

УДК 547.257.1+547.235.44

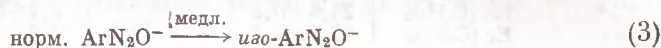
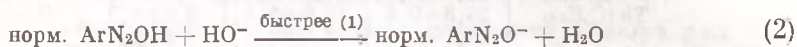
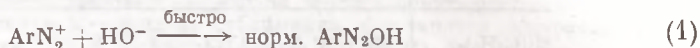
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. КАЗИЦЫНА, С. И. ПЕТРОВ, Э. С. ШАЛИМОВА, Л. М. БУЧНЕВА

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ КАТИОНОВ ДИАЗОНИЯ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 30 III 1973)

В результате многочисленных исследований (¹) взаимодействие катионов диазония с ионом гидроксила в водной среде в настоящее время описывается следующей схемой:



Было показано, что стадией, определяющей скорость, является взаимодействие катионов диазония с первым HO^- , реакция со вторым ионом OH^- проходит значительно быстрее. Такой кинетикой объясняется одновременное присоединение в водных растворах двух эквивалентов HO^- и невозможность обнаружения в них заметного количества нормального диазогидрата. Также известно, что относительно просто проходит образование диазотатов только для катионов диазония с акцепторными заместителями, в случае катионов диазония с донорными заместителями действие щелочи сопровождается восстановительным разложением. Такая ограниченность в исследовании взаимодействия катионов диазония со щелочами — невозможность выделения первой стадии процесса и отсюда невозможность оценки электрофильности всего ряда арилкатионов диазония — заставили нас обратиться к исследованию этой реакции в неводных апротонных растворителях.

Мы изучили электрофильные свойства замещенных диазоний хлоридов по отношению к ГТБА (гидроокись тетрабутиламмония) в среде диметилсульфоксида (ДМСО) методом потенциометрического титрования с использованием индикаторных стеклянного и платинового электродов и сравнительного насыщенного метанольного хлорсеребряного электрода. Объектами исследования служили соли диазония $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$, где $\text{X} = p\text{-NO}_2$ (1), $m\text{-NO}_2$ (2), $o\text{-NO}_2$ (3), $p\text{-Cl}$ (4), H (5), $p\text{-CH}_3$ (6), $p\text{-CH}_3\text{O}$ (7), $p\text{-NH}_2$ (8), $p\text{-(CH}_3)_2\text{N}$ (9), $p\text{-O}^-$ (10).

Все диазониевые соединения синтезированы и очищены по описанным методикам (²) и проведены на чистоту по элементному анализу и интенсивности полос поглощения у.ф. спектров. ГТБА использовали в виде свежеприготовленного 0,2–0,4 *N* раствора в абсолютном изопропиловом спирте. Чистота раствора ГТБА контролировалась титрованием раствором HClO_4 в ДМСО. Очистку ДМСО проводили встряхиванием с BaO и последующей перегонкой под аргоном над CaH_2 . Содержание воды в применяемом ДМСО, определенное биамперометрически с помощью реактива Фишера, составляло 0,02–0,04 об. %. Потенциометрические измерения выполняли на рН-метре ЛПМ-60М с использованием платинового электрода марки ЭТПЛ-01М,

стеклянного — ЭСЛ-41Г-05 и хлорсеребряного марки ЭВЛ-1МЗ. Электродные системы стандартизовали: стеклянный электрод — по бензоатному буферу, платиновый электрод по раствору $K_3[Fe(CN)_6] / K_3[Fe(CN)_6]$. Концентрация титруемых соединений составляла $5 \cdot 10^{-3}$ М. Титрование проводили из микробюретки на 1 мл (с ценой деления 0,01 мл), прибавляя титрант по 0,02–0,05 мл и измеряя равновесный потенциал (за равновесный принимали потенциал, изменяющийся менее чем на 1 мВ за 1 мин.). Измеренные потенциалы $E_{1/2}$ относили к потенциалу стандарта — незамещенному фенилдиазоний хлориду, получая относительную величину $\Delta E_{1/2}$.

