

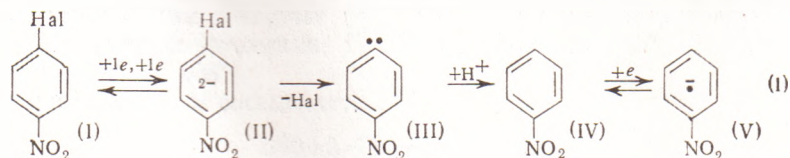
И. М. СОСОНКИН, Т. К. ПОЛЫННИКОВА, Г. Н. СТРОГОВ

МЕХАНИЗМ ЗАМЕЩЕНИЯ ГАЛОИДА И ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В РЕАКЦИЯХ ГАЛОИДНИТРОБЕНЗОЛОВ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 29 III 1974)

Нуклеофильное замещение галоида в ароматических нитросоединениях не удается однозначно интерпретировать в рамках простых механизмов S_{N1} или S_{N2} (^{1, 2}). Образование σ -комплексов (³), в которых нуклеофильный агент присоединен к атому углерода, связанному с галоидом, предполагавшееся по аналогии с другими реакциями активированного нуклеофильного замещения, не нашло экспериментального подтверждения (⁴). Так, при помощи метода электрохимического моделирования (^{5, 6}) нам удалось доказать (⁷), что взаимодействие *n*-нитрохлорбензола (*n*-НХБ) с тиофенолятами протекает без образования σ -комплекса. Вместе с тем в ряде работ показано (^{7, 8}), что реакции замещения галоида включают в себя стадии электронного переноса и значительно ускоряются перекисью водорода (⁹). Такое ускорение можно объяснить, предположив (¹⁰), что H_2O_2 является промежуточным продуктом реакции щелочного омыления галоиднитробензолов. В связи с этим значительный интерес представляет исследование отдельных стадий указанных реакций и роли перекиси водорода методом электрохимического моделирования (^{5, 6}).

Механизм электрохимического восстановления галоидзамещенных нитробензолов достаточно хорошо изучен (^{7, 11-13}). Установлено, что на первых стадиях, в результате последовательного переноса двух электронов и отщепления аниона галоида, образуется *n*-нитрофенильный анион (III). Последний, отрывая протон от растворителя, превращается в нитробензол (IV), способный подвергаться дальнейшему восстановлению до анион-радикала (¹⁴). Однако в химических реакциях примеры заме-



щения галоида на водород крайне редки (²) и не нашли должного объяснения. Хотя возможность отщепления брома при одноэлектронном восстановлении убедительно показана на примере хинобромистых соединений (^{14, 15}).

Исследование полярографического поведения *n*-замещенных галоиднитробензолов в диметилформамиде (ДМФА) показало (табл. 1), что введение перекиси водорода в изучаемые растворы не вызывает изменений первой обратимой одноэлектронной волны, а потенциал второй двухэлектронной волны смещается в положительную область. Это свидетельствует об изменении характера электродного процесса, протекающего при переносе второго электрона.

Потенциалы полярографического восстановления на р.к.э.^а в ДМФА на фоне 0,1 N Et₄NClO₄ относительно н.к.э.

| Соединение ^б | H ₂ O ₂ ^б | -E' _{1/2} , в | ΔE', мв | i' _{пр} , мка | -E' _{1/2} , в | ΔE, мв | i' _{пр} , мка |
|-------------------------------|--|------------------------|---------|------------------------|------------------------|--------|------------------------|
| n-F—НБ | — | 1,12 | 55 | 2,5 | 1,99 | 80 | 4,8 |
| | + | 1,12 | 55 | 2,5 | 1,71 | 65 | 4,6 |
| n-Cl—НБ | — | 1,04 | 56 | 2,4 | 1,85 | 85 | 5,0 |
| | + | 1,04 | 55 | 2,4 | 1,70 | 60 | 4,9 |
| n-Br—НБ | — | 1,04 | 58 | 2,6 | 1,78 | 67 | 5,3 |
| | + | 1,04 | 57 | 2,6 | 1,69 | 90 | 5,4 |
| 1-Cl-2,4,6-ТНБ | — | 0,55 | 160 | 4,1 | 1,27 | 120 | 2,0 |
| | — | 0,55 | 160 | 4,1 | 1,19 | 110 | 2,4 |
| n-O ⁻ —НБ | — | 1,73 | 58 | 2,2 | 2,21 | 130 | 11,6 |
| H ₂ O ₂ | — | 2,16 | 110 | 3,1 | — | — | — |
| ТТБФ—K ⁺ | — | 0,30 | 58 | 2,4 | — | — | — |

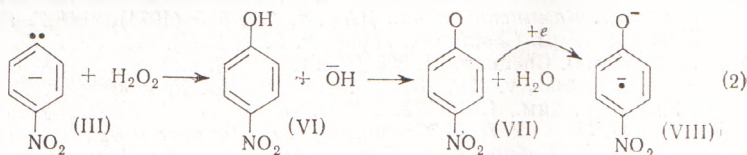
а Ртутный капельный электрод $t=0,4$ сек; $m=2,21$ мг/сек.

б Концентрация соединений во всех случаях $1 \cdot 10^{-3}$ M.

