

脂族酰基过氧化物分解动力学研究

VI. 过氧化月桂酰和过氧化 3, 5, 5-三甲基己酰热分解 产物的化学诱导动态核极化 (CIDNP)

雷学工 郭庆祥 刘有成*

(兰州大学化学系, 兰州)

过氧化月桂酰(**1**), 过氧化 3, 5, 5-三甲基己酰(**2**) 在 2-碘丙烷存在下, 于邻二氯苯中热分解的 ^1H NMR 谱表现出典型的自由基产物的增强吸收和发射的多重效应。对 **1** 分解产物的 ^1H CIDNP 谱图的定量处理, 得到了主要极化产物的相对浓度与时间的关系。测定了 1-碘十一烷 $\alpha\text{-CH}_2$ 和 1-十一烯双键 CH_2 质子的自旋晶格弛豫时间 T_1 , 并求得增强因子和一级速率分解常数。

化学诱导动态核极化(简称 CIDNP)是应用核磁共振方法研究溶液中自由基对反应机理的新技术。酰基过氧化物是应用 CIDNP 技术研究较早和较多的一个体系^[1]。Ward 等^[2] 对过氧化月桂酰在 120°C, 2-碘丙烷存在下, 于邻二氯苯(ODCB)中的热分解产物进行了 CIDNP 研究。他们只报道了分解产物中 1-十一烯双键上质子的 E/A , 1-碘十一烷 $\alpha\text{-CH}_2$ 质子的 A/E 以及 2-碘丙烷中 CH 质子的 E/A 多重效应。

本文研究了过氧化月桂酰(**1**)和过氧化 3, 5, 5-三甲基己酰(**2**) 在 2-碘丙烷存在下, 分别于 90°C 和 85°C 热分解时, 分解产物的 CIDNP 效应。除观察到以上极化现象外, 还观察到 2, 3-二甲基丁烷中甲基质子的 A/E 多重效应。所有极化均符合 Kaptein 规则^[3]。通过对 ^1H CIDNP 谱线强度的定量处理, 绘制出主要极化产物的相对浓度与时间的关系曲线, 测定了 1-碘十一烷 $\alpha\text{-CH}_2$ 质子和 1-十一烯双键上 CH_2 质子的自旋晶格弛豫时间 T_1 , 并求得一级分解速率常数 k_d 和增强因子 p 的数值。**2** 的热分解产物的 CIDNP 研究尚未见文献报道。这些结果对 **1** 和 **2** 的自由基分解机理提供了有力的证据。

实 验

^1H NMR 用 WH-90 型仪测定。

试剂 过氧化月桂酰由兰州化学工业公司石油化工厂提供, 经两次结晶, 用碘量法分析, 纯度 >99%。过氧化 3, 5, 5-三甲基己酰由 3, 5, 5-三甲基己酰氯与过氧化氢反应制备, 纯度 >98%。2-碘丙烷由异丙醇与氢碘酸反应制备^[3]。邻二氯苯系上海试剂三厂出品。

^1H CIDNP 的测定 以 ODCB 为溶剂配制反应混合液。其中, 过氧化酰的浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2-碘丙烷的浓度为 $1.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 将上述溶液移至样品管中。在内径约 1.5 mm

1985 年 1 月 9 日收到。第 V 报见化学学报, 1985, 43, 1172。

的毛细管中加入 $\text{DMSO}-d_6$ 和 TMS, 毛细管熔封后放入样品管中, 先在室温下测定反应物的 ^1H NMR 谱, 然后, 预热仪器探头至所需温度, 放入样品管。待温度恒定后, 按一定时间间隔记录谱图。

弛豫时间 T_1 用翻转-复原(inversion-recovery)法测定。

结果与讨论

1 和 2 热分解产物的 ^1H CIDNP 多重效应 图 1 中化学位移为 4.94 和 5.80 ppm 的两组 E/A 峰分别为 1-十一烯双键上 CH_2 和 CH 质子的极化谱线。4.17 ppm 的 E/A 峰为 2-碘丙烷中 CH 质子的极化谱线。3.05 ppm 的 A/E 峰为 1-碘十一烷 $\alpha\text{-CH}_2$ 质子的极化谱线。以上极化均符合 Kaptein 规则[式(1)], 并与文献^[2]结果一致。此外, 从图 1 和图 2 可以看到化学位移为 0.79 ppm 的 2, 3-二甲基丁烷 CH_3 质子的 A/E 多重效应。这一极化产生于两个异丙基扩散相遇构成的 F-自由基对。根据 Kaptein 规则^[1]:

$$\Gamma_m(i, j) = \mu \varepsilon A_i A_j J_{ij} \sigma_{ij} = \begin{cases} +E/A \\ -A/E \end{cases} \quad (1)$$

