

УДК 547.556.7

## ПЕРЕТВОРЕННЯ 3-ДІАЗО-1,5-НАФТАЛІНДИСУЛЬФОКИСЛОТИ В ВОДНО-ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Солі діазонію широко використовуються для виробництва азобарвників. Але, незважаючи на багаторічний досвід використання солей діазонію, деякі питання хімії діазосполук потребують додаткового дослідження. Відомо, що в слаболужному середовищі діазосполуки мають найменшу стійкість. Це пов'язують з підвищенням концентрації їх малостабільної форми – діазогідрату. Проте, механізм розкладу є достатньо складним і далеко не повністю вивчений. В залежності від будови діазосполуки, її концентрації, а також тих чи інших домішок кінцеві продукти можуть бути різні [1].

При використанні методу потенціометричного титрування було встановлено константи кислотності бензолдіазонієвого катіону і його похідних ( $pK_{2+}$ ), а також константи кислотної і основної дисоціації діазогідрату, що дало змогу визначити характер перетворень діазосполук в водно-лужному середовищі [2]. На відміну від кислотно-основних перетворень діазосполук бензольного ряду перетворення солей нафталіндіазонію вивчені мало.

Публікації з даної тематики різних авторів різняться між собою і не дають можливості охарактеризувати властивості діазосполук нафталінового ряду. В роботі [3] на основі спектральних і кінетичних методів дослідження показано, що кислотно-основна рівновага солей нафталіндіазонію і їх дисульфопохідних в водному середовищі ускладнена утворенням оксиазобарвників. Константа кислотності нафталіндіазонію вища, ніж константа Н-кислотності відповідного діазогідрату. В помірно лужному середовищі діазосполуки нафталінового ряду знаходяться в формі діазогідрату, який в нафталіновому ряді відносно стійкий.

В роботі [4] препаративними, спектральними і кінетичними методами показано, що перетворення 1-сульфонато-4-нафталіндіазонію в водно-лужному середовищі відбувається аналогічно діазосполук бензольного ряду. Більшість визначених термодинамічних і кінетичних параметрів, які відносяться до окремих стадій перетворень, близькі або співпадають з відповідними значеннями для перетворень 4-сульфонатобензолдіазонію, за винятком швидкості розкладу в помірно лужному середовищі, яка у 4-сульфонатобензолдіазонію значно вища.

Різні дані окремих авторів нашкодили на потребу вивчення кількісних характеристик окремих стадій перетворень нафталінових діазосполук і опису їх кислотно-основних перетворень. Для дослідження було обрано 3-діазо-1,5-нафталіндисульфокислоту та використана методика запропонована раніше при дослідженні нітробензолдіазоніїв. Спектральні характеристики діазоформ і відносна стійкість розчинів 3-діазо-1,5-нафталіндисульфокислоти [3] створюють сприятливі умови для використання даної методики. Для нафталінових діазосполук в літературі описано утворення двох ізомерних солей діазотатів [5]. Спроба отримати діазотат-аніон 3-діазо-1,5-нафталіндисульфокислоти при швидкому нагріванні лужного розчину солі Z-діазотату привело до утворення інтенсивно забарвлених продуктів, які в подальшому в реакцію азосполучення не вступають.

В зв'язку з тим, що ізомер діазотат-аніону нафталінового ряду не утворюється, вивчення розпочали з визначення сумарної константи кислотності, використовуючи спектральні характеристики діазоній-катіона і діазотат-аніона. При визначенні спектральних даних не пізніше, ніж через 1 хв. після введення солі діазонію в розчин, константа кислотності добре розраховувалась за умови приєднання не одного, як вказано в роботі [3], гідроксид-аніону, а двох (табл. 1), що має місце у випадку діазосполук бензольного ряду. Визначена таким чином величина є сумарною константою кислотності  $K_c$ , значення якої дорівнювало  $20.61 \pm 0.05$ .

Проте, якщо спостерігати за зміною оптичної густини приблизно через 1 хв. після введення солі діазонію в розчин, то константа кислотності добре визначається вже з врахуванням приєднання одного гідроксид-аніону. Отримана таким чином величина  $pK_c$ , що складає  $9.48 \pm 0.04$ , є близька до  $pK_D = 9.67 \pm 0.08$ , яка приведена в роботі [3]. Отже, можна зробити попередній висновок про те, що в водно-лужному середовищі мають місце дві рівноваги, перша з яких між діазоній-катіоном і діазотат-аніоном за участю двох гідроксид-аніонів встановлюється швидко, а друга – за участю одного гідроксид-аніона і встановлюється відносно повільно.

