

УДК 541.6+547.564.8

ХИМИЯ

Л. А. КАЗИЦЫНА, Н. Д. КЛЮЕВА
О СТРОЕНИИ ДИАЗОФЕНОЛОВ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 13 X 1971)

Диазофенолы (диазооксиды, хионддиазиды) были описаны еще в конце прошлого века, изучению их свойств и строения посвящены многочисленные исследования (¹). Систематическое изучение совокупности химических и физических свойств этого класса соединений и сопоставление со свойствами диазониевых солей, проведенное в нашей лаборатории, позволили глубже понять и оценить место диазофенолов в общем ряду диазо-соединений.

Как известно, молекула диазофенола имеет два реакционных центра: диазогруппу и атом кислорода. Реакционная способность диазогруппы характеризуется реакцией азосочетания, константы скорости которой были определены нами ранее (²). Было показано, что незамещенный *n*-дiazофе-нол по скорости реакции азосочетания в ряду *n*-замещенных диазониевых солей, расположенных по мере увеличения электронодонорной силы *n*-за-местителя, находится за катионом *n*-диметиламинофенилдиазония (табл. 1), т. е. в *n*-дiazофе-ноле электрофильная способность диазониевой группы

Таблица 1

Константы скорости реакции азосочетания *n*-замещенных диазониевых солей и диазофенолов с β -нафтолом и корреляция их электрофильными константами заместителей

X	k, л/моль·сек	lg k	$\Sigma\sigma_n^+$ (³)	X	k, л/моль·сек	lg k	$\Sigma\sigma_n^+$ (³)
Диазониевые соли				<i>n</i> -Диазофенолы			
NO ₂	9 360 000*	6,97	0,80	O-	0,092	-1,04	-2,23**
Br	93 600*	5,97	0,15	2,6 (Br) ₂	8,1	0,91	-1,42
H	7 200*	3,86	0	2,6-(Cl) ₂	8,2	0,91	-1,43
CH ₃	2 770*	3,44	-0,311	2-NO ₂	28,3	1,45	-1,53
OCH ₃	720	2,86	-0,778	2,6 (NO ₂) ₂	2085	3,32	-0,83
N (CH ₃) ₂	2,76	0,44	-1,7				

* По данным (⁴).

** Наши данные.

ослаблена еще более сильным электронодонорным заместителем, чем диметиламиногруппа. В данной работе была проведена корреляция логарифмов констант скоростей реакции азосочетания *n*-замещенных диазониевых солей электрофильными константами Брауна σ_n^+ и, на основании полученного уравнения Гаммета $\lg k = 4,55 + 2,50 \sigma_n^+$, вычислена электрофильная константа для атома кислорода в *n*-дiazофе-ноле $\sigma_n^+ = -2,23$. Такое значение σ_n^+ характеризует *n*-заместитель с очень сильными электронодо-норными свойствами (σ_n^+ диметиламиногруппы $-1,7$). Такое действие на диазониевую группу атом кислорода в *n*-дiazофе-ноле может оказывать лишь в том случае, если он имеет фенолятный характер. Если оценить влияние нескольких заместителей в молекуле диазофенола на диазониевую группу как сумму, то величины логарифмов констант скоростей реакции

азосочетания замещенных диазофенолов хорошо ложатся на прямую, характеризующую влияние заместителя на скорость реакции азосочетания диазониевых солей. В этом случае зависимость константы скорости азосочетания диазофенолов и диазониевых солей от константы заместителя

можно описать общим корреляционным уравнением: $\lg k = 4,65 + 2,55 \sum \sigma_n^+ (r = 0,98)^*$.

Полученная линейная зависимость (рис. 1), объединяющая диазониевые соли и диазофенолы, свидетельствует о том, что природа диазониевой группы в них существенно не меняется. Хотя введение сильного электронодонорного заместителя, проявляющего в *o*- и *n*-положениях ярко выраженную способность к прямому полярному сопряжению с $-\text{C}$ реакционным центром, и приводит к резкому падению