в Знак минус — без H₂O₂; + — в присутствии H₂O₂ $1 \cdot 10^{-2}$ M.

г Потенциал окисления.

Проведение препаративного электролиза в ДМФА в циркуляционной ячейке (¹⁶) с одновременной регистрацией электронных спектров показало, что конечным продуктом восстановления *n*-замещенных галоиднитробензолов в присутствии H₂O₂ является *n*-нитрофенолят (VII), а в случае 1-Cl-2,4,6-три-нитробензола — пикрат. Электролиз проводился при контролируемом потенциале, соответствующем началу второй полярографической волны. Следовательно, механизм реакции, протекающей после переноса второго электрона, может быть представлен следующим образом:



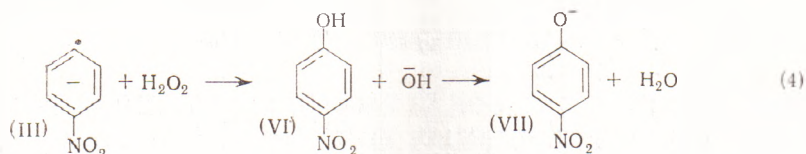
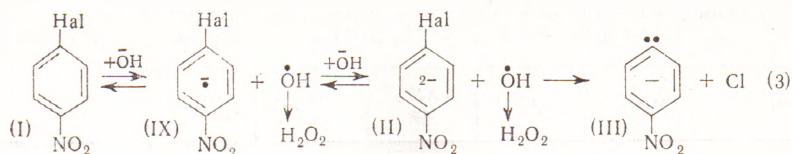
Образующийся при этом *n*-нитрофенолят (VII), подвергается дальнейшему восстановлению, давая дианион-радикал (VIII) *n*-нитрофенола (¹¹), который зафиксирован с помощью э.п.р.

Для установления полной аналогии между механизмами химической и электрохимической реакций нами было изучено взаимодействие 1-Cl-2,4,6-тринитробензола с 2,4,6-три-трет.-бутилфенолятом калия (ТТБфенолят-K). Выбор этого реагента обусловлен тем, что обладая низким окислительным потенциалом (-0,30в), после отдачи электрона он превращается в стабильный радикал и позволяет надежно фиксировать акт одноэлектронного переноса (¹⁷).

Исследования показали, что при восстановлении 1-Cl-2,4,6-ТНБ ТТБфенолятом-K в атмосфере аргона продуктом реакции является тринитробензол, идентифицированный по реакции Яновского (¹⁰). Тогда как в присутствии H₂O₂ в тех же условиях образуется только пикрат калия. В обоих случаях в спектре э.п.р. реакционных растворов наблюдается интенсивный сигнал ТТБфеноксильного радикала (¹⁴). В контрольных опытах непосредственного окисления ТТБфенолята-K перекисью водорода не наблюдалось.

Таким образом, полученные результаты позволяют полагать, что замещение галоида в галоиднитробензолах включает в себя акты электрон-

ного переноса и протекает по следующей схеме:



На первых стадиях (3) идет последовательное восстановление субстрата (I) гидроксильным ионом до анион-радикала (IX) и дианиона (II), затем образовавшийся *p*-нитрофенильный анион (III) взаимодействует (4) с H₂O₂, получающейся за счет димеризации OH \cdot , давая в результате анион фенолята (VII).

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт мономеров
Тула

Поступило
14 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. F. Bunnett, J. Am. Chem. Soc., v. 79, 5969 (1957). ² R. Parker, T. O. Read, J. Chem. Soc., 1962, 9. ³ P. Baudet, Helv. chim. acta, v. 49, 545 (1966). ⁴ С. М. Шейн, Т. М. Иванова, Журн. орг. хим., т. 5, 1816 (1969). ⁵ И. М. Сосонкин, С. С. Гигис и др., Новые исследования в полярографии, Кишинев, 1972, стр. 234. ⁶ И. М. Сосонкин, А. Я. Каминский и др., Журн. орг. хим., т. 9, 1470 (1973). ⁷ И. М. Сосонкин, Т. К. Полянникова и др., Новости электрохимии органических соединений, Рига, 1973, стр. 191. ⁸ С. М. Шейн, Л. В. Брюзовецкая, Т. М. Иванова, Изв. АН СССР, сер. хим. 1973, 1594. ⁹ С. М. Шейн, Т. М. Иванова, Н. М. Гаврилова, там же, 1973, 2402. ¹⁰ И. М. Сосонкин, А. Я. Каминский и др., ДАН, т. 197, 635 (1971). ¹¹ T. Fujinaga, Y. Deguchi, K. Umemoto, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 37, 822 (1964). ¹² J. G. Lawless, M. D. Hawley, J. Electroanal. Chem., v. 21, 365 (1969). ¹³ R. F. Nelson, A. K. Carpenter, E. T. Seo, J. Electrochem. Soc., v. 120, 206 (1973). ¹⁴ В. В. Ершов, А. А. Володькин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 972. ¹⁵ В. В. Ершов, А. А. Володькин и др., Усп. хим., т. 42, 1622 (1973). ¹⁶ И. М. Сосонкин, А. Н. Домарев и др., Электрохимия, т. 8, 1168 (1972). ¹⁷ Н. Н. Бубнов, С. Г. Кукес и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2094.