

УДК 541.124:543.422.27:547.56:541.515

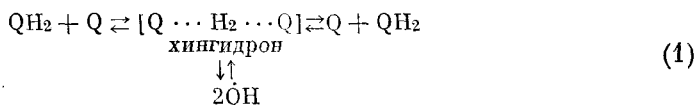
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Б. ЗАВЕЛОВИЧ, А. И. ПРОКОФЬЕВ, академик М. И. КАБАЧНИК

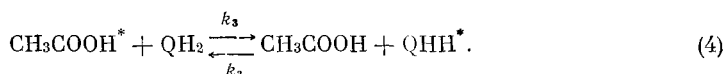
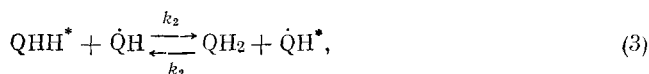
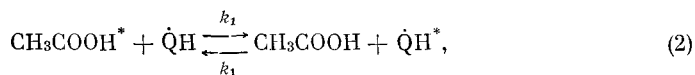
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОТОННОГО ОБМЕНА МЕТОДОМ Я.М.Р.

Методы я.м.р. и э.п.р. находят широкое применение в исследовании скоростей химических процессов, но, как правило, лишь дополняют друг друга, так как используются в различных областях диапазона частот, от 10^{-1} до 10^5 сек $^{-1}$ и от 10^5 до 10^{12} сек $^{-1}$ соответственно (¹). Однако существует класс обменных процессов с участием свободных радикалов, как например перенос протона или электрона, которые могут быть исследованы параллельно двумя методами. В данной работе, в частности, проведено исследование методом протонного магнитного резонанса межмолекулярного протонного обмена в системе, содержащей мобильные гидроксильные атомы водорода.

Система, выбранная для эксперимента, состоит из 3,6-ди-трет.-бутил-пирокатехина (QH₂), 3,6-ди-трет.-бутилортохинона (Q) (¹) и уксусной кислоты, растворенных в CCl₄; 3,6-ди-трет.-бутил-2-оксифеноксильные радикалы (QH) в данной среде генерируются в результате реакции:



В исследованном температурном диапазоне ($-20 \div +50^\circ \text{C}$) переход одновременно двух атомов водорода в симметричном промежуточном комплексе (хингидроне) от гидрохинона (QH₂) к хинону (Q) — процесс маловероятный и реакция (1) идет в сторону образования радикала (QH), что и было показано в работе (²). В предыдущих статьях (²⁻⁴) были изложены результаты исследования кинетики межмолекулярного переноса водорода между QH₂ и QH, органическими кислотами и QH, а также внутримолекулярной миграции атома водорода в радикале. В спектре э.п.р. 3,6-ди-трет.-бутил-2-оксифеноксила наблюдается уширение линий сверхтонкой структуры, обусловленное взаимодействием неспаренного электрона с протоном ОН-группы, периодически замещающимся протоном кислоты (³). Центральная компонента триплета дополнительно уширена внутримолекулярной миграцией водорода (⁴) (альтернирование ширины линии). Таким образом, в спектрах э.п.р. содержится информация о кинетике этих двух процессов меж- и внутримолекулярного обмена. Вообще говоря, в данной системе идут параллельно три межмолекулярных процесса, в которых происходит перенос гидроксильного протона:



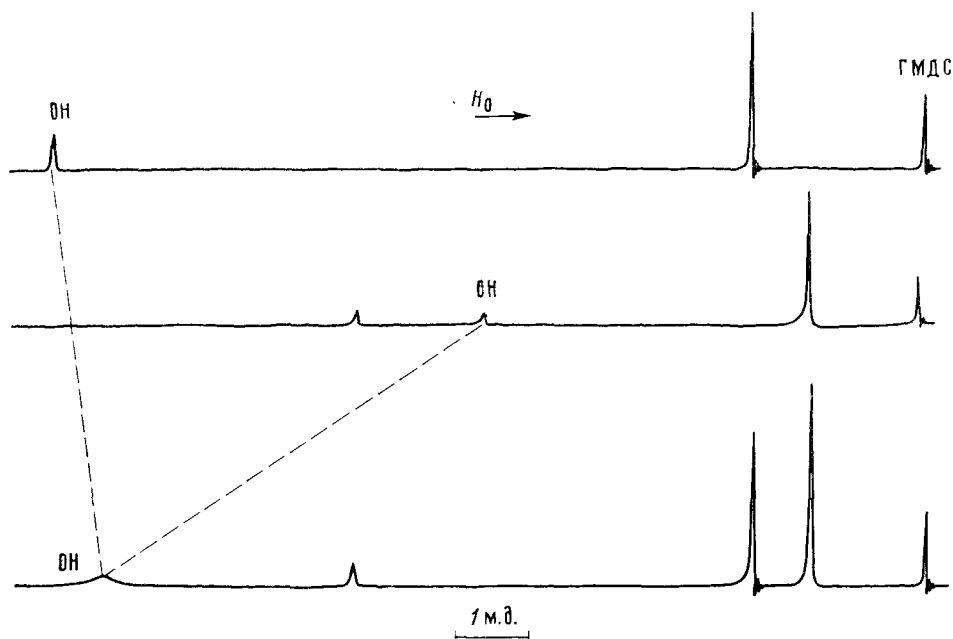


Рис. 1. Спектры протонного магнитного резонанса CH_3COOH , QH_2 , и их смеси в CCl_4 . В качестве внутреннего эталона — ГМДС. Спектрометр РЯ-2305

Следует отметить, что в схемах (2)–(4) формально отражены изменения магнитного окружения ОН-протона в результате химического обмена. В действительности эти процессы идут через стадию образования коротко живущего комплекса с водородными связями⁽³⁾. Последние два процесса никак не отражаются в спектрах э.п.р. и полное кинетическое исследование в рамках данного метода провести невозможно.

Сначала остановимся на процессе перехода протона между двумя различными диамагнитными окружениями в реакции (4). На рис. 1 приведены спектры протонного магнитного резонанса уксусной кислоты, QH_2 и их смеси в CCl_4 ; как видно на нижнем спектре, резонанс гидроксильных протонов представляет собой обменносуженный сигнал, что легко проверяется интегрированием. Была проведена симуляция спектров с целью анализа обменного вклада в ширину линии, однако получить точные значения константы скорости обмена при каждой температуре не удалось, так как не известны химические сдвиги гидроксильных протонов в кислоте и QH_2 в отсутствие обмена, в смеси. Использовать же индивидуальные химические сдвиги протонов ОН-группы кислоты и QH_2 , измеренные в отдельных растворах, строго говоря, нельзя, поскольку в смеси существует значительная «кросс-ассоциация», которая изменяет магнитное окружение, присущее самоассоциированным молекулам.

Однако, используя данные по химическим сдвигам в самоассоциатах, можно оценить среднюю величину константы скорости процесса⁽⁴⁾ и верхнюю границу энергии активации. Из наших данных следует, что для процесса (4) в исследованном диапазоне температур можно принять: $k_3 \sim 6 \cdot 10^3$ л/моль·сек. и $E_a \leq 2$ ккал/моль. Интересно отметить, что энергия активации процесса меньше диффузионной, а предэкспоненциальный множитель $\sim 10^5$. Эти данные указывают на значительное стерическое экранирование гидроксильных протонов в элементарном акте обмена, который происходит в рамках межмолекулярных водородных связей между молекулами кислоты и QH_2 , а также на возможный значительный вклад туннельного механизма реакции⁽⁵⁾.

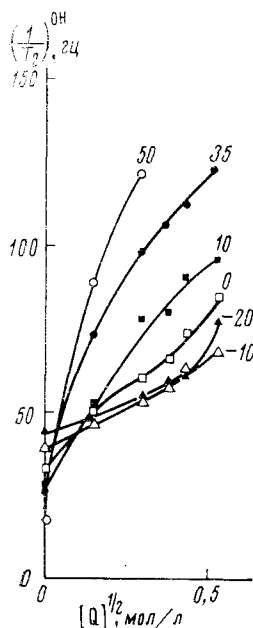


Рис. 2

Рис. 2. Концентрационные зависимости ширины линии я.м.р. поглощения ОН-протонов при различных температурах $[A]=1,5$ мол/л, $[QH_2]=0,4$ мол/л

