

УДК 547.556.7

ПЕРЕТВОРЕННЯ СОЛЕЙ НАФТАЛІНДІАЗОНІУ У ВОДНО-ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Відомо, що одержання багатьох цінних азобарвників проводять у водно-лужному середовищі, тому розгляд кислотно-основних перетворень солей діазонію за участю гідроксильного аніону представляє певний теоретичний і практичний інтерес [1].

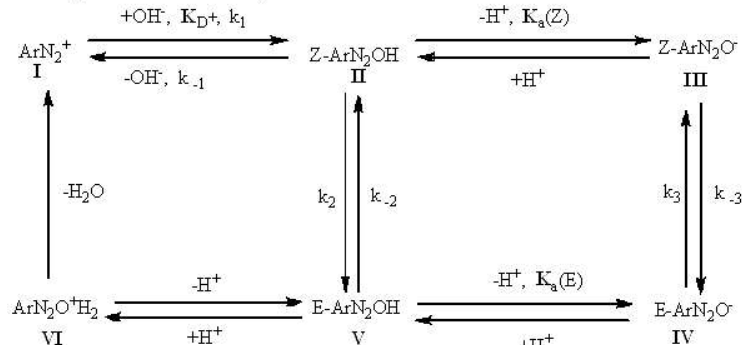
Ще Гріссом було помічено, що одержані ним в кислому середовищі діазосполуки при обробці лугом переходять у нестійкі солі лужних металів. Ці сполуки, названі пізніше Ганчем син-діазотатами, дають ті ж реакції, що й солі діазонію, а при дії кислоти знову перетворюються у них.

Таким чином було встановлено, що має місце рухома кислотно-основна рівновага. Також було досліджено, що син-діазотати при нагріванні переходять в ізомерні речовини, названі Ганчем анти-діазотатами. Ці речовини на відміну від син-ізомерів не вступають у типові для солей діазонію реакції, наприклад такі, як азосполучення. Під дією мінеральної кислоти анти-діазотати порівняно повільно переходять у сіль діазонію, а при фотозбудженні переходять у син-ізомери, вже здатні до азосполучення.

Був зроблений висновок, що анти-діазотати на відміну від син-ізомерів не знаходяться у стані рухомої кислотно-основної рівноваги з солями діазонію. Для пояснення властивостей син- і анти-ізомерів Ганч запропонував вважати їх цис- і транс-ізомерами відповідно [2].

Кількісно нова інформація про перетворення діазосполук у водно-лужному середовище була одержана Грачовим і Порай-Кошицем, які вперше застосували з цією метою метод потенціометричного титрування. Одержана на прикладі титрування кислого розчину *m*-нітрофенілдіазонію лугом крива мала два стрибки потенціалу. Перший з них відповідав нейтралізації надлишкової кислоти, а другий – двом молям доданого лугу на один моль солі діазонію. Така стехіометрія відповідає перетворенню катіону діазонію в діазотат-аніон.

Згідно загальноприйнятих уявлень, перетворення ароматичних діазосполук у водно-лужному середовищі описуються за допомогою наступної схеми:



Найбільш важливим, а разом з тим суперечливим в межах представленої схеми є питання кислотності діазоній-катіону (I), що пов'язано зі специфікою рівноваги за участю Z-форм: Z-діазогідроксиду (II) і Z-діазотат-аніону (III). Особливістю даної рівноваги є те, що константа кислотності діазоній-катіону K_{D^+} нижча Н-кислотності Z-діазогідроксиду $K_a(Z)$. Крім того, вивчення рівноваги (I)↔(III) зазвичай утруднене внаслідок малої стабільності лужних розчинів і можливої в ряді випадків ізомеризації Z-форм (II) і (III) у відповідні E-діазотат-аніон (IV) і E-діазогідроксид (V). Тому склалось уявлення, згідно якого роздільне визначення констант K_{D^+} і $K_a(Z)$ неможливе. Кислотність діазоній-катіону повинна визначатись за допомогою сумарної константи K_C , яка рівна сумі констант K_{D^+} і $K_a(Z)$ [3].

На відміну від діазосполук бензолного ряду властивості солей нафталіндіазонію вивчені мало, а їх кислотно-основні перетворення невідомі взагалі.

Перші роботи з вивчення солей нафталіндіазонію з'явилися приблизно тоді ж, як і бензолдіазонієвих солей. Серед нафталіндіазонієвих продуктів частіше розглядали різні нітропохідні, для яких відзначалась відносно висока термостійкість [4].

Пізніше були синтезовані практично всі можливі нітронафталіндіазонії, головним чином, з метою заміни діазогрупи на іншу функціональну групу, в тому числі на нітрогрупу [34-38]. Спроба одержати азобарвники на основі нітронафталіндіазоніїв, які були б кращими ніж їх бензольні аналоги, виявились невдалими [5]. Нітронафталіндіазонії знайшли обмежене застосування у синтезі хіміотерапевтичних препаратів, фармазонів [6], в лазерній техніці [7].

