

УДК 547.024.556.7

ХИМИЯ

Т. Г. СТЕРЛЕВА, Л. А. КИПРИАНОВА, А. Ф. ЛЕВИТ, И. П. ГРАГЕРОВ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ БОРФТОРИДА ФЕНИЛДИАЗОНИЯ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА НАТРИЯ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 2 VIII 1974)

Мы исследовали кинетику восстановления борфторида фенилдиазония под действием ацетата натрия, в смесях ацетонитрила со спиртом и водой (2 : 1 : 1 по объему) на воздухе. Роль ацетата в реакциях этого типа и в некоторых других превращениях диазониевых солей (например, в реакции Гомберга — Бахмана) оставалась неясной, а сведения о механизме — противоречивыми.

При проведении реакции в датчике спектрометра я.м.р., в образующемся бензоле (выход которого, как мы установили методом я.м.р., составлял 55—65% от теоретического) была обнаружена химически-индуцированная динамическая поляризация ядер (х.п.я) ⁽¹⁾. Эти данные однозначно свидетельствуют об участии в промежуточных стадиях превращения радикалов $C_6H_5\cdot$, что ранее не было доказано и даже ставилось под сомнение ⁽²⁾.

Кинетику восстановления мы изучили в условиях гомогенности реакционной смеси, по изменению во времени интенсивности сигналов х.п.я. бензола. Измерения выполнялись с помощью спектрометра я.м.р. марки «Varian A-60-A», снабженного периодической пилообразной разверткой поля. В ампулы, содержавшие заданный объем ацетонитрильного раствора $C_6H_5N_2^+BF_4^-$, термостатированные в датчике спектрометра, «впрыскивали» равный объем термостатированного водно-спиртового раствора ацетата натрия или буферной смеси. Отсчет времени и запись сигналов начинали с момента «впрыскивания». При такой методике полное смешение реагентов достигалось за доли секунды и время смешения практически не сказывалось на измеряемых величинах констант скорости k . Эти константы рассчитывались с помощью уравнения (1) ⁽³⁾:

$$\ln \frac{I_t - I_{0\infty}}{I_{0\infty}} = \ln(EkT_{1n} - 1) - kt, \quad (1)$$

(где I_t — интенсивность поляризованного сигнала в момент времени t , $I_{0\infty}$ — интенсивность сигнала я.м.р. после окончания реакции, E — коэффициент усиления х.п.я., T_{1n} — время ядерной релаксации в бензоле). Уравнение (1) применимо лишь к реакциям первого порядка в случаях, когда $k \ll 1/T_{1n}$. Условия псевдопервого порядка достигались в наших опытах использованием большого избытка ацетата. Условие: $k \ll 1/T_{1n}$ также выполнялось во всех опытах, как мы убедились, сравнивая величины k , найденные с помощью приближенного соотношения (2) ⁽⁴⁾:

$$t_{\max} = \frac{\ln 1/T_{1n} \cdot k}{1/T_{1n} - k}, \quad (2)$$

(где t_{\max} — время достижения максимальной интенсивности поляризации) со значениями $1/T_{1n}$, определенными по способу ⁽⁵⁾. Подробности измерения величин k см. в работе ⁽⁴⁾. Их точность составляет 20—30%.

В табл. 1 приведены типичные результаты исследования зависимости k от концентрации борфторида фенилдиазония и ацетата натрия. Из этих

Концентрационная зависимость кинетики х.п.я. при реакции между ацетонитрильным раствором $C_6H_5N_2^+BF_4^-$ и водноспиртовым раствором CH_3COONa . Температура $60^\circ C$

$[C_6H_5N_2^+BF_4^-]$, мол/л	$[CH_3COONa]$, мол/л	$1/T_{1/2}$, сек ⁻¹	k по ур-нию (1), сек ⁻¹	$[C_6H_5N_2^+BF_4^-]$, мол/л	$[CH_3COONa]$, мол/л	$1/T_{1/2}$, сек ⁻¹	k по ур-нию (1), сек ⁻¹
0,4	1,2	0,097	0,015	0,075	0,75	0,046	0,014
0,3	1,2	0,083	0,016	0,075	0,50	0,039	0,016
0,2	1,2	0,070	0,014	0,075	0,38	0,046	0,018
0,15	1,2	0,087	0,016	0,075	0,25	0,035	0,012
0,1	1,2	0,078	0,015	0,075	0,19	0,041	0,015
0,075	1,0	0,044	0,016				

