

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РЕАКЦИИ *п*-БЕНЗОХИНОНА С СОЛЯМИ ДИАЗОНИЯ

А. А. МАТНИШЯН и Р. З. АЛЕКСАНЫАН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев
 им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировскан

Поступило 5 VII 1976

Найдено, что скорость арилирования *п*-бензохинона *п*-замещенными производными фенилдиазонийхлорида падает в ряду



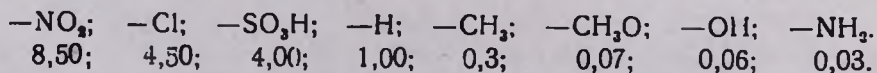
Показана линейная зависимость между логарифмом скорости арилирования хинона и потенциалом первой волны полярографического восстановления соответствующей соли диазония, а также логарифмом эффективной константы арилирования и $+$ -константами.

Рис. 3, библи. ссылки 7.

Влияние заместителей в солях диазония на кинетику реакции азосочетания исследовано в ряде работ, в которых показана корреляция логарифма константы скорости азосочетания с потенциалом одноэлектронного восстановления соли диазония [1, 2]. Из механизма взаимодействия солей диазония с *п*-бензохиноном следует, что реакция происходит после переноса электрона от нуклеофильного реагента на диазокатион [3]. В соответствии с этим должна существовать корреляция скорости процесса с потенциалом одноэлектронного восстановления электрофильного реагента.

В данной работе исследовалась зависимость скорости реакции 1,4-бензохинона с *п*-замещенными производными фенилдиазонийхлорида от природы заместителя.

Как показали исследования, скорость реакции увеличивается при наличии электроноакцепторных заместителей у диазосоединения и падает в случае электронодонорных заместителей. Ниже приведены сравнительные скорости арилирования 1,4-бензохинона *п*-замещенными производными фенилдиазонийхлорида.



Зависимость скорости арилирования от концентрации соли диазония приведена на рис. 1.

Было замечено, что при высоких концентрациях соли диазония порядок реакции несколько больше единицы и зависимость скорости реакции от концентрации хинона имеет линейный характер.

Исходя из кинетических кривых зависимости скорости реакции от характера заместителя, найдено, что логарифм скорости арилирования коррелируется с потенциалом первой волны полярографического титрования ($E_{1/2}$), который соответствует одноэлектронному восстановлению исследованных диазосоединений (рис. 2).

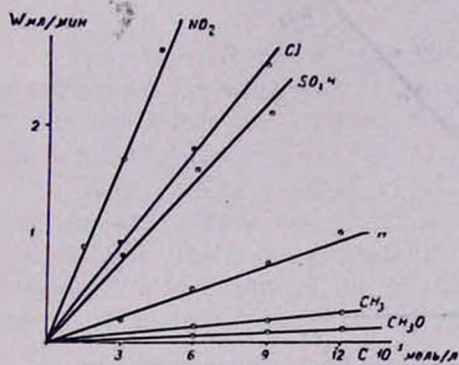


Рис. 1. Зависимость скорости арилирования *p*-бензохинона от концентрации диазосоединений.

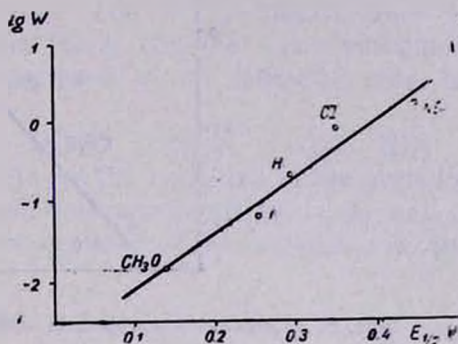


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости арилирования от потенциала одноэлектронного восстановления соли диазония.

Мы попытались найти зависимость между эффективной константой реакции K_2 и σ -константой Гаммета. В работе [4] показано, что скорость арилирования хинона солями диазония описывается уравнением (1)

$$W = k_2 (\alpha k)^{1/2} [X] \cdot [D] + \frac{k_3}{k_4} \cdot k_2 [D]^2 \quad (1)$$

При низких концентрациях диазосоединений влиянием второго члена уравнения можно пренебречь, тогда уравнение (1) примет вид

$$W = k_2 (\alpha k)^{1/2} [X] [D] = k_{эф.} [X] [D] \quad (II)$$

Определив скорость реакции из уравнения (II), можно рассчитать эффективные константы арилирования *p*-бензохинона при условии $\alpha = \text{const}$. Учитывая зависимость σ^+ -константы от потенциала одноэлектронного восстановления $E_{1/2} = 0,229\sigma^+ + 0,314 \pm 0,024$ [5], а также значения π^+ -константы, приведенные в работе [6], можно построить зависимость $\lg K_{эф.}$ от σ^+ -констант (рис. 3).