При дії ціаніду калію на сіль нафталіндіазонію Ганч одержав два діазоціаніди, які за своїми властивостям відповідали *Z,E*-ізомерам. Проте при дії сульфїту натрію нафталіндіазонії не утворюють діазосульфонати, а перетворюються в симетричні азобарвники. Спроба Ганча перевести *Z*-діазосульфонат в *E*-ізомер виявилась невдалою. Про можливість синтезу *E*-нафталіндіазосульфонату повідомлялось у роботі [8]. В роботі [9] описано, що в дуже розведених розчинах ($1 \cdot 10^{-5}$ М) при дії сульфїту натрію на сіль нафталіндіазонію утворюється *Z*-нафталіндіазотат, який розкладається без утворення азобарвника. В роботі [10] встановлено, що взаємодією 4-сульфонато-1-нафталіндіазонію з 2-хлор-*Z*-бензолдіазосульфонатом одержують симетричні азобарвники 4,4-дисульфонатоазонафталін, а також 4-(2-хлорфенілазо)-1-сальфонатоафталін, 2-(4-сульфонатоафтілазо)-1-гідрокси-4-сульфонатоафталін.

В роботі [11] встановлено закономірності зміни константи кислотності залежно від розміщення діазота нітрогруп, а також за допомогою кінетичних та спектрофотометричних методів визначено константи кислотності нафталіндіазоніїв щодо сульфїт-аніону. Кінетичні вимірювання константи кислотності проводили з врахуванням зміни константи швидкості утворення азобарвника з активним 1,8-дигідрокси-3,6-дисульфонафталіном. Дані кінетичного визначення константи кислотності щодо сульфїт-аніону свідчать про те, що константи рівноваги нафталіндіазоніїв та їх нітрозаміщених значно вищі, ніж такі самі константи, щодо гідроксид-аніону, що вказує на м'якість цих катіонів. Отже, нафталіндіазонії такі самі м'які кислоти, як і бензолдіазонії. Наприклад, значення pK_D^+ 10.7 одержане для 2-нітро-1-нафталіндіазонію вказує на те, що нітрогрупа в положенні 2 значно менше впливає на константу кислотності, ніж нітрогрупа в положенні 4. Значення pK_D^+ для незаміщених нафталіндіазоніїв дещо менше, ніж для бензолдіазонієвого катіона. У випадку 4-нітро-1-нафталіндіазонію константа рівноваги щодо сульфїт-аніону становить 10.57 ± 0.06 і є меншою від розрахованої величини 7.9. Ймовірно це пов'язано з тим, що експериментально знайдена константа належить значною мірою до утворення С-комплексу, а не діазосульфонату. Очевидно, що при взаємодії 4-нітро-1-нафталіндіазонію з сульфїт-аніоном, як і при взаємодії з гідроксид-аніоном, утворення двох ізомерних продуктів N- і С-приєднання проходить зі співставимими швидкостями.

Вивчення солей нітронафталіндіазоніїв у водно-лужному середовищі вперше було проведене Бамбергом і Ганчем. Бамберг вважав, що у випадку нітронафталіндіазоніїв, як і в бензольному ряду, при взаємодії з лугом, утворювались дві ізомерні солі діазотатів, з яких препаративно була виділена одна [12]. Виділений препарат був стійкий, не сполучався з нафтолятами, при окисленні давав нітрамінову кислоту і піддавався металізації йодистим метилом, тобто характеризувався комплексом властивостей, типовим для *E*-діазотат-аніону (ізодіазолі за Бамбергом). Аналогічний препарат був виділений Енгларом, який також приписував йому будову солі *E*-діазотату [13]. При дії слабкої кислоти цей продукт переходить в дуже нестійку сполуку, яка за складом відповідає нітрозаміну, але не відповідає йому за властивостями. Встановлено також, що цей продукт при розкладі утворює азобарвники невідомого складу. В роботі [14] були препаративно виділені два продукти взаємодії 1-нітро-5-нафталіндіазонію з лугом: один з них на холоді, інший – з киплячого розчину. При цьому перший з виділених продуктів сполучався, а другий – ні. Тому їм відповідно приписують склад ізомерних діазотат-аніонів.

Даних щодо поведінки нітровмісних нафталінових діазосполук дуже мало. Відомо, наприклад, про одержання всіх можливих солей нітронафталіндіазонію [15, 16] та препаративне виділення двох продуктів взаємодії солі 5-нітро-1-нафталіндіазонію з лугом: одного на холоді, а другого – з киплячого розчину [17]. Один з них вступав у азосполучення, інший – ні, тому їм приписали будову ізомерних солей *Z*- і *E*-діазотатів.

Перетворення солей діазонію, які проходять у водному середовищі без виділення азоту, є сукупністю протеолітичних та ізомерних переходів. Важливою ланкою перетворення діазосполук бензольного ряду, а також сульфозаміщених солей нафталіндіазонію є *Z,E*-ізомерія діазотат-аніонів [18].

Інтерес до солей, які містять нітрогрупу, зумовлений її здатністю заміщуватись на гідроксогрупу з утворенням діазофенолятів (хінондіазидів) [19].

Для визначення оптимальних умов реакції азосполучення необхідно знати константи кислотності діазосполук.

