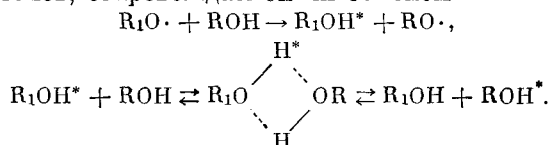
УДК 541.139 + 539.194

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ТЫЩЕНКО, А. А. АБДУВАХАБОВ, В. Б. ЛЕОНТЬЕВ,
Х. А. АСЛАНОВ, член-корреспондент АН СССР А. С. САДЬКОВ

ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР В РАДИКАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ПРИ НАЛИЧИИ ПРОТОННОГО ОБМЕНА

Явление химически индуцированной динамической поляризации ядер позволило установить радикальный характер продуктов в реакциях, где непосредственное обнаружение радикалов методом э.п.р. невозможно из-за малой стационарной концентрации этих промежуточных частиц (¹, ²). Однако в большом классе реакций наблюдение этого явления осложняется по ряду причин, ведущих к укорочению времени ядерной релаксации. Увеличение этого времени путем понижения температуры реакции не всегда приемлемо. В связи с этим могут представлять интерес данные, полученные нами при наблюдении химически индуцированной динамической поляризации протонов, сопровождаемой их обменом



Протонный обмен в данном случае — основная причина, ограничивающая время пребывания системы ядерных спинов в неравновесном состоянии (³), обнаружение которого может служить доказательством радикального характера продукта. Следовало ожидать, что, используя зависимость скорости протонного обмена от концентрации продукта, можно получить оптимальные значения времени релаксации поляризованных протонов.

В качестве компонентов реакции, где возможен обмен протонов в продуктах, были выбраны перекись бензоила и один из простых хинолизиновых алкалоидов — лупинин. Анализ валентных колебаний гидроксильной группы в и.-к. спектре лупинина (⁴) свидетельствует о малой поляриности связи кислород — водород, что может служить указанием на его активность как ингибитора (⁵). В ходе проверки этого предположения обнаружено, что реакция идет при комнатной температуре и сопровождается изменением окраски раствора. В спектре п.м.р. сигналы протонов группы —CH₂O лупинина во время реакции, проводимой в хлорбензоле, сливаются в узкий мультиплет при 3,6 м.д., характерный для спектра чистого бензоил-О-лупинана. В растворителе без ароматических протонов можно наблюдать изменения в спектре перекиси бензоила, указывающие на образование бензойной кислоты. При эквимольных количествах реагентов спектр реакционной смеси аналогичен спектру бензоил-О-лупинана в присутствии бензойной кислоты. Образование этих продуктов — бензоил-О-лупинана и бензойной кислоты подтверждается портретным методом (²) и хроматографическим анализом. Сигналы гидроксильной группы лупинина и карбоксильной группы бензойной кислоты в спектре реакционной смеси перекрываются из-за протонного обмена между этими группами. Водородные связи, образуемые ОН-группами с атомом азота лупинина (⁴), не препятствуют протонному обмену, о чем свидетельствует сдвиг суммарного сигнала в слабое поле при добавлении в реакционную смесь бензойной кислоты.

При варьировании исходных концентраций реагентов, сливаемых непосредственно в магнитном поле спектрометра, нам удалось наблюдать в

начале реакции резкое уменьшение интенсивности сигнала протонов ОН-групп и смещение его в слабое поле (рис. 1). Через некоторое время (тем меньшее, чем выше концентрация перекиси бензоила) появлялся уширенный суммарный сигнал протонов карбокси- и гидроксигрупп, интенсивность которого росла и достигала величины начальной интенсивности сигнала ОН-групп лупинина. Резкое уменьшение интенсивности сигнала ОН-групп обусловлено отрицательной динамической поляризацией протонов карбоксильных групп образующейся бензойной кислоты, которые вступают в обмен с протонами ОН-групп избытка лупинина и уже накопленного продукта. Поляризация вызвана диполь-дипольным взаимодействием перекисного радикала и атома водорода, отрываемого от гидроксильной группы лупинина. Отрицательный знак поляризации согласуется с отмеченной в (2) закономерностью для радикальных реакций присоединения.

В сигнале ароматических протонов поляризация не обнаруживается, ввиду незначительности магнитных взаимодействий неспаренного электрона в перекисном радикале с этими протонами. Это следует, как можно показать (6), из анализа спектра п.м.р. бензойной кислоты, где спин-спиновая связь протона карбоксильной группы с протонами кольца не проявляется.

При записи сигнала ОН-групп в ходе реакции отмечено, что скорость накопления бензойной кислоты влияет на степень проявления поляризации в этом сигнале. Это можно объяснить тем, что время пребывания ядерных спинов в неравновесном состоянии, созданном в данном случае в результате элементарного химического акта, лимитируется скоростью протонного обмена. Скорость протонного обмена как функция концентрации накапливаемой бензойной кислоты приведена в (7).

В соответствии с приведенным в (7) уравнением, эффект динамической поляризации наиболее выражен в начале реакции, когда произведение множителей в правой части относительно мало. Увеличение концентрации перекиси бензоила при неизменной концентрации лупинина приводит к более быстрому накоплению продукта и через механизм протонного обмена понижает величину времени ядерной релаксации, при этом изменение интенсивности сигнала ОН-групп в процессе реакции менее выражено.

Эти данные показывают, что варьирование исходных концентраций реагентов позволяет изменять время релаксации протонов, участвующих в межмолекулярном обмене, до величины, достаточной для проявления в спектре их динамической поляризации. Количественное изучение динамической поляризации в подобных реакциях представляет самостоятельный интерес для исследований динамики спиновых систем.

Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
23 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Bargon, H. Fischer, Zs. Naturforsch., 23a, 2109 (1968). ² А. Л. Бучаченко, А. В. Кессених, С. В. Рыков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 12, 2800 (1970). ³ А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963. ⁴ Т. К. Юнусов, А. И. Ишбаев и др., Хим. природн. соед., 1, 49 (1971). ⁵ Г. Н. Богданов, А. А. Болдин, Нефтехимия, 3, 594 (1963). ⁶ А. А. Тыщенко, Х. А. Асланов и др., Докл. АН УзССР, 7, 37 (1971). ⁷ Л. К. Скрунц, Б. А. Геллер, А. И. Бродский, Теоретич. и эксп. хим., 6, 4, 496 (1970).

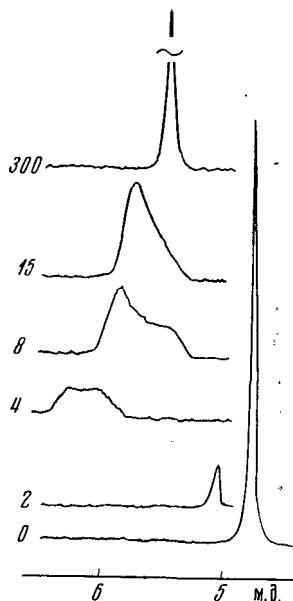


Рис. 1. Запись сигнала протонов ОН-групп при протекании реакции лупинина с перекисью бензоила в циклогексаноне при 34° С, 60 Мгц. Цифрами отмечено время в минутах от момента сливания реагентов