

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ленинджер А. Основи біохімії.-М.: Мир, 1985. - Т.1 - С.107-136.
  2. Ленинджер А. Біохімія.-М.: Мир, 1974. - С.99.
  3. Пасьнський А.Г. Біофізическа хімія.-М.: Висшя школа, 1968. - С.165.
  4. Weinberg N.L. and Weinberg H.R. // Chem. Rev., 68, 499 (1968).
  5. Mohiner D.M., Agams R.N., and Argersinger W.I. Jr., J.I.Am.Chem.Soc., 84, 3618 (1962).
  6. Аристов И.В., Бобрешова О.В., Елисеєв С.Я., Кулинцов П.И. Подвижности ионов глицина и аланина в солянокислых растворах при 25°C // Электрохимия. - 2000. - Т.36. - №3. - С.361-364.
  7. Аристов И.В., Бобрешова О.В., Стрельникова О.Ю. Ионизация глицина и L-аланина в смешаном водном растворе // Электрохимия. - 2002. - Т.38. - №5. - С.633-636.
  8. Органическая электрохимия. В двух книгах: Кн.1 (Под ред.М.Гейзера и Х.Лунда. - Пер.с англ.) Под ред В.А. Петросяна.-М.; Химия, 1988. - С.456.
  9. Западнюк В.И., Купраш Л.П., Заика М.У., Безверха И.С. Аминокислоты в медицине.-К.: Здоров'я, 1982. - С.96-100.
  10. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии.-М.: Химия, 1969. - Т.1. - С.493.
  11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. - М.: Высшая школа, 1965. - С.386.
  12. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных реакций. -М.: Мир, 1967. - С.278-285.
  13. Химия. Справочное руководство / (Перевод с немецкого под редакцией Ф.Г. Гаврюченкова и др.) / - Л.: Химия, 1975. - С.347.
  14. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ - Л.: Химия, 1976. - С.285.
  15. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.. Теория строения молекул. - Ростов-на Дону: Феникс, 1997. -С.311.
- Поступило до редакції 20.12.2006 р.*

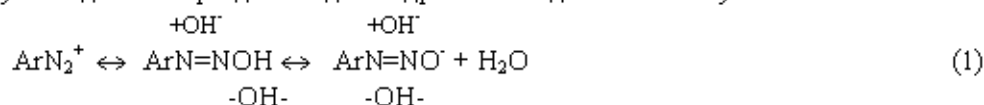
**М.Г Волосянко, Є.Р. Лучкевич**  
**Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,**  
**м. Івано-Франківськ**

УДК 547.556.7

## ВПЛИВ ГІДРОКСИЛЬНОЇ ГРУПИ В АНЕЛЬОВАНОМУ ЯДРІ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ СУЛЬФОНАФТАЛІНДІАЗОНІЇВ

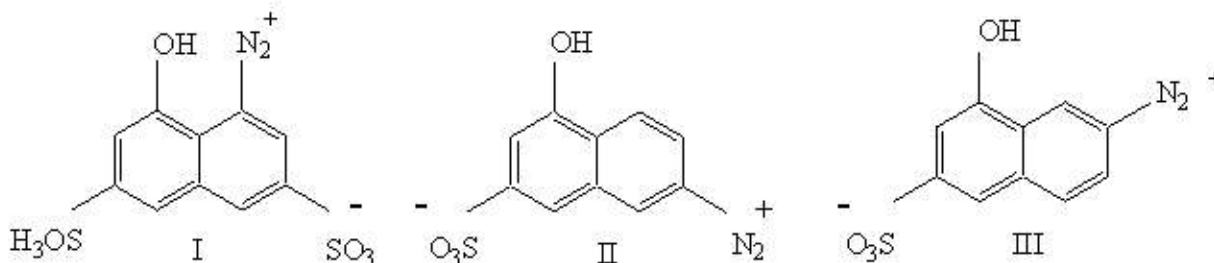
Основною характеристикою катіону арилідіазонію, як і будь-якого органічного катіону, є його кислотність.