В роботі [20] для вивчення використовувались об'єкти, які, згідно літературних даних, не здатні до заміщення сульфогрупи. Приймаючи до уваги обмеженість інформації про будову і перетворення солей нітронафталіндіазонію було проведено вивчення групи солей 1- і 2-нафталіндіазонію, які містять нітрогрупу в різних положеннях нафталінової системи.

$$R^1 R^2 C_{10} H_5 N_2^+ - 1$$

(1a-з)

$$R^1 = R^2 = H(a), R^1 = H, R^2 = 4 - SO_3^-(б), R^1 = H, R^2 = 5 - SO_3^-(є), R^1 = SO_3^-, R^2 = 6 - SO_3^-(з).$$

$$R^1 R^2 C_{10} H_5 N_2^+ - 2$$

(2д-з)

$$R^1 = R^2 = H(д), R^1 = H, R^2 = 1 - SO_3^-(е), R^1 = 4 - SO_3^-, R^2 = 8 - SO_3^-(жє), R^1 = 6 - SO_3^-, R^2 = 8 - SO_3^-(з).$$

Вивчення кінетичних і термодинамічних параметрів, які характеризують перетворення діазосполук, як і в роботі [15] були розпочаті з вивчення перетворень найбільш стабільних форм – E-діазотатів. Для цього була досліджена кінетика утворення діазоній-катионів з E-діазотат-аніонів.

Нами одержані стабільні форми E-діазотат-аніонів та вивчені їх властивості. Одержували діазотати введенням діазосполуки в гарячий розчин 30-40% луку, одразу ж після діазотування. При цьому через деякий час випадав осад Z-діазотату. E-діазотати одержували аналогічно, нагріванням до 120°C у 50%-ному розчині луку протягом 20 хв. Солі E-діазотатів зберігались протягом тривалого часу (близько одного місяця), а водно-лужні розчини зберігались довше.

В роботі [15] визначено максимальні константи швидкості розкладу діазосполук k , c^{-1} для солей нітро-1-нафталіндіазонію (Iб-г) (рН) при 20°C: $6.4 \cdot 10^{-4}$ (9) (Iб), $1.1 \cdot 10^{-3}$ (8.3) (Iв), $9.3 \cdot 10^{-3}$ (10.3) (Iг) і $6.2 \cdot 10^{-4}$ (10.0) (Iд). Стійкість розчинів цих солей виявилась співрозмірною зі стійкістю солі 3-нітрофенілдіазонію, для якої константа швидкості розкладу рівна $6.3 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ [6]. Менш стійкими виявились похідні солей 2-нітронафталіндіазонію (IIб-г): k , c^{-1} (рН) $1 \cdot 10^{-2}$ (10.3) (IIб), $3 \cdot 10^{-2}$ (10.4) (IIв), $6.4 \cdot 10^{-3}$ (10.5) (IIг). Наведені дані вказують на те, що в слабколужних розчинах солі нафталіндіазонію розкладаються і не переходять у стійкі солі E-діазотатів, що має місце у випадку солей 2- і 4-нітрофенілдіазонію. Одержані дані свідчать, що спектральний контроль за перетвореннями діазосполук, які проходять без виділення азоту, слід проводити за час їх знаходження в лужному розчині, який не перевищує 2 с для солей (II), 80 с для солей (Iб,д), 50 с для солей (Iв). Таким чином, у випадку перетворення нітро-1-нафталіндіазонію, як і у деяких солей сульфонафталіндіазонію, за термодинамічного контролю експериментально фіксується утворення продукту, властивості якого відрізняються від властивостей традиційних діазоформ. Можна передбачити, що цей продукт є структурним ізомером діазогідроксиду і його утворення необхідно враховувати при визначенні термодинамічних і кінетичних параметрів перетворення солей нітронафталіндіазонію.

Визначення швидкості утворення діазоній-катиону при різних значеннях рН середовища проводили спектрофотометричним методом за появою діазоній-катиону і за швидкістю азосполучення в умовах нульового порядку реакції за азоскладовою (2-гідрокси-3,6-дисульфонафталіном). Одержані таким чином кінетичні дані дали можливість визначити константи k_{-2} і $K_a(E)$ (табл. 1). Згідно [21] реакція проходить через стадію E↔Z-ізомеризації діазогідроксидів, яка є лімітуючою.

Таблиця 1

Показники кислотності $pK_a(E)$ E-діазогідроксидів (V) і константи швидкості утворення з них

діазоній-катиона k_{-2}

Назва сполуки	$pK_a(E)$	$k_{-2} \cdot 10^3, c^{-1}$
Va-1-нафталіндіазогідрат	7.89±0.03	17±2
Vб	6.90±0.05	3.3±0.3
Vг	6.50±0.04	1.9±0.1
Vд	7.31±0.06	8.6±0.4
Vж	6.83±0.06	0.99±0.03
Vз	6.93±0.04	1.18±0.04

Vб - дані роботи [21]

Значення k'_{-2} не залежить від кислотності середовища і співпадає з величиною k_{-2} , оскільки в даних умовах всі діазосполуки знаходяться у формі E-діазогідроксидів. Це підтверджує, що при кімнатній температурі ізомеризація діазотат-аніонів не може порушити кислотно-основну рівновагу за участю Z-форм. Основною причиною, яка ускладнює вивчення даної рівноваги є розклад. Найменша стабільність

об'єктів, що вивчались, спостерігалась у слабколужному середовищі, так само, як і для бензольного ряду. Найменше стабільність у розчинах мають незаміщені діазосполуки (Iа,д): за 2 с вони розкладались на 30%. Наявність сульфогрупи дещо підвищувала стабільність сполук.