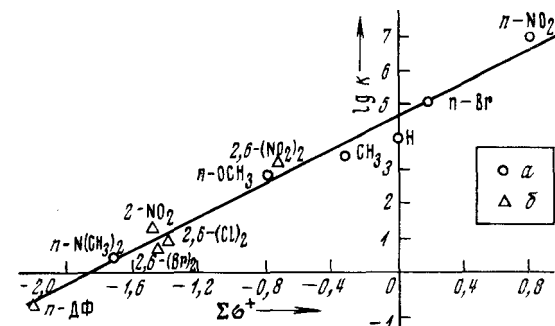


Рис. 1. Корреляция скоростей реакции азосочетания *n*-диазофенолов и *n*-замещенных диазониевых солей σ_n^+ константами: *a* — соли диазония, *b* — диазофенолы

скорости реакции азосочетания, но это связано лишь с теми изменениями в строении реагирующих соединений, которые не выходят за пределы одной реакционной серии, включая катионы диазония и диазофенолы. Таким образом, анализ результатов, полученных при исследовании реакции азосочетания, свидетельствует о едином ароматическом строении диазониевых солей и диазофенолов.

Второй реакционный центр молекулы *n*-диазофенола (атом кислорода) характеризуется способностью кислорода присоединять протон.

Сопоставление основности *n*-диазофенола ($pK_a = 3,19$) с основностью карбонилсодержащих соединений (pK_a хинона -7 , ацетофенонов -4 , -7 и γ -пиронов $0,5$), с одной стороны, и с основностью фенолятов, с другой, показало, что кислород в *n*-диазофеноле обладает достаточно высоким нуклеофильным характером и его основность соответствует основности 2,6- и 2,4-динитрофенолятов ($pK_a = 3,71$ и $4,11$, соответственно) (⁵). Следовательно,

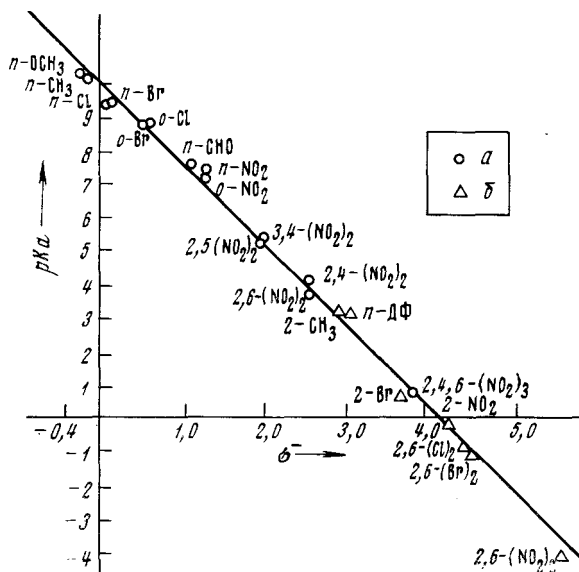


Рис. 2. Корреляция основности фенолят-ионов и *n*-диазофенолов σ^- константами. *a* — фенолят-ионы, *b* — диазофенолы

* Нам не удалось независимо экспериментально оценить полученную величину σ_n^+ для O^- , в литературе же (³) имеется значение $\sigma = -0,519$, учитывающее только индуктивное влияние.

Корреляция констант основности фенолят-анионов и *n*-диазофенолов нуклеофильными константами заместителей

Х	pK_a (6)	σ^- (7)	Х	pK_a (8)	σ^- (7)	$\Sigma\sigma^-$
Феноляты			<i>n</i> -Диазофенолы			
Незамещ.	10,00	0	4-N ₂ ⁺	3,19 (8)	3,04 (9)	3,04
<i>n</i> -OCH ₃	10,21	-0,13	2-CH ₃	3,26 (8)	-0,17	2,89
<i>n</i> -CH ₃	10,26	-0,15	2-Br	0,70 (8)	-0,60	3,64
<i>n</i> -Br	9,34	0,25	2,6-(Br) ₂	-1,00	1,20	4,24
<i>n</i> -Cl	9,38	0	2,6-(Cl) ₂	-0,94	1,08	4,12
<i>n</i> -CHO	7,62	1,13	2-NO ₂	-0,05	1,27	4,31
<i>n</i> -NO ₂	7,15	1,27	2,6-(NO ₂) ₂	-5,22	2,54	5,58
<i>o</i> -NO ₂	7,23	1,27				
3,4-(NO ₂) ₂	5,42	1,94				
2,5-(NO ₂) ₂	5,22	1,94				
2,4-(NO ₂) ₂	4,11	2,54				
2,6-(NO ₂) ₂	3,71	2,54				
2,4,6-(NO ₂) ₃	0,71	3,81				