Кислотно-основні властивості діазонієвих солей, як відомо, описуються з допомогою рівняння, яке передбачає утворення продукту послідовного приєднання двох гідроксиль – діазотат-аніону



Вплив різноманітних замісників на кислотно-основні перетворення в основному представлено похідними бензолдіазонієв. Серед похідних нафталіну зроблені окремі спроби вивчення перетворення сульфо- [1,2] та нітропохідних [3]. Вплив гідроксильної групи на властивості нафталіндіазонію взагалі не вивчався. Найчастіше як діазоскладові для синтезу азобарвників використовуються орто-гідроксидіазопохідні.

Об'єктом дослідження вибрано гідроксипохідні нафталіндіазонієв, які містили 6 гідрокси- та діазогрупи у різних ядрах нафталіну та знаходились у різних положеннях відносно один одного. Вихідними сполуками обрано аміни, які використовуються у синтезі барвників як азоскладові: 4-аміно-5-гідрокси-2,7-нафталіндисульфонова кислота, 6-аміно-4-гідрокси-2-нафталінсульфонова кислота та 7-аміно-4-гідрокси-2-нафталінсульфонова кислота, які попередньо продіазотували. В результаті отримали 5-гідрокси-2-діазо-2,7-сульфонатонафталін (I), 4-гідрокси-6-діазо-2-сульфо-натонафталін (II) і 4-гідрокси-7-діазо-2-сульфонатонафталін (III).



Попередньо знято електронні спектри (I), (II) та (III) у середовищі з різною кислотністю (табл. 1).

Таблиця 1

Довжина хвилі ( $\lambda$  макс, нм) і логарифми коефіцієнта молекулярної екстинкції ( $\lg \varepsilon$ ) у максимумах поглинання сульфопохідних діазонафтолів

Діазоній-катион	$(\lambda$ макс ( $\lg \varepsilon$ ))	
	$pH = 1.8$	$pH = 12.3$
I	427.5 (2.18)	522.8 (2.34)
II	433.6 (2.15)	508.3 (2.01)
III	436.4 (2.14)	543.6 (2.44)

Електронні спектри у слаболужному середовищі відрізняються від спектрів діазоформ у кислому і лужному середовищах. Максимальні константи швидкості розкладу продуктів (I), (II) і (III) при  $T = 15^\circ\text{C}$  становили  $2.68 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  ( $pH = 8.81$ ),  $4.07 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  ( $pH = 8.53$ ) і  $3.77 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  ( $pH = 8.25$ ) відповідно. Знайдене рівняння швидкості розкладу не залежить від концентрації діазоскладової і становить для продукту (II)  $k = -0.0633t + 4.2809$  і для продукту (III)  $k = -0.0393t + 3.8696$ . Це дало можливість стверджувати про незмінний механізм розкладу цих продуктів.

Інша картина спостерігається для продукту (I), як показано на рис. 1.

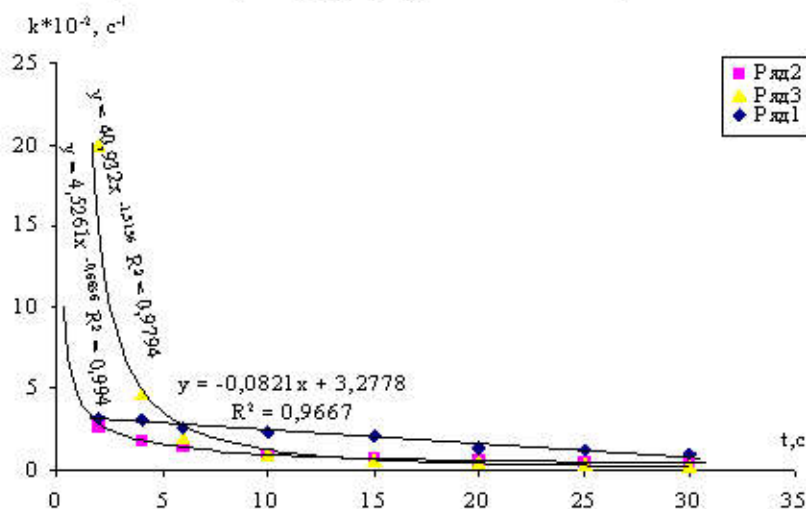


Рис.1. Залежність швидкості розкладу продукту (I) від часу при різній концентрації:

ряд 1–  $3.8 \cdot 10^{-5}$  моль/л, ряд 2–  $7.6 \cdot 10^{-5}$  моль/л, ряд 3–  $1.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л

З рис. 1 видно, що для розведених розчинів залежність константи швидкості розкладу від часу близька до лінійної. Збільшення концентрації приводить до суттєвого відхилення від лінійності, що може вказувати на зміну механізму розкладу. Згідно даних літератури [2] при розкладі 1-нафталіндіазонію при концентрації  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л має місце вступ гідроксильної групи в положення 2, а при концентрації  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л іде безпосереднє заміщення діазогрупи на гідроксильну.

Для підтвердження можливості конкурентного заміщення діазогрупи було синтезовано модельну сполуку на основі 4,5-дигідрокси-2,7-нафталіндисульфонової кислоти та продукту (I). Продукти розкладу ідентифіковані по відношенню до модельної сполуки з допомогою електронних спектрів і методів тонкошарової хроматографії (ТШХ). Методи ТШХ можемо застосувати для продукту розкладу з високою концентрацією діазосполуки, але для розведених розчинів цей метод неефективний. Порівнянням спектральних і хроматографічних даних модельної сполуки і продуктів розкладу (I) встановлено, що у концентрованих розчинах має місце приєднання гідроксильної групи в положення 2, а для розведених – безпосереднє заміщення діазогрупи на гідроксильну групу в положенні 1.

Оцінку константи кислотності проводили спектрофотометричним методом при  $T = 15^\circ\text{C}$ , виходячи із швидкості розкладу. Спектральний контроль за перетвореннями діазосполук, які відбуваються без виділення азоту, потрібно вести протягом того часу поки розкладом продукту можна знехтувати. Дані приведені у табл. 2.

Таблиця 2

Константи кислотності сульфопохідних діазонафтолів

I				II				III			
$pH$	$pK_{a1}$	$pH$	$pK_{a2}$	$pH$	$pK_{a1}$	$pH$	$pK_{a2}$	$pH$	$pK_{a1}$	$pH$	$pK_{a2}$
4.47		9.41		7.26		9.78		7.13		9.2	
5.76	6.02	10.95	11.77	7.58	8.65	9.87	11.08	7.28	8.31	9.45	10.56
5.91	5.95	11.46	11.80	7.91	8.62	10.28	10.94	7.53	8.14	9.99	10.43
6.21	5.94	11.52	11.65	8.46	8.69	10.51	10.89	7.71	8.05	10.36	10.55
6.45	5.93	11.58	11.81	8.51	8.61	10.73	10.89	7.86	8.15	10.62	10.75
6.72	5.85	11.68	11.62	8.73	8.7	10.86	10.91	8.07	8.17	10.82	10.68
6.93	5.92	11.84	11.51	8.83	8.73	11.18	10.99	8.35	8.27	11.19	10.87
7.04	5.84	11.92	11.68	8.98	8.69	11.35	10.99	8.37	8.26	11.58	10.89
7.12	5.75	11.93	11.39	9.14	8.8	11.75	11.19	8.84	8.29	11.72	10.82
7.2	5.99	12.03	11.36	9.26	8.71	11.94	11.01	8.98	8.14	11.94	10.87
7.33	5.81	12.1	11.28	9.37	8.69	12.18	11.11	9.09	8.09	12.05	10.82
8.25		12.16		9.78		12.3		9.2		12.32	
5.88± 0.10		11.55± 0.21		8.69±0.05		11.0±0.10		8.19±0.09		10.72±0.16	