Для солі Iж в роботі [22] встановлено утворення в слабколужному середовищі третьої діазоформи, яка знаходилась у рівновазі з діазоній-катионом, проте різко відрізнялась від нього і діазотат-аніону своїми спектральними характеристиками. Зроблено припущення, що даний продукт може бути проміжною ланкою на шляху утворення гідроксиазосполук.

Для визначення константи швидкості утворення діазоній-катиону з Z-діазогідроксиду κ_{-1} і одночасно його константи кислотності $K_a(Z)$ використовувалась та ж методика, що й при вивченні перетворень E-форм. Вимірювання швидкості азосполучення при нульовому порядку за азоскладовою проводили при рН співрозмірних з $pK_a(Z)$, тобто при рН ≤ 10 . Одержані значення $pK_a(Z)$ і κ_{-1} для (III,ж) складають 8.64 ± 0.06 , $53 \pm 5 \text{ с}^{-1}$, 9.33 ± 0.06 , $41 \pm 3 \text{ с}^{-1}$ відповідно.

Визначення константи швидкості взаємодії діазоній-катиону з гідроксид-аніоном за атомом нітрогену діазогрупи проводили спектрофотометрично за зменшенням концентрації діазоній-катиону. Кінетика реакції вивчалась при рН~11, що забезпечує зміщення рівноваги в сторону Z-діазотат-аніону (табл. 2).

Таблиця 2

Кінетичні і термодинамічні характеристики кислотно-основної рівноваги (I) ↔ (II) ↔ (III)

Сіль діазонію	κ_1 , л·моль·с ⁻¹	κ_{-1} , с ⁻¹	$pK_c \pm 0.05$	$pK_D^+ \pm 0.2$	$pK_a(Z) \pm 0.2$
Iа	$(4.4 \pm 0.2) 10^2$	42 ^а	23.27	12.9	10.4
Iб ^б	$(9.2 \pm 0.4) 10^3$	42±4	20.50	11.6	8.9
Iв	$(2.3 \pm 0.1) 10^3$	42 ^а	21.90	12.2	9.7
Iг	$(1.7 \pm 0.1) 10^4$	53±5	19.60	11.2	8.4
Id	$(7.3 \pm 0.4) 10^2$	32 ^а	23.11	12.7	10.4
Iе	$(7.8 \pm 0.4) 10^2$	42 ^а	22.59	12.7	9.9
Iж	$(7.4 \pm 0.3) 10^3$	41±3	20.60	11.5	9.1
Iз	$(3.7 \pm 0.2) 10^4$	42 ^а	21.14	11.9	9.2

а - оціночні дані, б - дані роботи [21]

Використовуючи значення κ_1 і κ_{-1} , можна розрахувати pK_D^+ і pK_c . Одержані наступні значення 11.4 ± 0.1 і 20.04 ± 0.08 (Iг), 11.65 ± 0.07 і 20.98 ± 0.05 (Iж) [20].

У випадку діазосполуки (Iж) через 15-20 с після введення діазосполуки в розчин, рК дорівнює 9.45, що співпадає з величиною pK_D^+ , визначеною з кінетичних вимірювань. Значення рК_c для Iа – 23.27 ± 0.05 ; Id – 23.11 ± 0.06 , Iе – 22.5 ± 0.04 , для Iж – 20.60 ± 0.04 і Iз – 21.24 ± 0.04 .

Одержані дані підтверджують залежність кінетичних і термодинамічних характеристик від положення сульфогрупи. Електроноакцепторна дія цього замісника на кислотність нафталіндіазоній-катиону яскраво виражена у випадку його знаходження в тому ж ядрі, що й діазогрупа. Так група SO_3^- в солі діазонію (Iб) діє значно ефективніше, ніж в солі (Iв). Винятком є (Iе), значення показника кислотності якої такі ж, як і у незаміщеного 2-нафталіндіазоній-катиону (Id). Такий результат, ймовірно, слід зв'язувати з просторовим ускладненням з орто-розташованою сульфогрупою, яке виникає внаслідок скорочення C¹-C² в нафталіновій системі в порівнянні з бензольною, що і є причиною особливостей нафталінових діазосполук, зокрема підвищеної схильності до розкладу.

При використанні методу, який базується на вимірюванні швидкості появи діазоній-катиону з Z-діазотат-аніону, необхідно пам'ятати, що дана реакція є кислотно-каталізованою. Тому значення κ_{-1} , які вимірюються в сильнокислому середовищі, повинні бути завищені, а визначені на їх основі значення констант кислотності діазоній-катиону відповідно занижуються, що узгоджується з даними робіт [23,24].

