

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.556

О МЕХАНИЗМЕ РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ ПОД
 ДЕЙСТВИЕМ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

А. А. МАТНИШЯН и В. Б. ЖУХОВИЦКИЙ

Кировоаканский государственный научно-исследовательский и
 проектный институт полимерных клеев

Поступило 8 IV 74

Изучен механизм взаимодействия радикала 2-антрахинонсульфокислоты с солями диазония. Показано, что реакция осуществляется после переноса электрона от соответствующего семихинона. Установлена возможность передачи электрона на диазокатион электрохимически с образованием симметричных азосоединений с высоким выходом.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 11

Ранее [1] при изучении механизма реакции Мейервейна было показано, что взаимодействие осуществляется при переносе электрона от семихинонного ион-радикала на диазокатион в клетке с последующим образованием продуктов арилирования. Процессы, происходящие в клетке до момента арилирования, а также влияние активности и окислительно-восстановительного потенциала хинона на ход реакции, оставались невыясненными.

Для изучения процессов, происходящих после переноса электрона на диазокатион от нуклеофильного реагента, нами исследовался механизм взаимодействия 2-антрахинонсульфокислоты (АСК) с различными диазосоединениями. Использование АСК в качестве реагента обусловлено тем, что в щелочной среде при облучении он почти количественно переходит в семихинонное состояние [2] и, обладая малым сродством к радикалу [3], позволяет последнему выйти из клетки; дальнейшие ее превращения осуществляются по свободно-радикальному механизму. Последнее обстоятельство обуславливает характер продуктов реакции.

Как следует из экспериментальных данных, реакция между АСК и фенилдиазонийхлоридом начинается после облучения АСК (рис. 1), т. е. появления в реакционной среде нуклеофила—ион-радикала семихинона, причем скорость реакции пропорциональна концентрации последнего (рис. 2). Принимая, что после переноса электрона на диазокатион существует возможность промежуточного образования диазорадикала,

Для подтверждения роли нуклеофильных реагентов нами проводилось электрохимическое разложение фенилдиазонийхлорида. Было найдено, что скорость разложения и количество азобензола растут с увеличением силы тока (рис. 3). Анализ литературных данных и результаты экспериментов позволяют предложить следующий механизм взаимодействия солей диазония с нуклеофильными реагентами: после переноса электрона в клетке от нуклеофила на диазокатион образуются диазорадикал и соединение, получающееся из нуклеофила после отдачи электрона (А). В случае, когда А—радикал, происходит рекомбинация образовавшейся радикальной пары в клетке и получают азосоединения. В частности, такого типа реакции наблюдаются при взаимодействии солей диазония с фенолами и аминами [11]. Если А—не радикал, а соединение, способное активно вступать в реакцию с радикалами, то в результате образуются продукты реакции Мейервейна, как это было показано при взаимодействии солей диазония с *п*-бензохиноном [8]. Когда же после отдачи электрона нуклеофильный реагент превращается в соединение с малым сродством к радикалу, либо вообще не способное реагировать с ним, то образующиеся диазорадикалы успевают выйти из клетки и, теряя азот, превратятся в арильный радикал. В результате взаимодействия между собой или с растворителем возможно образование различных соединений, таких, как диарилы, продукты реакции азосочетания, Зандмейера и др.

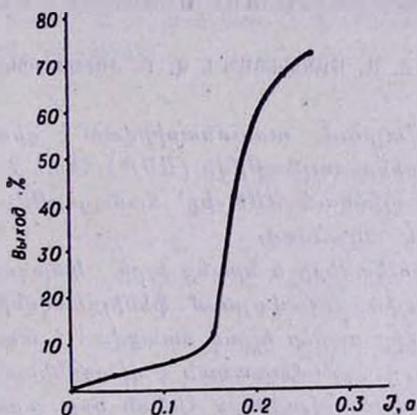


Рис. 3. Зависимость выхода азобензола от силы тока.

Возможность переноса электрона в реакциях Зандмейера и Мейервейна рассматривалась ранее [1, 5, 6]. Более подробно вопрос переноса электрона при арилировании хинонов диазосоединениями рассматривался в [8]. В дальнейшем методом химической поляризации ядер и ЭПР было показано, что перенос электрона является элементарной стадией диазореакций [10, 11].