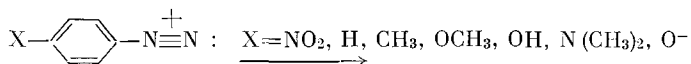
диазогруппа оказывает на кислород такое же действие, как две нитрогруппы, что согласуется с литературными данными о влиянии diaзониевой группы на реакционный центр в бензольном кольце (6); о наличии ароматической системы в диазофенолах свидетельствует и возможность описания влияния заместителей на основность *n*-диазофенолов и фенолят-ионов единым корреляционным уравнением ($r = 0,99$, табл. 2, рис. 2): $pK_a = 10,29 - 2,51 \sum \sigma^-$.

Представлению об ароматическом строении диазофенолов не противоречат и данные по и.-к. спектрам (ν_{CN_2} , A_{CN_2}) (10). Поглощение же в области 1640—1560 см⁻¹, приписываемое обычно поглощению карбонильной

группы с сильно поляризованной двойной связью $C=\overset{\overset{|}{\downarrow}}{O}$, в равной степени может быть обусловлено колебаниями ароматического кольца, несущего сильные заместители противоположного действия (11).

В соответствии с ароматическим строением находятся и данные по действию щелочей: неспособность образовывать диазотаты — свойство, которое прогрессивно уменьшается с увеличением электронодонорной способности заместителя в diaзониевой соли (12).

Таким образом, вводимые в молекулу диазофенола заместители действуют на его электрофильный и нуклеофильный центры точно так же, как они влияют на соответствующие центры в ароматических соединениях. Следовательно, отсутствует резкий качественный скачок в свойствах diaзониевых солей и диазофенолов, наблюдается лишь постепенное количественное изменение в реакционной способности под влиянием заместителей в ряду



а) понижение скорости азосочетания; б) понижение ν_{CN_2} и увеличение A_{CN_2} ; в) уменьшение склонности к присоединению гидроксил-иона; г) повышение термической стабильности.

Мы не нашли в литературе сведений о таких химических реакциях, которые были бы специфичны только для diaзониевых солей и не проходили бы в какой-то степени для диазофенолов и наоборот. Все особые свойства диазофенолов по отношению к солям diaзония вполне объясняются влиянием на diaзониевую группу сильного электронодонорного заместителя O⁻. Электронная плотность на кислороде и диазофенолах достаточна для компенсации положительного заряда diaзониевой группы,

что и приводит к образованию внутренне стабилизированной соли диазония $-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\equiv\text{N}$ без дополнительной стабилизации извне за счет аниона. Таким образом, становится понятным и объяснимым основное различие между солями диазония и диазофенолами, заключающееся в том, что последние являются нейтральными соединениями. Распределение электронной плотности в молекулах диазофенолов хорошо описывается молекулярными диаграммами (¹³).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Казицына, Б. С. Кикоть, А. В. Упадышева, Усп. хим., **35**, 881 (1966).
- ² Л. А. Казицына, Н. Д. Ключева, К. В. Романова, ДАН, **183**, 105 (1968).
- ³ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов-на-Дону, 1966.
- ⁴ Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, М., 1965, стр. 462.
- ⁵ Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, ред. А. Вайсбергер, М., 1967, стр. 403.
- ⁶ H. A. G. Schoutissen, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4531 (1933).
- ⁷ J. de Jonge, R. Dijkst, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **68**, 426 (1949).
- ⁸ В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967, стр. 318, 338.
- ⁹ В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, ДАН, **158**, 1362 (1964).
- ¹⁰ Е. S. Lewis, H. D. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2070 (1959).
- ¹¹ Л. А. Казицына, Н. Д. Ключева, Л. Д. Ашкинадзе, ДАН, **180**, 353 (1968).
- ¹² Л. Беллами, ИК спектры сложных молекул, ИЛ, 1963.
- ¹³ Л. А. Казицына, Н. Д. Ключева, Л. Н. Субботина, Журн. орг. хим., **6**, 1448 (1970).
- ¹⁴ Л. А. Казицына, Н. Д. Ключева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 192.