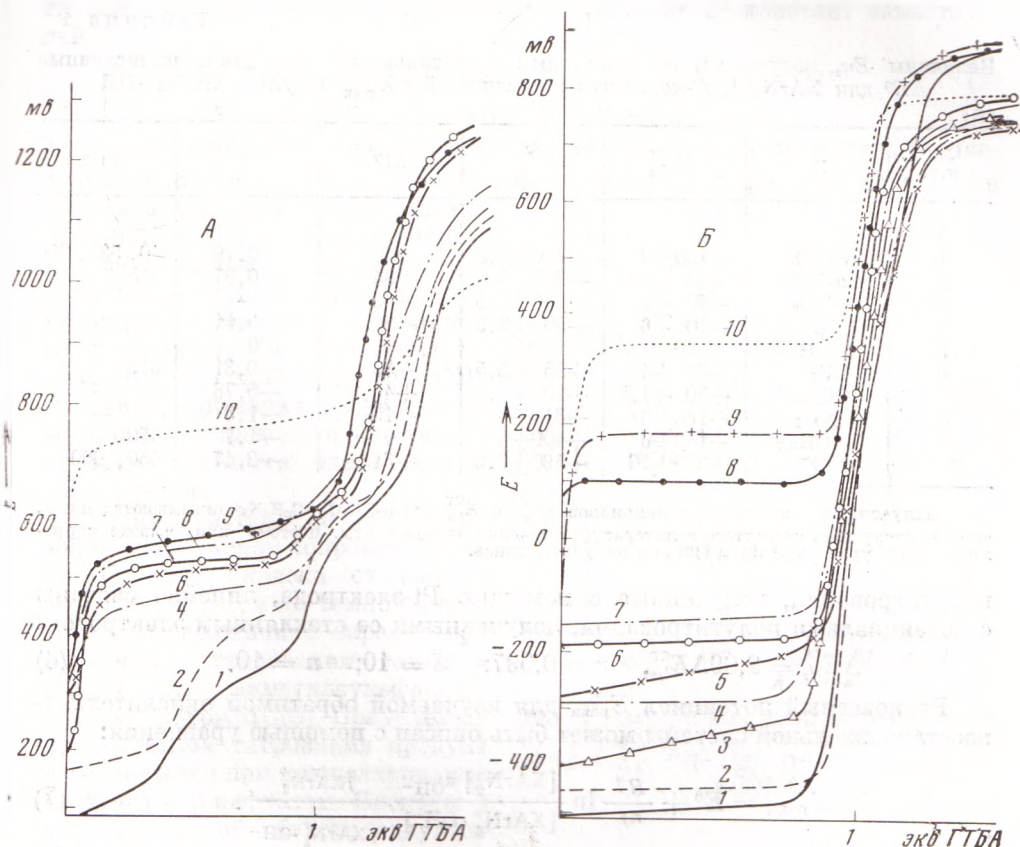


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования замещенных диазоний хлоридов раствором ГТБА, полученные со стеклянным (А) и платиновым (Б) электродами (нумерация кривых соответствует значениям X в табл. 1)

На рис. 1А показаны кривые потенциметрического титрования замещенных диазоний хлоридов, полученные со стеклянным индикаторным электродом. Кривые потенциметрического титрования замещенных катионов диазония изопропанольным раствором ГТБА имеют один скачок потенциала с потреблением ~ 1 экв. основания. Нестрогая стехиометричность потребления основания для соединений, имеющих $E_{1/2} > 500$ мВ (рис. 1), может быть объяснена рядом причин: частичным разложением самой ГТБА в сильнощелочной среде, побочными реакциями разложения образующегося аддукта $ХАгN_2^+ \cdot OH^-$ или дальнейшим нестехиометричным потреблением последним гидроксильных ионов. Значение $\Delta E_{1/2}$ замещенных диазоний хлоридов сильно меняется при переходе от электроноакцепторных к электронодонорным заместителям. Эти изменения подчиняются уравнению Гаммета с использованием σ^+ -констант заместителей, что свидетельствует об эффекте прямого полярного сопряжения их с диазониевой группой.

На рис. 1Б приведены кривые потенциометрического титрования замещенных диазоний хлоридов раствором ГТБА, полученные с платиновым индикаторным электродом. Видно, что титрование катионов диазония сопровождается резким скачком потенциала с потреблением так же одного эквивалента основания, как и при индикации изучаемого равновесия со стеклянным электродом, однако титрование в этом случае протекает более стехиометрично, потенциалы лучше воспроизводимы и кривые титрования имеют более «нормальный» вид. Изменения окислительно-восстановительных свойств катионов диазония в процессе их взаимодействия с ГТБА в среде ДМСО весьма значительны и составляют более 800 мв. Потенциалы

Таблица 1

Величины $E_{1/2}$, полученные со стеклянным и платиновым электродами, вычисленные ΔE^0 для XArN_2Cl , σ^+ -константы заместителей и λ_{max} аддуктов $\text{XArN}_2^+\cdot\text{OH}^-$