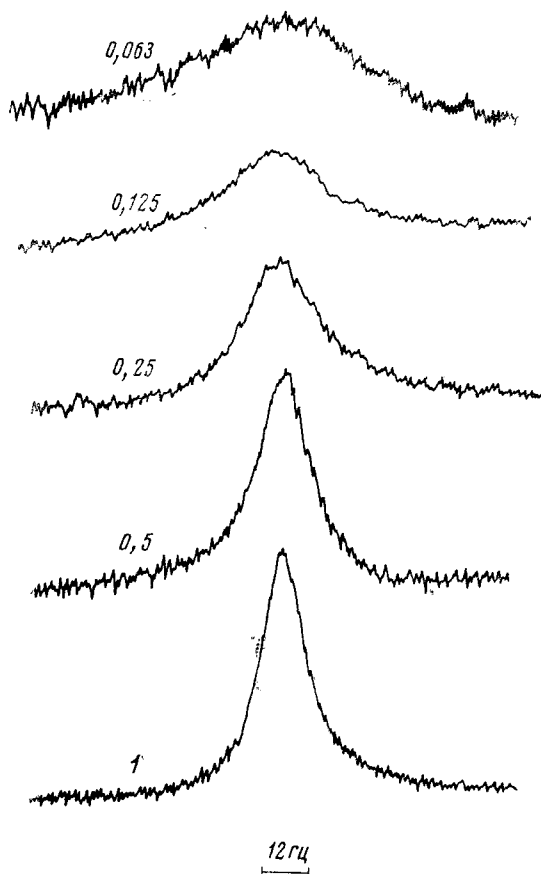


Рис. 3

Рис. 3. Изменение линии поглощения ОН-протонов при разбавлении концентрированного раствора исходных реагентов. Начальные концентрации $[A]=5,5$ мол/л, $[QH_2]=0,13$ мол/л, $[Q]=0,09$ мол/л, растворитель CCl_4 . Температура $+10^\circ C$. У кривых указан коэффициент разбавления (R)

Эксперимент, в котором изучался протонный обмен с радикалами, проводился следующим образом. В раствор кислоты и гидрохинона в CCl_4 добавлялся хинон, тогда в результате реакции (1) образовывались радикалы, затем при различных температурах снимались концентрационные зависимости ширины резонансной линии гидроксильного протона. Как видно из рис. 2, концентрационные зависимости являются нелинейными, более того, не выполняются условия «слабого импульса» — сужение линии с ростом температуры, которое, на первый взгляд, следует из данных спектров э.п.р., где происходит размытие сверхтонкой структуры от ОН-протона⁽³⁾, т. е. выполняется условие $a/k_1[A] \ll 1^6$, где a — константа с.т.с. ОН-протона, k_1 — скорости процесса (2) и $[A]$ — концентрация кислоты. Дело в том, что динамические эффекты в спектрах э.п.р. отражают лишь быструю (с частотой $\sim a$) замену одного гидроксильного протона в радикале на другой, с противоположным спином, в результате химического обмена, а в резонансной линии я.м.р. поглощения гидроксильного протона содержится информация о всей сложной кинетике в системе, описываемой реакциями (2) — (4). С учетом этих процессов можно получить следующие

выражения для времен жизни протона в различных молекулах:

$$\begin{aligned}\tau_A &= (k_3[\text{QH}_2] + k_1[\dot{\text{Q}}\text{H}])^{-1}, \\ \tau_{\text{QH}_2} &= 2 \cdot (k_3[\text{A}] + k_2[\dot{\text{Q}}\text{H}])^{-1}, \\ \tau_{\dot{\text{Q}}\text{H}} &= (k_1[\text{A}] + k_2[\text{QH}_2])^{-1},\end{aligned}\quad (5)$$