данных видно, что при большом избытке ацетата значения k не зависят ни от концентрации диазониевой соли, ни от концентрации ацетата. Они не зависят и от величины рН. Это заключение следует из постоянства величин k в табл. 1 и найденных нами различий в значениях рН в конце приведенных опытов (рН менялся от 6,2 до 7,1 в зависимости от соотношения взятых в реакцию борфторида и ацетата). Независимость k от рН подтвердили опыты в среде ацетатного буфера при рН 5,5, показавшие, что и в этих условиях k имеет значение, приведенное в табл. 1, и не зависит от концентрации $C_6H_5N_2^+BF_4^-$. Таким образом, на величину k не влияет концентрация водородных ионов в интервале рН от 5,5 до 7—8. Отсюда следует, что ацетат является непосредственным участником реакции, а не создает, как часто полагали, благоприятные для течения процесса условия рН.

Мы нашли также, что величина k не меняется, если спирт в растворе заменить равным объемом диметилсульфоксида. Эти данные показывают, что участие в реакции молекул спирта или отвечающих спирту радикалов и ионов не существенно, если вообще имеет место.

В сильнощелочных растворах, содержащих ацетат натрия и едкий натр, при рН 13,6—14,0, кинетические закономерности реакции меняются. Величина k , как мы установили, уже зависит от концентрации борфторида фенилдиазония, но практически не изменяется при полном исключении ацетата из реакционной смеси. По-видимому, в этих условиях меняются и участники превращения — диазониевая соль взаимодействует не с ионами ацетата, а с ионами OH^- . Эти данные позволяют думать, что и реакции Гомберга — Бахмана с ацетатом натрия и со щелочью представляют собою различные превращения, отличающиеся по кинетике и по механизму.

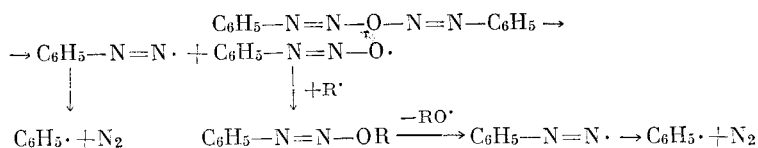
Найденную нами для условий слабощелочной или слабокислой среды независимость величины k от концентрации диазониевой соли, ацетата натрия и значения рН (т. е. первый суммарный порядок) естественно трактовать так, что скорость превращения лимитируется распадом на радикалы некоторого промежуточного продукта*.

Этим продуктом не может быть ковалентный диазоацетат $C_6H_5-N=N-O-COCH_3$. При его разложении должны были бы образоваться радикалы $CH_3COO\cdot$, которые, как известно, неустойчивы и весьма быстро распадаются на радикалы $CH_3\cdot$ и CO_2 (7). Между тем в реакциях рас-

* Другая трактовка, состоящая в том, что скорость определяется изомеризацией более устойчивой анти-формы промежуточно образовавшегося диазосоединения в менее устойчивую син-форму, кажется нам малообоснованной. Термические перегруппировки такого рода, как правило, происходят медленно, так как требуют разрыва двойной связи $N=N$. Поэтому они не могут служить стадией относительно быстрых реакций исследуемого типа. Кроме того, обычно в стадиях реакций диазониевых солей первоначально образуется именно малоустойчивая син-форма промежуточных соединений (см., например (6)).

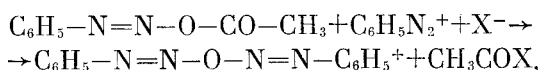
смагриваемого типа, по-видимому, ни разу не были обнаружены продукты превращений метильных радикалов. Наши опыты также показали, что выделяющийся при реакции азот вовсе не содержит ни метана, ни угольного ангидрида.

Возможно, что промежуточным продуктом рассматриваемой реакции служит диазоангидрид, распадающийся в медленной стадии по схеме:



(где $\text{R}\cdot$ — фенильный радикал или радикал из растворителя) и дающий радикалы $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$, превращающиеся в бензол в быстрых стадиях.

Образование диазоангидрида не лимитирует скорость превращения и должно быть быстрой реакцией. В условиях наших опытов в слабощелочной или слабокислой среде его нельзя объяснить процессом рекомбинации ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}^-$, так как концентрации последних ионов, при pH 5,5—8,0 столь малы (например, при pH 6,0 — порядка 10^{-13} мол/л), что не могут обеспечить быстрое течение рекомбинации. Образование диазоангидрида можно представить схемой:



(где $\text{X}^- = \text{OH}^-$, CH_3O^- , CH_3COO^-), которая аналогична схеме, объясняющей образование CH_3COF из диазоацетата и *n*-фторнитробензилпирида⁽⁸⁾. Известным подтверждением существования реакции (3) служит специально поставленный опыт, в котором мы установили методом я.м.р., что при взаимодействии 0,34 *M* раствора $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ в безводном ацетонитриле с избытком измельченного безводного CH_3COONa , образуется уксусный ангидрид ($\text{X}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$ в схеме (3)) с выходом 26% от теоретического. Заметим, однако, что по причинам, нам пока неясным, образование бензола в этом опыте не было обнаружено.