№ п.п.	X	$\Delta E_{1/2}^{\text{ст}}$	$\Delta E_{1/2}^{\text{Pt}}$	ΔE^0	σ^+	λ_{max}
1	<i>n</i> -NO ₂	-120 ± 9	-240 ± 2,5	-101	0,79	440, 585, 690
2	<i>m</i> -NO ₂	-90 ± 10	-200 ± 5	-84	0,67	415
3	<i>o</i> -NO ₂	-70 ± 5	-155 ± 2,5	-65	—	—
4	Cl	-10 ± 6	-50 ± 2,5	-21	0,11	—
5	H	0	0	0	0	—
6	CH ₃	+30 ± 4	+55 ± 2,5	+33	-0,31	315
7	OCH ₃ *	+50 ± 1,5	+100 ± 2,5	+49,5	-0,78	—
8	NH ₂	+165 ± 6	+310 ± 5	+158	-1,3	—
9	N(CH ₃) ₂	+180 ± 6	+400 ± 5	+216	-1,7	450
10	O ⁻	+275 ± 10	+590 ± 2,5	+312	-2,47	450, 660

* Полученные значения потенциалов $E_{1/2}^{\text{ст}}$ и $E_{1/2}^{\text{Pt}}$ для *n*-CH₃O—C₆H₄N₂⁺ оказываются ниже, чем это следует из принятого в литературе значения σ^+ -константы, поэтому при выводе корреляционных уравнений (9) и (10) они не учитывались.

полутитрования, полученные с помощью Pt-электрода, линейно связаны с потенциалами полутитрования, полученными со стеклянным электродом:

$$\Delta E_{1/2}^{\text{Pt}} = 2,09 \Delta E_{1/2}^{\text{ст}}, \quad r = 0,997; \quad S = 10; \quad n = 10. \quad (6)$$

Равновесный потенциал $E_{\text{равн}}$ для изучаемой обратимой окислительно-восстановительной системы может быть описан с помощью уравнения:

$$E_{\text{равн}} = E^0 + \frac{RT}{nf} \ln \frac{[\text{XArN}_2^+] a_{\text{OH}^-}}{[\text{XArN}_2^+\cdot\text{OH}^-]} \frac{f_{\text{XArN}_2^+}}{f_{\text{XArN}_2^+\cdot\text{OH}^-}}. \quad (7)$$

Считая, что константа автопротолиза (K_s) ДМСО в присутствии небольших количеств воды определяется произведением $K_s = a_{\text{OH}^-} a_{\text{H}^+}$, выражение (7) можно представить в виде ($n = 1, t = 20^\circ \text{C}$):

$$E_{\text{равн}} = E^0 - 0,058 \text{p}K_s + 0,058 \lg \frac{f_{\text{XArN}_2^+}}{f_{\text{XArN}_2^+\cdot\text{OH}^-}} + 0,058 \lg \frac{[\text{XArN}_2^+]}{[\text{XArN}_2^+\cdot\text{OH}^-]} + 0,058 \text{pH}. \quad (8)$$

При постоянной ионной силе ($\mu = 5 \cdot 10^{-3}$) исследуемых растворов можно допустить, что изменения $E_{1/2}$ за счет члена $0,058 \lg \frac{f_{\text{XArN}_2^+}}{f_{\text{XArN}_2^+\cdot\text{OH}^-}}$ уравне-

ния (8) будут незначительны и ими можно пренебречь. Тогда, так как в момент полутитрования имеет место равенство равновесных концентраций $[\text{XArN}_2^+]$ и $[\text{XArN}_2^+\cdot\text{OH}^-]$, изменения $E_{1/2}$ будут зависеть от изменений E^0

стандартных редокс-потенциалов и рН полутитрования ($\Delta \text{pH}_{1/2}$). Вклад величины $\Delta \text{pH}_{1/2}$ в изменение $\Delta E_{1/2, \text{равн.}}$ можно оценить из величины потенциалов полутитрования $\Delta E_{1/2}$, полученных со стеклянным электродом. Отсюда по уравнению (8) легко вычисляются значения ΔE^0 замещенных диазоний хлоридов.

В табл. 1 приведены величины потенциалов полутитрования, полученные со стеклянным и платиновым электродами, вычисленные ΔE^0 по уравнению (8) и принятые в литературе ⁽³⁾ значения σ^+ -констант заместителей. Как следует из данных табл. 1, изменения измеренных $\Delta E_{1/2}$ (стеклянный электрод) и изменения рассчитанных величин ΔE^0 описываются практически одинаковыми зависимостями от значений σ^+ -констант заместителей:

$$\Delta E_{1/2}^{\text{ст}} = -121,8\sigma^+, \quad r = 0,986; \quad S = 15; \quad n = 8; \quad (9)$$

$$\Delta E^0 = -126,7\sigma^+, \quad r = 0,999; \quad S = 2,0 \quad n = 8. \quad (10)$$

Установленный факт может свидетельствовать об идентичности получаемых характеристик ($\Delta E_{1/2}^{\text{ст}}$ и ΔE^0) для оценки электрофильной активности катионов диазония при их взаимодействии с OH^- -ионом. Одинаковые зависимости к структурным изменениям стандартных редокс-потенциалов катионов диазония и их кислотности (по шкале мв) доказывает, что присоединение OH^- к катиону диазония протекает по механизму, определяющей стадией которого является одноэлектронный перенос.