где $[\text{QH}_2]$ — концентрация гидрохинона, $[\dot{\text{Q}}\text{H}]$ — концентрация радикала, k_1, k_2, k_3 — константы скорости процессов (2), (3) и (4) соответственно. Используя значения для констант скорости k_1 и k_2 из работ (2, 3), а также полученное в данной работе значение для k_3 , можно заключить, что в присутствии радикалов резко изменяется соотношение времен жизни ОН-протона в кислоте и гидрохиноне

$$\frac{\tau_{\text{QH}_2}}{\tau_A} = 2 \frac{k_3[\text{QH}_2] + k_1[\dot{\text{Q}}\text{H}]}{k_3[\text{A}] + k_2[\dot{\text{Q}}\text{H}]} \simeq 2 \frac{[\text{QH}_2]}{[\text{A}]} + 2 \frac{k_1[\dot{\text{Q}}\text{H}]}{k_3[\text{A}]}, \quad (6)$$

так как $k_3[\text{A}] \gg k_2[\dot{\text{Q}}\text{H}]$ в наших условиях, и это обстоятельство оказывает решающее воздействие на всю спектральную картину. Во-первых, с ростом концентрации радикалов резко уменьшается вклад в ширину линии, вносимый обменом между двумя диамагнитными состояниями — (4). Во-вторых, переход между диамагнитным и парамагнитным состоянием для гидроксильного протона означает переход между гидрохиноном и радикалом. Скорость перехода ОН-протона из гидрохинона в радикал в присутствии кислоты определяется выражением

$$k_{\text{QH} \rightarrow \dot{\text{Q}}\text{H}} = \frac{k_3[\text{A}]}{2} \frac{k_1[\dot{\text{Q}}\text{H}]}{k_1[\dot{\text{Q}}\text{H}] + k_3[\text{QH}_2]} + \frac{k_2}{2} [\dot{\text{Q}}\text{H}]. \quad (7)$$

В правой части соотношения (7) первое слагаемое представляет собой вклад процесса переноса протона посредством двух последовательных реакций (4) и (2), второе слагаемое — вклад процесса (3), исследованный ранее (2). Вторым слагаемым по сравнению с первым в наших условиях можно пренебречь, тогда вклад в ширину линии будет определяться формулой (6)

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) = \frac{k_3 k_1}{2} \frac{[\text{A}][\dot{\text{Q}}\text{H}]}{k_1[\dot{\text{Q}}\text{H}] + k_3[\text{QH}_2]} \left[\left(\frac{2k_1 k_3 [\text{A}][\text{QH}_2]}{k_1[\dot{\text{Q}}\text{H}] + k_3[\text{QH}_2]} / a \right)^2 + 1 \right]^{-1}. \quad (8)$$

Интересно отметить, что формула (8) допускает хорошую качественную проверку. Действительно, при больших концентрациях кислоты можно положить $\left(\frac{2k_1 k_3 [\text{A}][\text{QH}_2]}{k_1[\dot{\text{Q}}\text{H}] + k_3[\text{QH}_2]} / a \right)^2 \gg 1$ и выражение (8) приводится к виду

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) = \frac{a^2}{8} \left[\frac{[\dot{\text{Q}}\text{H}]^2}{k_3[\text{QH}_2]^2} + \frac{[\dot{\text{Q}}\text{H}]}{k_1[\text{QH}_2]} \right] \frac{1}{[\text{A}]}. \quad (9)$$

При изотермическом разбавлении концентрированного раствора выражения в скобках не изменяют своего численного значения, следовательно, несмотря на убыль радикалов разбавление приводит к резкому уширению линии я.м.р. Приведенные на рис. 3 результаты подобного эксперимента хорошо согласуются с предсказаниями, основанными на формуле (9).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ch. S. Johnson jr., Adv. in Magn. Res., v. 1, 33 (1965). ² E. B. Zavelovich, A. I. Prokof'ev, Chem. Phys. Letters, v. 29, 212 (1974). ³ А. И. Прокофьев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2467. ⁴ А. И. Прокофьев et al., Tetrahedron Letters, 1974, 2479. ⁵ E. F. Caldin, Chem. Rev., v. 69, 135 (1969). ⁶ Ch. S. Johnson jr., J. Chem. Phys., v. 39, 2111 (1963). ⁷ И. С. Белостоцкая и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1594.