Диазоангидриды считают промежуточными продуктами реакции Гомберга — Бахмана⁽⁹⁾. В свете изложенных данных можно думать, что при проведении этой реакции с ацетатом натрия они образуются по схеме (3).

Наши результаты, полученные при исследовании реакции в слабощелочных и слабокислых растворах, и их трактовка не согласуются с данными работ⁽¹⁰⁾, где в среде метанола был найден другой, чем в наших опытах, порядок по диазониевой соли (порядок 1+0,5) и предложен радикально-цепной механизм реакции. В связи с этим отметим, прежде всего, что уже сам факт наблюдения х.п.я. показывает, что в условиях наших опытов цепной процесс не идет вовсе или не имеет существенного значения. При цепных реакциях подавляющая часть продуктов образуется в стадиях продолжения цепей, в которых радикальные пары отсутствуют и х.п.я. не может возникнуть⁽¹¹⁾. В реакциях этого типа х.п.я. обнаруживается лишь в стадиях обрыва цепей или в присутствии ингибиторов, подавляющих рост цепей⁽¹²⁾. Выше говорилось, что замена спирта в растворителе диметилсульфоксидом не меняла скорость реакции. И это наблюдение нельзя согласовать с механизмом, предложенным в работах⁽¹⁰⁾, где в цепном процессе участвуют молекулы спирта и отвечающие ему радикалы и ионы.

Возможно, что отмеченные различия в результатах объясняются различиями в концентрациях реагентов, свойствах использовавшихся растворителей, а также тем, что наши опыты проводились в присутствии кислорода воздуха, подавлявшего цепной процесс. Подчеркнем, однако, что в цитированных работах кинетика изучалась манометрическим методом, по ско-

рости выделения азота, и данные искажались одновременным и не контролируемым поглощением кислорода.

Что касается происхождения х.п.я., то надо полагать, что она создается в синглетных радикальных парах, образующихся при распаде диазоангидрида $\text{—C}_6\text{H}_5\text{—N=N}\cdot\cdot\text{O—N=N—C}_6\text{H}_5^s$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N}\cdot\cdot\text{OR}^s$ (или $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\cdot\text{O—N=N—C}_6\text{H}_5^s$ и $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\cdot\text{OR}^s$), где $\Delta g < 0$, (т. е. g -фактор радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N}\cdot$ или $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ меньше g -фактора кислородсодержащих радикалов) и константа сверхтонкого взаимодействия на o -протонах ароматического ядра $a > 0$. Выходящие в объеме фенильные радикалы при этих условиях должны превращаться в бензол с отрицательной поляризацией, что и находится в согласии с наблюдавшейся нами эмиссией. Величины коэффициента усиления х.п.я. — E оказались в наших опытах близкими к 50.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
29 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Бучаченко, Г. М. Жидомиров, Усп. хим., т. 40, 1729 (1971). ² H. Meerwein, H. Allendörfer et al., Angew. Chem., v. 70, 211 (1958). ³ С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, А. В. Кесених, Кинетика и катализ, т. 11, 549 (1970). ⁴ А. Ф. Левит, А. Л. Бучаченко и др., ДАН, т. 203, 628 (1972). ⁵ ЯМР и ЭПР-спектроскопия, М., 1964, стр. 141. ⁶ W. J. Boyle jr., T. J. Broxton, J. F. Bunnett, Chem. Commun., 1971, 1469; E. S. Lewis, D. J. Chalmers, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 3267 (1971); C. D. Ritchie, D. J. Wright, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 2425 (1971). ⁷ Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, 1960, стр. 391. ⁸ J. I. G. Cadogan, Chem. Soc. Spec. Publ., 1970, № 24, p. 77. ⁹ C. Rüchardt, E. Merz, Tetrahedron Letters, 1964, 2431. ¹⁰ D. F. De Tar, M. N. Turretsky, J. Am. Chem. Soc., v. 77, 1745 (1955); v. 78, 3925 (1956); v. 78, 3928 (1956). ¹¹ G. Closs, A. Trijuna, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 2183 (1970); R. Kaptein, L. Oosterhoff, Chem. Phys. Letters, v. 4, 195 (1969). ¹² А. Ф. Левит, Л. А. Кунрианова, И. П. Гразеров, ДАН, т. 213, 634 (1973).