В роботі [9] було проведене вивчення продуктів, які утворились з солей нафталіндіазонію у водно-лужному середовищі при рН 8-10 і встановлено, що у випадку концентрації солі нафталіндіазонію не менше

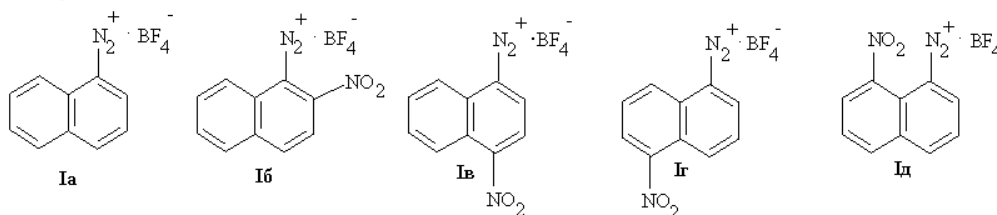
10^{-2} моль/л з виходом приблизно 20-60% утворюються оксиазобарвники. Через утворення оксиазобарвників і частковий розклад солей нафталіндіазонію кислотно-основна рівновага ускладнена. В даній роботі на прикладі сполуки 4,8-дисульфо-2-нафталіндіазонію (рН 10.5) показано, що при значеннях рН середовища, при якому більшість діазосполук бензольного ряду заходяться ще в катіонній формі, в нафталіновому ряді проходить взаємодія нафталіндіазонію з гідроксильним аніоном. Продукт взаємодії нафталіндіазонію з лугом є діазосполукою, причому нестійкою її формою. Дана форма в остаточному результаті переходить в

кінцевий продукт розкладу. Одержане значення $pK_{D^+} = 9.67$. Отже, в слабколужному середовищі кислотнотно-основна рівновага солей нафталіндіазонію характеризується приєднанням не двох, як в бензольному ряді, а одного гідроксилу.

Використання методу вимірювання швидкості розкладу діазосполук унеможливує визначення констант рівноваги 1- і 2-нафталіндіазоніїв, так як розчин не залишався прозорим до кінця експерименту. Однак, проводячи екстраполяцію до початкового моменту часу вдалось встановити рівноважну концентрацію діазокатіону і відповідно, константу кислотності pK_{D^+} , яка розраховується за умови приєднання одного гідроксилу. Одержана величина склала 9.50 ± 0.08 , згідно першого методу 9.67. Встановлено, що кислотність нафталіндіазонію значно вища, ніж у фенілдіазонію (фенілдіазоній $pK_{D^+} = 13.4 \pm 0.16$, для 1-нафталіндіазонію 8.67 ± 0.12). Було зроблене припущення, що рівновага в ряду нафталінових діазосполук встановлюється не за декілька мікросекунд, а значно повільніше, порівняно з бензольним рядом. Для підтвердження цього проведено вивчення кінетики зменшення концентрації діазонієвого катіона при рН, значно вищих pK_{D^+} , тобто в умовах, коли його рівноважна концентрація незначна. Встановлено, що константа швидкості псевдопершого порядку лінійно залежить від концентрації гідроксид-йонів, і стадія, яка вивчається, є взаємодією катіона нафталіндіазонію з гідроксидом.

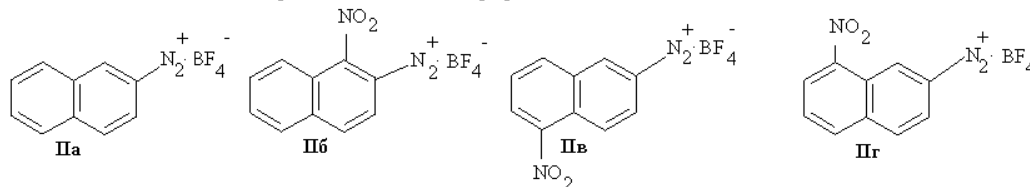
Як було показано в роботі [8] незаміщені 1- і 2-нафталіндіазонії в слабколужних середовищах частково розкладаються з утворенням гідроксидіазосполук, будова яких залежить від концентрації вихідної солі діазонію.

Беручи до уваги обмеженість інформації про будову і перетворення солей нітронафталіндіазонію, в роботі [15] було проведено вивчення групи солей 1- і 2-нафталіндіазонію, що містять нітрогрупу в різних положеннях нафталінової системи:



Тетрафлуороборати 1-нітронафталіндіазонію

В роботі [15] максимальні константи швидкості розкладу діазосполук k , s^{-1} для солей нітро-1-нафталіндіазонію (Іб-г) (рН) при 20°C були наступні: $6.4 \cdot 10^{-4}$ (9) (Іб), $1.1 \cdot 10^{-3}$ (8.3) (Ів), $9.3 \cdot 10^{-3}$ (10.3) (Іг) і $6.2 \cdot 10^{-4}$ (10.0) (Ід). Стійкість розчинів цих солей виявилась співрозмірною зі стійкістю солі 3-нітрофенілдіазонію, для якої константа швидкості розкладу дорівнює $6.3 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ [6]. Менш стійкими виявились похідні солей 2-нітронафталіндіазонію (ІІб-г): k , s^{-1} (рН) дорівнюють $1 \cdot 10^{-2}$ (10.3) (ІІб), $3 \cdot 10^{-2}$ (10.4) (ІІв), $6.4 \cdot 10^{-3}$ (10.5) (ІІг). Наведені дані вказують на те, що в слабколужних розчинах солі нафталіндіазонію розкладаються і не переходять в стійкі солі *E*-діазотатів, як це відбувається у випадку солей 2-і 4-нітрофенілдіазонію. З одержаних даних також випливає те, що спектральний контроль за перетвореннями діазосполук, які проходять без виділення азоту, слід проводити за час їх знаходження в лужному розчині, який не перевищує 2 с для солей (ІІ), 80 с для солей (Іб,д), 50 с для солей (Ів). Таким чином, у випадку перетворення нітро-1-нафталіндіазонію, як і у деяких солей сульфонафталіндіазонію, при термодинамічному контролі експериментально фіксується утворення продукту, властивості якого відрізняються від властивостей традиційних діазоформ.



