

## ХПЯ В РЕАКЦИИ *p*-НИТРОЗО-N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИНА С 2,2'-АЗОБИСИЗОБУТИРОНИТРИЛОМ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ

Валерий Л. БЕРДИНСКИЙ<sup>а</sup>, Владимир ХОЛВАД<sup>б</sup>, Имре КЕНДЕ<sup>с</sup> и Александер Д. ПЕРШИН<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт Химической Физики Академии Наук СССР, Москва,

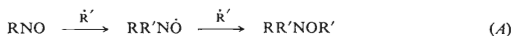
<sup>б</sup>Высшая Техническая Школа Химико-Технол. ф-т. Кафедра физической химии, Братислава, ЧССР и

<sup>с</sup>Центральный Научно-Исследовательский Институт Химии Венгерской Академии Наук Будапешт, Венгрия

Поступило в редакцию 6. октября 1977

Предложенный механизм взаимодействия *p*-нитрозо-N,N-диметиланилина с 2,2'-азобисизобутиронитрилом был подтвержден методом ХПЯ. Из кинетики ХПЯ вычислили константы скорости, вероятность рекомбинации радикалов в паре и коэффициент ядерной поляризации.

Возможность использования нитрозосоединений в качестве ловушек свободных радикалов, генерируемых химическими реакциями, была показана ранее<sup>1,2</sup>. В работах<sup>3,4</sup> исследовался механизм этих реакций и установлено образование промежуточного стабильного азотокисного радикала, который в дальнейшем рекомбинирует со свободными радикалами по следующей схеме



Х. Ивamura с сотр.<sup>5</sup> обнаружили эффект ядерной поляризации при образовании трехзамещенного гидроксилamina в ходе реакции присоединения радикалов к нитробензолу. Реакция радикального присоединения протекает согласно (A).

В данной работе была изучена кинетика ХПЯ в реакции присоединения цианизопротильного радикала к *p*-нитрозо-N,N-диметиланилину, а также были оценены параметры ХПЯ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы 2,2'-азобисизобутиронитрила — 0,3 м/л и *p*-нитрозо-N,N-диметиланилина — 0,6 м/л в хлорбензоле смешивали при комнатной температуре в 5-ти миллиметровой ампуле и помещали в датчик ЯМР спектрометра (РЯ-2308, ядра <sup>1</sup>H, 60 МГц, непрерывное прохождение, 110°C). Спектры регистрировались до, в ходе и после реакции. Изменение интенсивностей сигналов во времени записывалось в режиме сканирования метильной области спектра 100 гц/10 с. В исходной смеси два метильных синглета: 2,62 и 1,41 ppm — метилы *p*-нитрозо-

-N,N-диметиланилина и 2,2'-азобисизобутиронитрила. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР продуктов в ходе и после реакции, а также отнесения сигналов приведены на рис. 1 и 2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии 2,2'-азобисизобутиронитрила с *p*-нитрозо-N,N-диметиланилином протекают реакции: генерация дианизопропильных радикалов  $\dot{\text{R}}^1$  при термоллизе 2,2'-азобис(изобутиронитрила), рекомбинация радикалов  $\dot{\text{R}}^1$ , которая приводит к образованию динитрила<sup>6</sup>, взаимодействие радикалов  $\dot{\text{R}}^1$  с *p*-нитрозо-N,N-диметиланилином с образованием нитроксильного радикала  $\dot{\text{R}}^2$  и рекомбинация радикалов  $\dot{\text{R}}^1$  и  $\dot{\text{R}}^2$  на  $\text{P}^*$

В спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР, снятых в ходе реакции, наблюдается сигнал эмиссии (1,32 ppm), который мы относим к поляризованным протонам метильных групп фрагмента  $-\text{O}-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$  продукта ( $\text{P}^*$ ). Отрицательный знак отвечает правилам ХПЯ для интегральной поляризации продукта рекомбинации в паре с некоррелированными спинами,  $g_{\text{R}^2\text{NO}} = 2,0060$ ,  $g_{(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CN}} = 2,0025$ ,  $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = +1,8 \text{ mT}$ .

В метильной области спектра появляются также два неполяризованных сигнала 1,74 ppm  $>\text{N}-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$  и 1,1 ppm  $[(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{C}]_2$ . В равно-

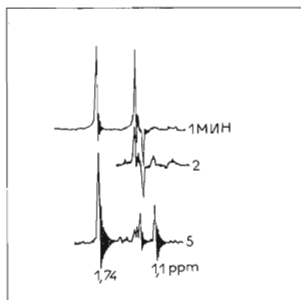


РИС. 1

Химическая поляризация метильных протонов фрагмента  $\text{OC}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$  в ходе реакции *p*-нитрозодиметиланилина с 2,2'-азобисизобутиронитрилом

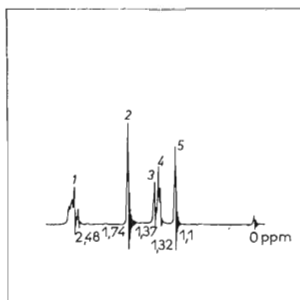


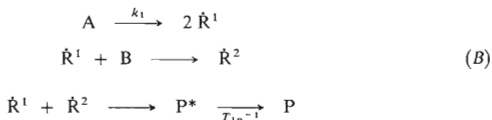
РИС. 2

Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР продуктов реакции и отнесение линий

- 1 метильные протоны  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,
- 2 метильные протоны  $>\text{N}=\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$ ,
- 3, 4 метильные протоны  $-\text{O}-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$ ,
- 5 метильные протоны  $[(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{C}]_2$ .

весном спектре сигнал 1,32 ppm принадлежит, по видимому метильным группам фрагмента  $>N-O-C(CH_3)_2$ .