Таблиця 1

Дані спектрометричного визначення показників кислотності 4,8-дисульфатато-2-нафталіндіазонію при 20°C та йонній силі 0.25

Через 5 с. після змішування						
pH	10.18	10.22	10.40	10.59	10.62	10.86
$\lg \frac{D_x - D}{D - D_A}$	0.24	0.14	-0.16	-0.57	-0.62	-1.12
$pK_C$	20.60	20.58	20.64	20.61	20.62	20.60
Через 60 с. після змішування						
pH	9.42	9.58	9.64	9.69	9.81	10.18
$\lg \frac{D_x - D}{D - D_A}$	0.06	-0.14	-0.12	-0.22	-0.35	-0.67
$pK_X$	9.48	9.44	9.52	9.47	9.46	9.51

Примітка:  $D_X=0.733$  при  $pH=2$ ,  $D_A=0.029$  при  $pH=12,5$ ;  $\lambda=380\text{нм}$ .

$D_X=0.698$  при  $pH=13.31$ ,  $D_A=0.097$  при  $pH=12,5$ ;  $\lambda=445\text{нм}$ .

Визначення констант кислотності діазоній-катиона було здійснено також при вивченні кінетики азосполучення. Як азоскладові використані 1-гідрокси-4-сульфонато- і 2-аміно-6-сульфонато-нафталіни. Кількісний вихід азобарвника і перший кінетичний порядок по азоскладовій підтверджують коректність використання даної методики для даного випадку. Використовуючи формулу:

$$\left( \frac{\kappa_{ca}}{\kappa_{ca}'} - 1 \right) \cdot [H^+] = K_{K^*}(Z) + \frac{K_C(Z)}{[H^+]},$$

можна визначити середнє значення  $pK_C$   $20.8 \pm 0.1$ ,  $pK_{K^*}$   $10.8 \pm 0.1$ ,  $pK_A$   $10.0 \pm 0.2$ .

Значення  $pK_{K^*}$  значно вище, ніж величина визначена при повільному встановленні рівноваги. Отже, при взаємодії катиона діазонію з одним гідроксид-аніоном утворюється два продукти, перший з яких утворюється при кінетичному контролі, а другий – при термодинамічному. Можна припустити, що утворений при термодинамічному контролі продукт взаємодії діазоній-катиона з гідроксид-аніоном є *E*-діазогідроксидом. Проте, при кислотній дисоціації останній повинен в такому випадку миттєво переходити в *E*-діазотат-аніон, чого насправді ми не спостерігаємо. Навпаки, в лужному середовищі при pH вище 12 утворення діазотат-аніона проходить відносно повільно з константою швидкості  $1.2 \cdot 10^{-2} \text{с}^{-1}$ .

Згідно другого можливого припущення цим продуктом може бути діазоангідрид, або інший ізомерний йому продукт взаємодії діазоній-катиона з діазотат-аніоном. Утворення діазоангідриду є бімолекулярною реакцією, відповідно її швидкість повинна зростати з збільшенням загальної концентрації діазосполуки. Але як показали досліди цього не відбувається, що спростовує гіпотезу, принаймні для розведених розчинів. Значною відмінністю нафталінових діазосполук від їх бензольних аналогів є підвищена схильність до реакції нуклеофільного заміщення в ароматичному ядрі [6]. Інший варіант будови продукту С-приєднання – можливе приєднання гідроксид-аніону до карбонового атома кільця. Дане припущення відповідає підвищеній схильності нафталіндіазоніїв вступати в реакції нуклеофільного заміщення атому карбону кільця, особливо в  $\alpha$ -положення [7]. Ймовірно, що сплука взаємодії 3-діазо-нафталіндисульфокислоти з гідроксид-аніоном в умовах термодинамічного контролю є продуктом С-приєднання. Для подальшого вивчення природи продукту С-приєднання було вивчено кінетику утворення з даного продукту діазоній-катиона. Одержане значення константи швидкості дорівнювало  $1.2 \cdot 10^{-2} \text{с}^{-1}$ , тобто співпало зі значенням величини константи швидкості утворення діазотат-аніона з продукту С-приєднання. Це означає, що обидві ці реакції проходять через одну і ту саму стадію, пов'язану з ізомеризацією продукту С-приєднання в Z-ізомер, або з основною його дисоціацією.

Відсутність продукту приєднання одного гідроксид-аніону у випадку 4-сульфонато-1-нафталіндіазонію можна пояснити виходячи з того, що атака гідроксид-аніоном вільного  $\beta$ -положення проходить значно важче, ніж у випадку 3-діазо-1,5-нафталіндисульфокислоти.

Таким чином, одержані результати свідчать про те, що висновки приведені в роботі [3] щодо кислотності 3-діазо-1,5-нафталіндисульфокислоти є невірними. Тут спостерігається традиційне, типове для бензольних діазосполук співвідношення, коли кислотність діазоній-катиона менша кислотності діазогідроксиду. Наведене значення  $pK$  характеризує псевдокислотність діазоній-катиону  $pK_X$  і виражає схильність його до утворення продукту приєднання гідроксид-аніону, відмінного від діазогідроксиду. З врахуванням того, що значення  $pK_X$  3-діазо-1,5-нафталіндисульфокислоти, за даними кінетики розкладу, відносяться до рівноваги між діазоній-катионом і продуктом С-приєднання.