Резюмируя приведенный материал можно сказать, что при взаимодействии нуклеофильных реагентов с солями диазония происходит пе-

ренос электрона от нуклеофила на диазокатион с образованием диазо-радикала. Дальнейшее взаимодействие определяется характером продукта, образовавшегося из нуклеофила после отдачи электрона.

Однако вопросы, связанные с окончательным выяснением механизма реакций, происходящих при взаимодействии диазосоединений с различными нуклеофильными реагентами, требуют дальнейшего изучения.

Экспериментальная часть

Натриевая соль 2-антрахинонсульфокислоты и нитроанилин перекристаллизованы. Анилин свежеперегнан. Диазотирование проводилось по [9]. Облучение АСК проводили лампой мощностью 500 вт. Кинетические кривые получены по [8]. Концентрация АСК и фенилдиазонийхлорида $2 \cdot 10^{-4}$ м/л, рН 12,5. Электрохимическое разложение фенилдиазонийхлорида проводили в термостатированной ячейке на графитовых электродах при напряжении 4,4 в и рН 1,68. Продукты реакции экстрагировали эфиром и подвергали колоночной хроматографии на окиси алюминия. Количество образовавшегося азобензола определялось спектрофотометрически.

ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ԱԶՌԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ ԴԻԱԶՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ և Վ. Բ. ԺՈՒԽՈՎԻՑԿԻ

Հիմնային միջավայրում ուսումնասիրված է դիազոնիումային աղերի ռեակցիան 2-անտրաքինոնսուլֆատի (ԱՍԹ) հետ, Գտնված է, որ փոխազդեցությունը տեղի է ունենում ԱՍԹ-ից՝ ճառագայթման ազդեցությամբ սեմիքինոնի նախնական անցումով:

Որոշված է պրոդուկտների և նրանց ելքի կախվածությունը ռեակցիայի արագությունից: Ջրային միջավայրում ֆենիլդիազոնիումքլորիդի էլեկտրաքիմիական քայքայումից բարձր ելքով ստացված է ազբենզոլ: Ցույց է տրրված, որ վերջինիս ելքը համեմատական է դիազոնիումային աղի քայքայման արագությանը: Ստացված տվյալների հիման վրա առաջարկված է մեխանիզմ՝ դիազոնիումային աղերի և նուկլեոֆիլ ռեագենտների փոխազդեցության համար:

ON THE DECOMPOSITION MECHANISM OF DIAZO SALTS BY NUCLEOPHILIC REAGENTS

H. A. MATNISHIAN and V. B. ZHUKHOVITSKI

The reaction of diazo salts with 2-anthraquinone sulphonic acid in the alkali media has been studied. It has been found that the interaction

occurs after the preliminary conversion of 2-anthraquinone sulphonic acid to semiquinone by irradiation.

The relationship of the composition and amount of the reaction products to the rate of the reaction has been determined. Azobenzene has been obtained by electrochemical decomposition of phenyl diazonium chloride in aqueous medium with a high yield. It has been shown that the yield is proportional to the rate of decomposition of diazo salt.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Матнишин, Л. А. Белкин, Х. Л. Брикентштейн, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, *Высокомолекулярные соединения*, 8, 1009 (1971).
2. Г. Ф. Фомин, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1970.
3. A. Rembaum, S. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4468 (1965).
4. N. A. Porter, L. J. Marnett, C. H. Lochmuller, G. L. Koss, Shobataki Masako, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 664 (1972).
5. W. A. Waters, *J. Org. Chem.*, 1942, 266.
6. R. Werner, C. Rüchardt, *Tetrahedron Letters*, 1969, 2407.
7. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, О. Ю. Охлобыстин, Н. Г. Раджабов, *Изв. АН СССР, ХН*, 9, 2062 (1971).
8. А. А. Матнишин, Э. В. Пурт, Т. В. Фомин, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, *Изв. АН СССР, ХН*, 9, 2020 (1972).
9. К. Саундерс, *Ароматические диазосоединения и их техническое применение*, ГНТЛ ХЛ, М., 1936, стр. 34.
10. A. Rieker, P. Niederger, D. Leibfriz, *Tetrahedron Letters*, 1970, 521.
11. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, Б. Я. Медведев, О. Ю. Охлобыстин, Л. В. Эрмансоч, *ДАН СССР, ХН*, 193, 583 (1970).