这里, $\mu = +$, $\varepsilon = +$, $A_{\beta\text{-H}} = +$, $A_{\alpha\text{-H}} = -$, $J_{ij} = +$, $\sigma_{ij} = +$ 。

故, $\Gamma_m(\text{CH}_3) = +++-++ = -, A/E$ 。

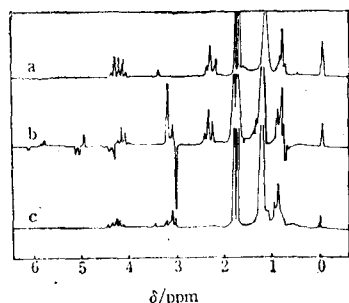


图 1 1 在 90°C 时分解产物的 ^1H NMR 谱

a—反应前; b—加热 88s; c—反应后

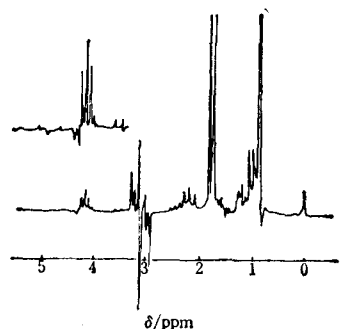


图 2 2 在 85°C 反应 160s 时分解产物的 ^1H NMR 谱

图 2 中化学位移 4.17 ppm 的 E/A 七重峰为 2-碘丙烷 CH 质子的谱线。3.07 ppm 的 A/E 多重峰是 1-碘-2, 4, 4-三甲基戊烷 $\alpha\text{-CH}_2$ 质子的谱线, 符合 Kaptein 规则^[1]:

$$\Gamma_m(\text{CH}_2) = ----++++ = -, A/E$$

主要极化产物的相对浓度与时间的关系 Lepley^[4]提出了一个对 CIDNP 谱图定量处理的方法, 根据这个方法可以求得主要极化产物的相对浓度与时间的关系。从图 1 可以看出, 过氧化月桂酰在 2-碘丙烷存在下热分解的主要极化产物为: 1-碘十一烷 (RI) 和 2-碘丙烷 (PrI)。图 3 中 $a \sim b$ 为 2-碘丙烷 CH 质子的七重峰。 $c \sim e$ 为 1-碘十一烷 $\alpha\text{-CH}_2$ 质子的三重峰。 a, b, c, d, e 分别代表谱线的积分强度。表 1 列出了这两组峰及相应正常吸收峰的相对强度。图中 ^1H CIDNP 信号的强度包括了在测定时刻已经反应并经历过自旋弛豫的产物分子的正常信号强度和刚反应并正在发生极化的产物分子发射或增强吸收这两部分的贡献, 因此, 每条谱线的强度都可表示为两者浓度与相对强度乘积之和。

$$c = \frac{1}{4} [\text{RI}] + \frac{1}{2} [\text{R}^*\text{I}] \quad (2)$$

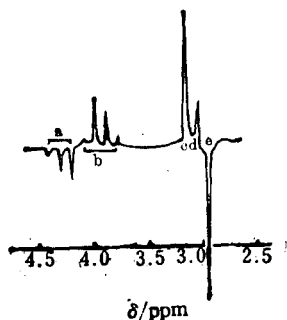


图3 2-碘丙烷中CH和1-碘十一烷中
 α -CH₂的多重极化谱线

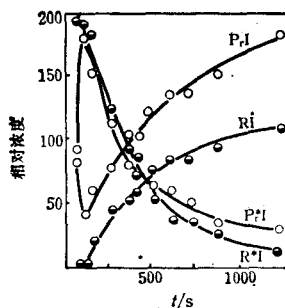


图4 极化和正常产物相对
浓度与时间的关系

表1 2-碘丙烷中CH质子和1-碘十一烷中 α -CH₂质子正常和极化谱线的相对强度

		相 对 强 度 (<i>I</i>)	$\Sigma I $	化 合 物
三 重 峰	正 常	1:2:1	4	RI
	极 化	1:0:-1	2	R*I
七 重 峰	正 常	1:6:15:20:15:6:1	64	PrI
	极 化	-1:-4:-5:0:5:4:1	20	Pr*I