Взаимодействие катионов диазония с HO^- -ионом сопровождается углублением окраски от светло-желтого раствора до темно-вишневого, с возвращением окраски при обратном титровании аддукта $\text{XArN}_2^+ \cdot \text{OH}^-$ диметилсульфоксидным раствором HClO_4 . Получаемый при обратном титровании продукт азосочетается при подщелачивании раствора с β -нафтолом. Спектры в у.-ф. и видимой области аддуктов $\text{XArN}_2^+ \cdot \text{OH}^-$ имеют характерные длинноволновые полосы поглощения (табл. 1), что свидетельствует о том, что образующиеся аддукты $\text{XArN}_2^+ \cdot \text{OH}^-$ не являются ковалентными диазогидратами $\text{Ar} = \text{N} - \text{OH}$ (см. рис. 2). Можно предположить, что они имеют строение комплексов с переносом заряда, в котором донором является HO^- , а акцептором — катион диазония. Однако не следует исключать возможности образования в исследуемых растворах и устойчивых радикалов XArN_2^\cdot в среде ДМСО, который способен стабилизировать радикальные частицы, как это следует из многочисленных полярографических данных ⁽⁴⁾.

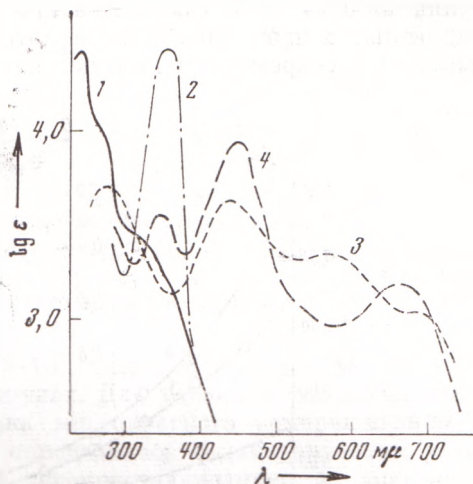


Рис. 2. Электронные спектры поглощения $n = \text{NO}_2\text{ArN}_2\text{Cl}$ (1), $\text{O}^- = \text{ArN}_2^+$ (2), $n = \text{NO}_2\text{ArN}_2^+ \cdot \text{OH}^-$ (3), $\text{O}^- = \text{ArN}_2^+ \cdot \text{OH}$ (4) в ДМСО

аддуктов $\text{XArN}_2^+ \cdot \text{OH}^-$ имеют характерные длинноволновые полосы поглощения (табл. 1), что свидетельствует о том, что образующиеся аддукты $\text{XArN}_2^+ \cdot \text{OH}^-$ не являются ковалентными диазогидратами $\text{Ar} = \text{N} - \text{OH}$ (см. рис. 2). Можно предположить, что они имеют строение комплексов с переносом заряда, в котором донором является HO^- , а акцептором — катион диазония. Однако не следует исключать возможности образования в исследуемых растворах и устойчивых радикалов XArN_2^\cdot в среде ДМСО, который способен стабилизировать радикальные частицы, как это следует из многочисленных полярографических данных ⁽⁴⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. S. Lewis, H. Suhr, J. Am. Chem. Soc., 80, № 6, 1367 (1958); Chem. Ber., 91, № 11, 2350 (1958); 92, № 12, 3043 (1959); E. S. Lewis, H. P. Hanson, J. Am. Chem. Soc., 89, № 24 (II), 6268 (1967); J. S. Littler, Trans. Farad. Soc., 59, № 10, 2296 (1963); C. D. Ritchie, D. J. Wright, J. Am. Chem. Soc., 93, № 8, 2425 (1971).
- ² E. Kloevenagel, Ber., 23, № 14, 2995 (1890).
- ³ К. Д. Ритче, У. Ф. Сэдджер, Современные проблемы физической органической химии, ИЛ, 1967, стр. 506.
- ⁴ С. И. Жданов, Успехи и перспективы развития полярографического метода, Кишинев, 1972, стр. 82. (Пленарные докл. V Всесоюзн. конфер. по полярографии.)