Таким образом, несмотря на преобладание побочных реакций в случае электронодонорных заместителей в диазосоединении, механизм арилирования не меняется в изученном ряду.

Линейная зависимость логарифма эффективной константы скорости арилирования *p*-бензохинона от σ^+ -констант подтверждает однотипный характер исследованных реакций. Полученные данные свидетельствуют в пользу ранее предложенного механизма этой реакции, согласно которому определяющей стадией является перенос электрона от нуклеофильного реагента на катон диазония.

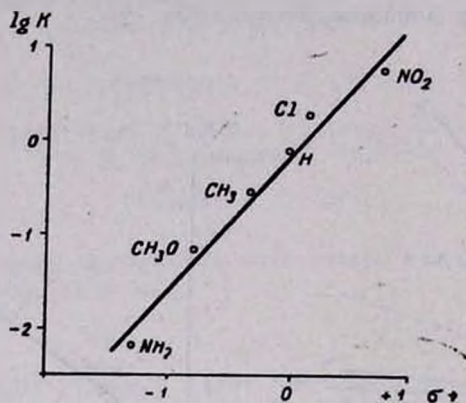


Рис. 8. Зависимость логарифма эффективной константы арилирования от σ^+ -константы.

Экспериментальная часть

Кинетику реакции изучали по скорости выделения азота в процессе арилирования по [3]. Концентрация реагентов для расчета эффективной константы арилирования равна $3 \cdot 10^{-3}$ м/л при постоянной концентрации гидрохинона в реакционной среде, равной $1 \cdot 10^{-4}$ м/л. Реакцию исследовали в избытке ацетатного буфера при $\text{pH}=4,6$, в атмосфере азота при $22 \pm 0,2^\circ$. Диазотирование предварительно очищенных производных анилина проводили по [7]. Концентрацию диазосоединений определяли разложением соответствующих галоидных солей в кислой среде с последующим измерением объема выделившегося азота.

պ-ԲԵՆԶՈՒՆԻՆՈՆԻ ԵՎ ԴԻԱԶՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ա. ՄԱՏԻՆՅԱՆ Ե Ռ. Զ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է 1,4-բենզոլինոնի արիլման արագության կախվածությունը ֆենիլդիազոնիում քլորիդի պ-տեղակալված ածանցյալներից, Գտնված է, որ արիլման արագությունը ընկնում է պարա-տեղակալիչների հետևյալ շարքով՝

$-\text{NO}_2$; $-\text{Cl}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{H}$; $-\text{CH}_3$; $-\text{CH}_3\text{O}$; $-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$

Հետազոտությունները ցույց տվեցին գծային կախվածություն արիլման արագության լոգարիթմի և պոլյարոգրաֆիական տիտրման առաջին ալիքի պոտենցիալի, ինչպես նաև արիլման արագության էֆեկտիվ հաստատունի լոգարիթմի և Համետի σ^+ հաստատունների միջև:

REGULARITIES OBSERVED IN THE REACTION BETWEEN *p*-BENZOQUINONE AND DIAZONIUM SALTS

H. A. MATNISHIAN and R. Z. ALEXANIAN

The dependence of the arylation rate of 1,4-benzoquinone on *p*-substituted derivatives of phenyldiazonium chloride was investigated. It was found that the arylation rate decreases in the following order for the *p*-substituents:

$-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{O}$, $-\text{OH}$, NH_2

A linear dependence was observed between the logarithm of the arylation rate and the first wave potential of the polarographic titration, as well as between the logarithm of the effective constant of the arylation rate and the σ^+ Hammett constants.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. B. Conant, W. D. Peterson, J. Chem. Soc., 52, 1220 (1930).
2. L. P. Hammett, "Phys. Org. Chemistry". Mc. Craw.-Hill, New York, 1940, p. 314.
3. А. А. Матнишян, Э. В. Прут, Г. В. Фомин, Б. И. Люгоцкий, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, 9, 2020 (1972).
4. Б. И. Люгоцкий, Э. В. Прут, А. А. Матнишян, А. А. Берлин, «Кян. и кат.», 13, вып. I, 65 (1972).
5. R. M. Eloffson, F. F. Gadalluch, J. Org. Chem., 34, 854 (1969).
6. H. C. Brown, J. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., 80, 4979 (1958).
7. К. Саундерс, Ароматические диазосоединения и их технические применения. ГОНТИ НКТП, М., 1938, стр. 11—41.