В зв'язку з тим, що на відміну від перетворень діазосполук бензольного ряду в нафталінових діазосполук можливе утворення додатково частин продукту С-приєднання, рівновага між яким і іншими формами в загальному випадку встановлюється відносно повільно.

### Експериментальна частина

3-аміно-1,5-дисульфокислоту очищали багаторазовою перекристалізацією в слаболужному середовищі в присутності активованого вугілля. Діазотування проводили за стандартною методикою. Одержану діазосульфокислоту промивали водою, діоксаном та діетиловим етером.

Для спектрометричного визначення 1 мл розчину діазосполуки шприцом вносили в кювету, яка містила 20 мл буферного розчину. Перед введенням вмикали самописець і записували зміну оптичної густини розчину на аналітичній довжині хвилі.

Для визначення константи кислотності при вивченні кінетики азосполучення попередньо готували розчини азоскладових, розведенням яких одержували робочі розчини. При термостатуванні до робочого розчину азоскладової додавали 1мл розчину діазосполуки, записували зміну оптичної густини розчину в часі. Після закінчення реакції вимірювали рН середовища. Для всіх вимірювань використовували фосфатно-боратні буферні розчини. Постійна йонна сила досягалась при додаванні відповідної кількості хлористого калью. Визначення рН середовища проводили за допомогою потенціометра "рН-121", а кінетичні вимірювання проводили на спектрофотометрі "Spekol-11" з кінетичною приставкою.

### РЕЗЮМЕ

На основі спектральних і кінетичних методів дослідження властивостей 3-діазо-1,5-нафталіндисульфокислоти в водно-лужному середовищі встановлено, що кислотно-основні перетворення ускладнені утворенням продукту С-приєднання. Константа Н-кислотності діазогідрату ( $10.00 \pm 0.2$ ) більша константи кислотності діазоній-катиону ( $10.8 \pm 0.1$ ). Величина константи кислотності, яка характеризує утворення продукту С-приєднання складає  $9.48 \pm 0.04$ .

### РЕЗЮМЕ

В результате спектральных и кинетических методов изучения свойств 3-дiazо-1,5-нафталиндисульфокислоти в водно-щелочной среде установлено, что кислотно-щелочные превращения усложняются, что связано с образованием продукта С-присоединения. Константа Н-кислотности диазогидрата ( $10.00 \pm 0.2$ ) больше константы кислотности диазоний-катиона ( $10.8 \pm 0.1$ ). Значение константы кислотности, характеризует образование продукта С-присоединения и составляет  $9.48 \pm 0.04$ .

### SUMMARY

Based on spectral and kinetic methods of research of ability 3-diazo-1.5-naftalindisulfuricacid in water-base environment it has been shown that acid-based transformation are complicated by forming of the C-adjustment product. The constant of H-acidity diazohydrate ( $10.00 \pm 0.2$ ) is higher than the acidity of diazonium cation ( $10.8 \pm 0.1$ ). The numeric equivalent of the constant of acidity is  $9.48 \pm 0.04$ , and is characterized by the C-adjustment product.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Брюске Я.З. Кислотно-основные свойства ароматических диазосоединений и некоторые проблемы их строения. Дис.канд.хим.наук:05.17.05. - Л.,1960. - 165с.
2. Кетлиский В.А., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А. Кислотно-основные свойства диазогидрата // Реакц. способн. орган. соед. -1971. - Т.8. - №2. - С.38.
3. Багал И.Л., Снегирева Л.В., Ельцов А.В. Кислотно-основные свойства солей нафталиндиазония // Журн.орг.химии. - 1981. - Т.17. - Вып.8. - С.1689-1699.
4. Малеваний А.С., Багал И.Л., Быкова Л.М., Ельцов А.В. Механизм превращения 4-сульфонато-1-нафталиндиазония // Журн.общ.химии. - 1992. - Т.62. - Вып.7. - С.1615-1625.
5. Bamberger E.// Ber.1894/ Bd 27. - N1. - S. 679-683.
6. Houben-Weil. Methoden der organische Chemie. Stutdgart, 1965. - Bd 513. - S.843-852.
7. Багал И.Л., Е.Р.Лучкевич, Ельцов А.В. Превращения, кислотно-основные свойства и реакционная способность солей нитронафталиндиазония // Журн.общ.химии. - 1996. - Т.66. - Вып.1. - С.122-136.

*Поступило до редакції 29.11.2006 р.*

**О.П. Шевченко, О.В. Білий**  
**Черкаський національний університет**  
**ім. Богдана Хмельницького**