$$d+e=\frac{3}{4}[\text{RI}]-\frac{1}{2}[\text{R}^*\text{I}] \quad (3)$$

$$[\text{RI}]=c+d+e \quad (4)$$

$$[\text{R}^*\text{I}]=\frac{1}{2}[3c-(d+e)] \quad (5)$$

同样可以得出

$$[\text{PrI}]=a+b \quad (6)$$

$$[\text{Pr}^*\text{I}]=\frac{1}{16}(11b-21a) \quad (7)$$

将实验中测定的各时刻谱线强度代入式(4)~(7),求得各时刻正常和极化产物的相对浓度。再以相对浓度对时间作图,即得相对浓度与反应时间关系的曲线(图4)。

由图4可见,反应一开始,极化分子R*I的浓度处于最大,并随着反应进行迅速下降。同时,经历了自旋弛豫的正常分子RI的浓度迅速增加。由于反应一开始生成的·R自由基与2-碘丙烷发生夺碘反应,使正常的PrI分子的浓度迅速下降,达到一最低点,然后又随反应时间迅速上升。与之完全相反,2-碘丙烷极化分子的浓度[Pr*I]在[PrI]下降并达到最低点时,它上升并达到最高点,然后随着[PrI]的迅速增加而迅速下降。

1 在 90°C, ODCB 中的分解速率 由于应用CIDNP技术可以测定反应过程中反应物和产物的浓度随时间的变化,因此就有可能测定反应动力学数据。Walling^[5]在对过氧化苯乙酮的热分解反应进行CIDNP研究时,提出了一个求一级分解速率常数 k_d 的方法。根据Walling的建议,只考虑以下的过程[式(8)]:



P是过氧化酰, k_r 是弛豫速率常数。信号强度*I*由式(9)给出

$$I=\alpha\text{B}^*+\beta\text{B} \quad (9)$$

α 和 β 是正比于消光系数的参数。 B^* 以 $2k_d f[\text{P}]$ 的速率由P生成。 k_d 是过氧化酰的分解速率

常数。 f 是过氧化酰按式(8)生成 B 的分数。由于 B^* 是低浓度中间体, 因此可用稳态浓度法

$$B^* = 2k_d f[P]/k_r \quad (10)$$

$$B = 2f([P]_0 - [P]) \quad (11)$$

当全部过氧化酰都分解和全部 B^* 都弛豫时的信号强度为 I_∞

$$I_\infty = \beta B_\infty = 2f\beta[P]_0 \quad (12)$$

于是,

$$(I_\infty - I)/I_\infty = (1 - \alpha k_d/k_r)[P]/[P]_0 \quad (13)$$

因为 $[P]/[P]_0 = e^{-k_d t}$, 故

$$\ln[(I_\infty - I)/I_\infty] = \ln(1 - \alpha k_d/\beta k_r) - k_d t \quad (14)$$

由

$$p = \alpha/\beta \text{ 和 } k_r = 1/T_1$$

p 为增强因子, T_1 为自旋-晶格弛豫时间。式(14)可写成:

$$\ln[(I_\infty - I)/I_\infty] = \ln(1 - pT_1 k_d) - k_d t \quad (15)$$

由式(15), 以 $\ln[(I_\infty - I)/I_\infty]$ 对 t 作图, 从直线斜率得到 k_d , 代入 T_1 的实验值, 从直线截距求得增强因子 p 。结果见表 2。

表 2 1 在 90°C 下分解反应的速率常数

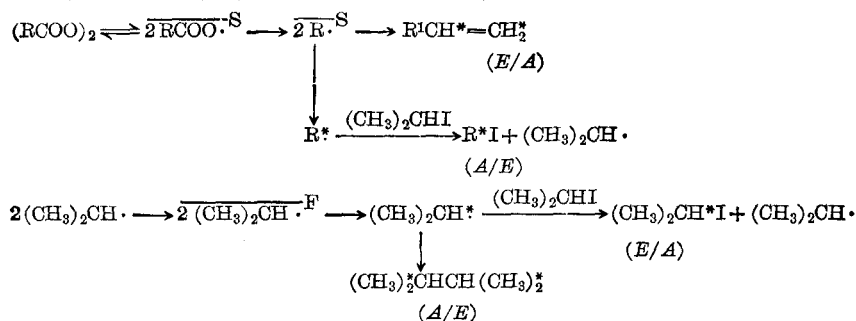
	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH}_2\text{I}$	$n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{CH}=\text{CH}_2$	平 均
$T_1(\text{s})$	0.3	2.0	—
$k_d(\text{min}^{-1})$	8.0×10^{-2}	8.6×10^{-2}	8.3×10^{-2}
p	3.9×10^3	1.5×10^3	—

从表 2 可见, 1 在 90°C, ODCB 中的一级分解速率为 $8.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。半衰期仅 8.4 min。主要极化产物分子谱线的增强因子均在 10^3 数量级。故在极化产物浓度较低的情况下亦能观察到 CIDNP 效应。