Кинетику изученной реакции можно представить простой системой последовательных реакций, лимитированной скоростью распада 2,2'-азобисизобутиронитрила,



где  $T_{1n}$  — время ядерной релаксации протонов метильных групп цианизопропильного фрагмента продукта *P*.  $T_{1n}$  определено независимо методом насыщения поляризованного сигнала<sup>7</sup> и равняется 17 с. (при температуре реакции 110°C). Согласно этой схеме изменение во времени концентрации исходного 2,2'-азобисизобутиронитрила подчиняется кинетическому уравнению первого порядка  $A = A_0 e^{-k_1 t}$  откуда нетрудно получить значение константы скорости распада 2,2'-азобисизобутиронитрила. Поскольку сигнал <sup>1</sup>H-ЯМР 2,2'-азобисизобутиронитрила представляет собой одиночную линию (1,14 ppm в хлорбензоле), отношение концентраций заменяем отношением интенсивностей сигналов <sup>1</sup>H-ЯМР  $A_0/A = I_0/I$ , где  $A_0$  и  $I_0$  — исходные ( $t = 0$  с.). На рис. 3 представлена кинетика спада сигнала метильных протонов 2,2'-азобисизо-

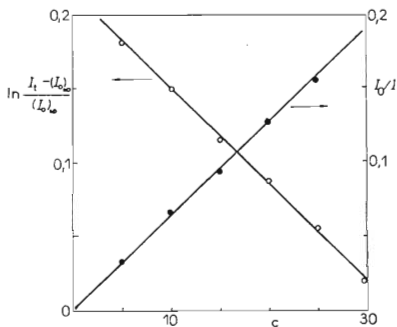
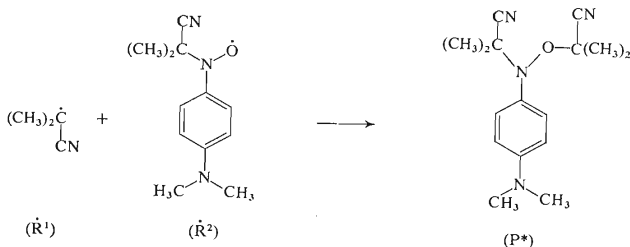


РИС. 3

Кинетика спада сигнала поляризованных протонов (●) и кинетика изменения концентрации 2,2'-азобисизобутиронитрила (○)

бутиронитрила и найдена величина константы скорости  $k_1 = 0,64 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  ( $110^\circ\text{C}$ ).



Константа  $k_1$  может быть найдена другим, независимым путем из кинетики спада сигнала поляризованных протонов<sup>7</sup> (случай  $k_1 \ll T_{1n}$ ) по уравнению

$$K = \frac{I_t - (I_0)_\infty}{(I_0)_\infty} = (|E| k_1 T_{1n} - 1) e^{-k_1 t}, \quad (1)$$

где  $E$  коэффициент поляризации, равный отношению неравновесной ядерной намагниченности молекулы в момент ее рождения к равновесной намагниченности. На рис. 3 также представлена полулогарифмическая анаморфоза этого уравнения, откуда рассчитана константа  $k_1 = 0,62 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ . Измеренные величины находятся в хорошем согласии. Из уравнения (1), зная  $k_1$  и  $T_{1n}$ , нетрудно получить значение коэффициента усиления при ХПЯ  $|E| = 63$ .

Коэффициент  $E$  может быть также получен из уравнения кинетики поляризованного сигнала при условии  $I_t = 0$  и  $K = -1$  (т.е. в точке, при которой огибающая кинетики эмиссионного сигнала пересекает ось<sup>7</sup>  $t_s$ ). Экспериментальное время инверсии  $t_i$  равно 300 с:

$$t_i = \frac{1}{k_1} \ln (|E| k_1 T_{1n} + 1). \quad (2)$$

При  $k_1 = 0,64 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  и  $T_{1n} = 17 \text{ с}$ ,  $|E| = 58$ .

Коэффициент ядерной поляризации  $E$  — один из важнейших параметров ХПЯ и его значение позволяет получить информацию о вероятности рекомбинации радикалов в паре ( $\epsilon$ ). Расчет  $E$  и  $\epsilon$  приведен в работе<sup>8</sup>.

Расчитанный суммарный коэффициент поляризации равен 51. Ему соответствует величина  $\epsilon = 0,25$ . Аномально низкая (по сравнению с обычно применяемым

для метильных радикалов значением  $\varepsilon = 0,7$ ) вероятность клеточной рекомбинации радикалов в синглетной паре указывает на существование значительных стерических затруднений этого процесса, обусловленных высокой степенью экранирования неспаренного электрона у обоих радикалов  $\dot{R}^1$  и  $\dot{R}^2$ .

*В заключение, авторы считают своим приятным долгом выразить признательность профессору А. Л. Бучаченко за полезные обсуждения.*

#### Литература

1. Ginras B. A., Waters W. A.: J. Chem. Soc. 1954, 1920.
2. Mackor A., Wajer T. A., deBoer T. J.: Tetrahedron Lett. 1966, 2115.
3. Kende I., Tudos F., Sumegi L.: Acta Chim. (Budapest) 54, 315 (1967).
4. Кенде И.: *Кандидатская диссертация*. Будапешт, 1968 г.
5. Ivamura B.: Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3638 (1970).
6. Talat-Erben M., Wywater S.: J. Amer. Chem. Soc. 77, 3710 (1955).
7. Бучаченко А. Л.: *Химическая поляризация электронов и ядер*. „Наука“, Москва 1974.
8. Першин А. Д., Кенде И., Холвад В., Мах К.: This Journal 43, 1349 (1978).