Тетрафлуороборати 2-нітронафталіндіазонію

Можна припустити, що цей продукт є структурним ізомером діазогідроксиду і його утворення необхідно враховувати при визначенні термодинамічних і кінетичних параметрів перетворення солей нітронафталіндіазонію.

Для солей діазонію [15] з врахуванням участі в рівновазі двох гідроксид-аніонів були одержані наступні значення pK_c : 29.03±0.04 (Іб), 20.55±.05 (Ів) і 20.67±0.05 (Іг). Аналогічно значення pK_c добре розраховувались і у випадку 5- і 8-нітрокатіонів (Іг,д) за умови, якщо вимірювання оптичної густини проводити через 2 с після введення солі діазонію в розчин. Одержані для них значення склали 20.77±0.04 і 20.04±0.05 відповідно. pK_{D^+} для катіону (Іг) дорівнює 9.7±0.1 і для катіону (Ід) 9.5±0.1. Для 4-нітрокатіону (Ів), навіть при знятті спектрів, показники кислотності вдалось знайти використовуючи лише розрахунок для трьохкомпонентної системи. Одержані значення pK_c і pK_{D^+} склали 17.8±0.1 і 8.6±0.2.

Для визначення константи кислотності діазогідроксиду K_a і константи швидкості утворення з нього діазоній-катіону κ_{-1} за методикою [20] була вивчена кінетика азосполучення солей діазотатів при нульовому порядку за азоскладовою (1-гідрокси-4-сульфонафталіном). Для відносно малореакційних солей (Іг,д) використовувався 4,8-дигідрокси-3,6-дисульфонафталін. Нульовий порядок за азоскладовою вказує на те, що в умовах вимірювання швидкість реакції діазоній-катіону з нафтолом значно менша швидкості його взаємодії з гідроксид-аніоном. Тому одержані таким чином константи є ефективними константами швидкості утворення діазоній-катіону κ'_{-1} при даному значенні рН середовища. Вивчення кінетики азосполучення проводили в лужному середовищі при значеннях рН близьких до $1/2pK_c$. Результати визначення pK_a і κ_{-1} подані в табл. 3.

Таблиця 3

Визначення показників кислотності діазогідроксидів pK_a і константи швидкості утворення з нього діазоній-катіону κ_{-1} ; 20°C

Діазоній-катіон	pK_a	κ_{-1}, c^{-1}
Іа	8.56±0.01	1.65±0.1
Ів	8.42±0.08	9.1±0.8
Іг	9.7±0.2	6±2
Ід	9.3±0.3	10±3
Іб	10.2±0.1	1.2±0.2
Ів	10.0±0.2	8±3
Іг	10.3±0.1	2.0±0.1

Таблиця 4

Кінетичні і термодинамічні характеристики перетворення солей нітронафталіндіазонію у водно-лужному середовищі; 20°C

Діазоній-катіон	pK_c	$\kappa_1 \cdot 10^4, \text{л} \cdot \text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$	κ_{-1}, c^{-1}	pK_a	pK_{D^+}	pK_{R^+}
Іа	23.27±0.06	0.044±0.002	~40	10.4±0.2	12.9±0.2	–
Іб	–	–	1.7±0.1	8.56±0.05	–	–
Ів	17.8±0.1	16±4	9±1	8.42±0.08	9.7±0.2	8.6±0.2
Іг	20.77±0.04	1.2±0.05	6±2	9.7±0.2	10.6±0.2	9.7±0.1
Ід	20.04±0.05	1.6±0.5	10±3	9.3±0.3	10.7±0.2	9.5±0.1
Іа	23.11±0.05	0.073±0.04	~40	10.4±0.2	12.7±0.2	–
Іб	20.03±0.05	1.7±0.2	1.2±0.2	10.2±0.2	9.8±0.4	–
Ів	20.55±0.05	1.1±0.1	8±3	10.0±0.2	10.8±0.2	–
Іг	20.67±0.05	0.7±0.05	2.0±0.1	10.3±0.1	10.4±0.2	–

Виходячи зі значень κ_1 і κ_{-1} були розраховані величини pK_{D^+} , які з врахуванням похибок визначення мають оціночний характер (табл. 4). В більшості випадків спостерігається рівність величини pK_c з сумою pK_{D^+} і pK_a . Отже, наявність нітрогрупи в нафталіндіазоній-катіоні зумовлює помітне підвищення кислотності тільки у випадку катіону (Ів). Якщо ж нітрогрупа знаходиться в другому кільці або *орто*-положенні до діазонієвої групи, її вплив значно менший, тоді як кислотність 2-нітрофенілдіазоній-катіону (Іб) дещо нижча, ніж у 4-нітрокатіону (ІІІг). Дані табл. 4 свідчать, що

