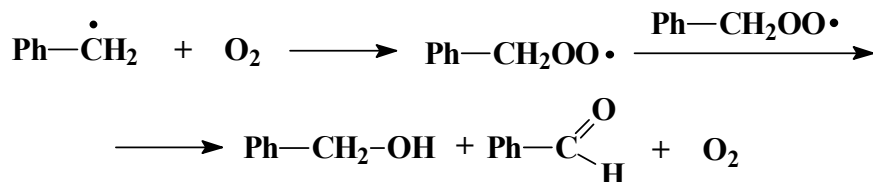




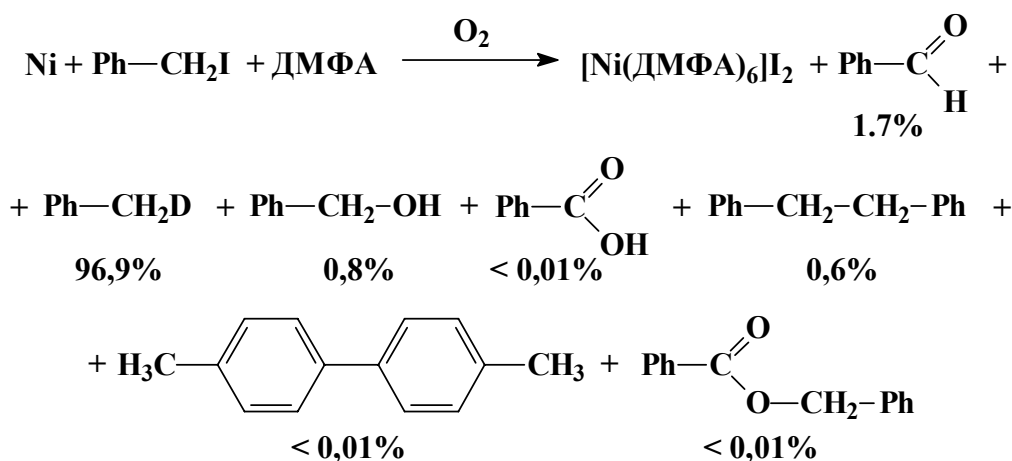
выделены бензальдегид и бензиловый спирт, что так же говорит о радикальной природе механизма реакции. При этом окисление радикала кислородом осуществляется согласно следующей схеме:



Отсутствие толуола свидетельствует, что радикал не отрывает атом водорода от растворителя. Бензилникельорганические соединения являются в условиях нашей реакции неустойчивыми [3] и нами обнаружены не были.

Для проверки того, что дегалогенирование бензилиодида никелем в ДМФА в присутствии кислорода имеет радикальную природу, нами были исследованы интермедиаты этого процесса методом ЭПР в присутствии ловушки радикалов - 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТМПО), так как он быстро реагирует с бензильными радикалами, устойчив в присутствии кислорода и не реагирует с никелем [4, 5]. Спектр ЭПР ТМПО в системе бензилиодид – ДМФА (5:8) представляет собой триплет шириной 55 Гс, который соответствует взаимодействию электрона с ядром атома азота в нитроксильной группе. Затем в ампулу добавили порошок металлического никеля. При этом происходило исчезновение сигналов ЭПР ТМПО. После обработки реакционной смеси в ампуле пероксида водорода в щелочной среде, восстановление спектра ЭПР ТМПО не происходило, и мы сделали вывод о радикальной природе механизма реакции.

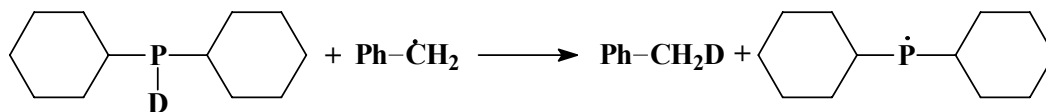
Другим эффективным методом идентификации и количественного определения радикальных интермедиатов в растворе является применение химической ловушки радикалов, такой, как дициклогексилдейтерофосфин (DCPD), в присутствии пятикратного мольного избытка которого реакция никеля с бензилиодидом и ДМФА на воздухе протекает по схеме:



При этом происходит резкое уменьшение выходов бензальдегида, бензилового спирта и дифенилэтана и количественное образование α-



дейтеротолуола, который в данных условиях может образовываться только по реакции бензильного радикала с DCPD:



Поэтому мы можем утверждать, что все органические продукты исследуемой реакции образуются в растворе после выхода в него бензильных радикалов, где и происходят их дальнейшие превращения.

Для изучения кинетических закономерностей реакции никеля с бензилиодидом и ДМФА в присутствии кислорода применяли резистометрический метод, который успешно применяется для исследования быстрых гетерогенных процессов [6]. Оказалось, что реакция бензилиодида с никелем была ограничена диффузией и массопереносом, так как при увеличении скорости перемешивания от 1000 до 2500 об./мин скорость реакции также увеличивалась. При этом раствор приобретал желто-коричневый цвет. Появление полосы поглощения $\lambda = 520$ нм [7] в растворе свидетельствовало о термическом разложении бензилиодида с образованием иода.

На основании полученных результатов и литературных данных можно сделать вывод, что реакция никеля с бензилиодидом и ДМФА в присутствии кислорода осуществляется по радикальному механизму с образованием бензильных радикалов, которые после выхода с поверхности металла в раствор окисляются кислородом до бензальдегида и бензилового спирта или рекомбинируют и изомеризируются с образованием 1,2-дифенилэтана и следовых количеств 4,4'-дитолила.

Работа выполнена по заданию Министерства на проведение научных исследований по приоритетному направлению науки и техники «Индустрия наносистем и материалов НИР № 1.9.10 по теме «Исследование кинетики и механизма реакций бензилгалогенидов с металлами подгруппы железа в диполярных апротонных растворителях в присутствии кислорода»

Библиографические ссылки

1. Фещенко Н.Г., Кирсанов А.В. // Ж. общ. хим., 1966. Т.30. № 1. С. 157-159.
2. Багдасарьян Х.С., Кирюхина Ю.И., Синицина З.А. // Хим. физика, 1982. № 12. С. 1666-1673.
3. Hartman J.S., Kelusky E.C. // Can. J. Chem., 1982. V. 60. № 21. P. 2654-2660.
4. Голубев В.А., Сень В.Д., Розанцев Э.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979. № 9. С. 2091-2095.
5. Розанцев Э.Г. Органическая химия свободных радикалов/ Э.Г. Розанцев, В.Д. Шолле. М.: Химия, 1979. 344с.
6. Нифонтова Г.А., Ечмаев С.Б., Сикоренко Ю.Б., Лаврентьев И.П. // Ж. физ. хим., 1998. № 1. Т. 72. С. 147-151.
7. Эндрюс Л. Молекулярные комплексы в органической химии/ Эндрюс Л., Кифер Р. М.: Мир, 1967. 205с.