1 和 2 的自由基分解机理 1 和 2 的热分解首先通过氧-氧键的均裂, 生成酰氧基自由基对, 然后迅速脱羧成为烷基自由基对。单重态的烷基自由基对在溶剂笼内发生 S-T₀ 混合 ($10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ s}$)^[2]。单重态自由基对发生笼内重结合和歧化反应, 其中有烯烃生成(E/A)。由 S-T₀ 混合转化成三重态的烷基自由基对从溶剂笼中扩散出来, 与 2-碘丙烷反应生成相应的碘代烷(A/E)和异丙基自由基。从结构看, 异丙基自由基比较稳定, 可以扩散相遇构成异丙基自由基对(F 对), 异丙基自由基对同样经历 S-T₀ 混合。S 态自由基对发生笼内重结合生成 2, 3-二甲基丁烷(A/E)。十分有趣的是, 从溶剂笼内扩散出来的异丙基自由基与 2-碘丙烷反应, 生成的产物是 2-碘丙烷(E/A)和异丙基自由基, 与反应物完全相同。这样的反应用一般化学手段是难以观察到的, 而应用 CIDNP 技术可以揭示出其微观反应过程。

Ward^[3] 在 120°C 测定 1 分解产物的 ¹H CIDNP, 没有观察到十二酸十一酯的净极化效应。作者在 90°C 的研究也没有观察到这一产物的极化。如果酰氧基自由基对经一步脱羧生成烷基和酰氧基自由基对($\text{RCOO}\cdot\cdot\text{R}$)能存在 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ s}$, 即使它们之间没有化学反应发生, 也应该观察到净极化, 因为 S-T₀ 混合发生在 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ s}$ 。因此, Ward^[3] 认为, 酰氧基和烷基自由基对重结合生成酯和进一步脱羧生成烷基自由基对都在 10^{-10} s 以内完成, 或者酯是通过羧基转化反应生成的。作者^[6] 对 1 和 2 羧基转化反应的研究结果表明: 在苯中羧基转化反应是生成酯的主要途径之一, 且溶剂的极性越大, 越有利于羧基转化反应。在极性较大的 ODCB 中, 酯可能主要是通过羧基转化反应生成的。

基于 CIDNP 研究, 提出如下分解机理:



(式中 $R=n-C_{11}H_{23}$; 2, 4, 4-三甲基戊基, $R^1=n-C_9H_{19}$)

对 **1** 和 **2** 热分解产物的 CIDNP 研究所得结果与动力学和产物分析所得结果^[7~9] 一致, 进一步证明了其自由基分解机理。

¹H NMR 谱由中国科学院昆明植物研究所核磁组协助测定, 谨表谢意。

本工作受教育部科学基金资助.

参 考 文 献

- [1] Kaptein, R., "Chemically Induced Magnetic Polarization", ed. by Muus, L. T.; Atkins, P. W.; McLauchlan, K. A.; Pedersen, J. B., Reidel, Dordrecht, **1977**, p. 1.
- [2] (a) Cooper, R. A.; Lawler, R. G.; Ward, H. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 545; (b) Ward, H. R., "Free Radicals", ed. by Kochi, J. K., vol. 1, Wiley, New York, **1973**, p. 239.
- [3] Vogel, A., "Textbook of Practical Organic Chemistry", 4th Edn., Longman, New York, **1978**, p. 392.
- [4] Lepley, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 749.
- [5] Walling, C.; Lepley, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 2007.
- [6] 刘有成, 郭庆祥, 化学学报, **1985**, *43*, 1172.
- [7] 刘有成, 雷学工, 吕惠临, 化学学报, **1980**, *38*, 213.
- [8] 刘有成, 雷学工, 金汝城, 化学学报, **1982**, *40*, 730.
- [9] 刘有成, 雷学工, 化学学报, **1983**, *41*, 441.

Studies on the Kinetics of Decomposition of Diacyl Peroxides

VI. Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization in the Products of Thermolysis of Lauroyl Peroxide and 3, 5, 5-Trimethylhexanoyl Peroxide

Lei Xue-Gong Guo Qing-Xiang Liu You-Cheng*

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

Abstract

The ^1H NMR spectra recorded during the thermolysis of lauroyl peroxide and of 3, 5, 5-trimethylhexanoyl peroxide in ODCB and 2-iodopropane show CIDNP multiplet effect. It was observed that the relative concentrations of 1-iodoundecane and 2-iodopropane, both polarized and normal forms, changed with time. The relaxation time T_1 of the protons of $\alpha\text{-CH}_2$ in 1-iodoundecane and vinyl protons of CH_2 in 1-undecene, enhancement factor and the rate constant of decomposition for lauroyl peroxide have been determined. The mechanism of decomposition of the peroxides is discussed in terms of the radical pair theory.