кислотність діазогідроксиду K_a і константа швидкості його основної дисоціації κ_{-1} для нітронафталіндіазонієвих діазосполук близькі до відповідних значень Z -діазогідроксидів бензольного ряду. Так, за даними роботи [6], для діазосполук (IIIб,г) значення показника кислотності 2-діазогідроксиду складають 7.7 і 8.6, а κ_{-1} 2 і 10 c^{-1} відповідно, тоді як значення показника кислотності Z -діазогідроксиду дорівнюють 6.2 і 7.2, а константи швидкості утворення діазоній-катиону $1.9 \cdot 10^{-2}$ і $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ відповідно. Дані табл. 4 підтверджують, що, незважаючи на значні помилки визначення констант K_D^+ і K_a , їх співвідношення такі ж, як і при перетвореннях діазосполук, які відбуваються лише за участю Z -форм.

В роботі [24] розглянуто кислотно-основні перетворення 4-(4-нітро-2-сульфофенілазо)-нафталіндіазонію у водному середовищі. При $\text{pH} < 9$ була визначена константа кислотності діазоній-катиону з розрахунку приєднання одного гідроксид-аніону, яка обчислювалась за зміною оптичної густини при довжині хвилі 490 нм. Визначення оптичної густини, за умови екстраполяції до нульового часу дало значення величини константи кислотності $\text{p}K_D^+ = 7.24 \pm 0.13$, яка відповідає утворенню Z -діазогідроксиду. Після завершення ізомеризації, яка проходить зі швидкістю $(3.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ встановлюється рівновага, що дає можливість обчислити величину константи кислотності з розрахунку приєднання одного гідроксид-аніону 6.23 ± 0.24 . Одержана величина, ймовірно, відповідає утворенню E -діазогідроксиду. Вимірювання стабільності діазосполуки в цих умовах доводить, що вона є стабільною протягом часу проведення досліджень.

Визначена величина константи кислотності 9.56 ± 0.30 , яку можна інтерпретувати як H -кислотність Z -діазогідроксиду. При цьому спостерігалось повільне перетворення в продукт, який не вступав в реакцію азосполучення.

В зв'язку з тим, що ізомер діазотат-аніону нафталінового ряду в роботі [25] не утворювався, вивчення розпочали з визначення сумарної константи кислотності, використовуючи спектральні характеристики діазоній-катиону і діазотат-аніону. При визначенні спектральних даних не пізніше, ніж через 5 с після введення солі діазонію в розчин, константа кислотності добре розраховувалась за умови приєднання не одного, як вказано в роботі [4], гідроксид-аніону, а двох, що має місце у випадку діазосполук бензольного ряду. Визначена таким чином величина є сумарною константою кислотності $\text{p}K_X$, значення якої дорівнювало 20.61 ± 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. Одержана таким чином величина $\text{p}K_X$ складає 9.48 ± 0.04 і є близькою до $\text{p}K_D^+ = 9.67 \pm 0.08$, яка наведена в роботі [4]. Отже, можна зробити попередній висновок про те, що в водно-лужному середовищі мають місце дві рівноваги, перша з яких між діазоній-катионом і діазотат-аніоном за участю двох гідроксид-аніонів встановлюється швидко, а друга – за участю одного гідроксид-аніона і встановлюється відносно повільно. Таким чином, спектральні дані і результати визначення кінетичних і термодинамічних параметрів перетворення солей нітронафталіндіазонію вказують на наявність у солей нітронафталіндіазотатів властивостей, характерних як для Z -, так і для E -діазотат-аніонів, що не дає можливості віднести їх до жодного з названих ізомерів. Це доводить, що в ряду нафталінових діазосполук Z, E -ізомеризація не спостерігається, тому перетворення солей нітронафталіндіазонію можна представити за допомогою схеми, яка допускає відсутність стереоізомеризації і враховує утворення структурного ізомеру діазогідроксиду – продукту, який може безпосередньо переходити в діазотат-аніон.

Отже, в ряду нафталінових діазосполук спостерігаються такі перетворення, які для сполук бензольного ряду не спостерігались. Тому подальше вивчення солей нафталіндіазоніїв є важливим для розвитку уявлень про хімію діазосполук.

РЕЗЮМЕ

Узагальнено основні літературні дані щодо кислотно-основних перетворень солей нафталіндіазонію у водно-лужному середовищі. Описано кислотно-основні перетворення, можливість утворення діазогідрату і діазосульфонатів.

РЕЗЮМЕ

Обобщены основные литературные данные о кислотно-основных превращениях солей нафталиндиазония в водно-щелочной среде. Описаны кислотно-основные превращения, возможность образования диазогидрата и диазосульфонатов.

SUMMARY

The review of basic literary data on acid-base transformations of naphthalenediazonium salts in water alkaline medium was presented. The acid-base transformations, possibility of diazohydrate and diazosulfonate obtaining were described.

ЛІТЕРАТУРА

1. Белицкая Ж.В., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А. Кислотно-основные свойства некоторых солей фенилдиазониев // Журн. орг. химии. - 1982. - Т.8. - Вып. 3. - С. 213-222.
2. Брюске Я.З. Кислотно-основные свойства ароматических диазосоединений и некоторые проблемы их строения: Авторефер. дис д-ра техн. наук: 05.17.05. - Л.: Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, 1986. - 40 с.
3. Zollinger H. // Chemia. - 1968. - Bd 22, N 1. - S. 9-20.
4. Willstaedt H., Scheiber G. Beitrage zur Kenntniss von orthotfecten. II Witteil: Beobachtungen in der Naphtslin-Reihe // Ber. - 1954. - B. 67, N 1.-5. - S. 466-474.
5. Воронцов Н.Н., Козлов В.В. К вопросу о получении 4-нитронафталина и об одном красителе из него // Журн. общ. химии. - 1969. - Т. 9, №7. - С. 587-589.
6. Трутнева Е.В., Авраменко Г.В. О синтезе и строении фармазонов нафталинового ряда // Журн. общ. химии. - 1977. - Т. 47, №8. - С.1817-1874.
7. Pat.80 45,026 Jpn. Kokai Kokkyo Koho. Laser recording paper, Hitachi, Ltd (Jpn).-29 Mar 1980, Appl/78/117,911, 27 sep 1978, (C1 G03C1/52). - 4 p.
8. Hodgson H., Ballei D. The isolation of the hitherto unknown anti-diazosulfonates in the Naphthalene series, with improved preparations of 2-and 4-nitro- and 4-chloro-1-naphthhylamine // J. Chem. Soc. - 1968. - P. 1183-1187.
9. Снегирева Л.В., Багал И.Л., Ельцов А.В. Кислотно-основные свойства солей нафталиндиазония // Журн. орг. химии. - 1981. - Т. 17. - Вып. 8. - С. 1689-1699.
10. Pat.2,815,894 Ger. Offen., Powder counting for television screens, Hitachi, ltd (jpn).-05 Nov 1978, Appl/77/41,465,13 Apr 1977, (C1 G03C1/54). - 47 p.
11. Хом'як Л.Б., Лучкевич Є.Р., Коваленко Т.П. Кислотність нафталиндіазонію щодо сульфат аніону // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" Серія: Хімія. Технологія речовин та їх застосування. - 2005. - Вип. 536. - С.67-71.
12. Hodgson H., Whitehurst J.S. Preparatin of 1:5- and 1:8-Naphtahylenediazonium and Related Compounds // J. Chem. Soc. - 1945. - P.-202-204.
13. Mechackova O., Sterba U. // Coll. Czech. Chem. Commun. - 1972. - Vol. 37. - N.10. - P.3467-3474.
14. Фирд-Давид Г.Э.З, Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. - 1957. - 360 с.
15. Лучкевич Е.Р., Милейко В.Е., Багал И.Л., Ельцов Л.В. // Журн. общ. химии. - 1996. - Т. 56. - Вып. 7. - С. 1574-1592.
16. Трутнева Е.В., Авраменко Г.В. О синтезе и строении фармазонов нафталинового ряда // Журн. общ. химии. - 1977. - Т. 47, №8. - С. 1817-1874.
17. Снегирева Л.В., Багал И.Л., Ельцов А.В. // Журн. орг. химии. - 1979. - Т. 15. - Вып. 7. - С. 2217-2218.
18. Кетлинский В.А., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А. Раздельное определение констант равновесия первой и второй стадий реакции катионов диазония с водной щелочью // Реакц. способн. орган. соед. - 1971. - Т. 8. - Вып. 2. - С. 463-474.
19. Saunders K.H., Allen R.L.M. Aromatic Diazo Compounds. - London: Edward Arnold, 1985 - P. 183-200.
20. Воронцов Н.Н., Козлов В.В. К вопросу о получении 4-нитронафталина и об одном красителе из него // Журн. общ. химии. - 1939. - Т. 9, №7. - С. 587-589.
21. Малеваный А.С., Багал И.Л., Ельцов А.В. Превращения солей 1-и 2-нафталиндиазония и их сульфонатазамещенных в водной среде // Журн. общ. химии. - 1995. - Т. 65. - Вып. 4. - С. 637-640.
22. Малеваный А.С., Багал И.Л., Быкова Л.М. // Журн. общ. химии. - 1992. - Т. 62. - Вып. 8. - С. 1615-1625.
23. Багал И.Л. Химия и технология органических красителей и промежуточных продуктов. Л.: Изд. ЛТИ, 1987. - С. 79-100.
24. Хом'як Л.Б., Лучкевич Е.Р. Константа кислотності для 4-(4-нітро-2-сульфобенілазо)-нафталиндіазонію-1 // Тези доп. XI наукової конференції "Львівські хімічні читання - 2007". - Львів, 2007. - С. 012.
25. Хом'як Л.Б., Лучкевич Є.Р. Перетворення 3-діазо-1,5-нафталиндисульфокислоти в водно-лужному середовищі // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. - 2007. - Вип. 11. - С.25-27.

Поступило до редакції 30.11.2007 р.