Константа кислотності корелюється для приєднання послідовно двох гідроксиль. Величина першого  $pK_a$  інтерпретована як  $pK_a$  гідроксильної групи. З літературних джерел відомо, що  $pK_a(OH) = 8.7$  для 3-сульфо-1-нафтолу [4]. Близькі значення констант кислотності (II) і (III) порівняно із 3-сульфо-1-нафтолом вказує, що отримана величина  $pK$  характеризує константу кислотності гідроксильної групи.

При порівнянні  $pK_a$  по гідроксильній групі видно, що у випадку (III) показник дещо більший, ніж у (II). Такий результат слід очікувати, виходячи з того, що в (III) діазо- та гідроксильна групи спряжені. Високу кислотність гідроксильної групи у (I) можна пояснити знаходженням діазогрупи в пері-положенні.

Величину другої  $pK_a$  важко інтерпретувати виходячи з того, що це константа кислотності діазоній-катиону. Порівняння отриманих значень з величинами констант кислотності відповідних нітропхідних нафталіндіазонів ( $pK_a = 10.7$  для 1-діазо-8-нітронафталіну,  $pK_a = 10.4$  для 2-діазо-8-нітронафталіну [3]) вказує, що в даному випадку у слаболужному середовищі для продуктів (I) і (III), ймовірно, має місце утворення кетокінонімінних похідних, які надалі реагують з гідроксид-аніоном з утворенням продуктів С-приєднання. Для продукту (II), для якого утворення кетокінонімінного похідного неможливе, ймовірно, має місце безпосереднє утворення продуктів С-приєднання.

### Експериментальна частина

Вихідні 4-аміно-5-гідрокси-2,7-нафталіндисульфонова кислота, 6-аміно-4-гідрокси-2-нафта-лінсульфонова кислота та 7-аміно-4-гідрокси-2-нафталінсульфонова кислота для очистки піддавали багаторазовій перекристалізації із слаболужного розчину у присутності активованого вугілля. Діазотування даних сполук здійснювали за стандартною методикою [5]. Виділені діазосульфокислоти відфільтровували, промивали етанолом і діетиловим етером та висушували.

Константи швидкості розкладу визначали за методикою запропонованою Г. Цоллінгером [6]. Згідно методики кінетику розкладу досліджували за зміною концентрації йонів діазонію у розчині з певним  $pH$  середовища. Через певні проміжки часу відбирали аліквоти і додавали їх до розчину резорцину. Концентрацію у визначеному інтервалі вимірювали за довжини хвилі  $\lambda = 490$  нм).

Для вивчення продуктів розкладу синтезовано модельну сполуку сполученням продукту (I) з 4,5-дигідрокси-2,7-нафталіндисульфоною кислотою за стандартною методикою азосполучення. Ідентифікацію продуктів розкладу проводили з допомогою тонкошарової хроматографії та електронної спектроскопії.

Константи кислотності визначали спектрофотометричним методом.

Для досліджень використовували 0.1 н буферні розчини на основі одно- і двох заміщених фосфатів натрію, тетраборату натрію, соляної кислоти і гідроксиду натрію. Йонну силу, яка становила 0.25 досягали введенням хлориду кальцію.

Визначення  $pH$  середовища проводили з допомогою потенціометра рН-150. Електронні спектри знімали на приладі PERKIN-ELMER 813 VIS-SCAN. Для спектрофотометричних досліджень використовували колориметр КФК-2-УХЛ.

## РЕЗЮМЕ

З допомогою спектральних і кінетичних методів вивчено вплив гідроксильної групи в анелюваному ядрі на кислотно-основні властивості сульфонафталиндіазоніїв. Встановлено, що діазогрупа в анелюваному ядрі впливає на кислотність гідроксильної групи найбільше, якщо вона знаходиться в пері-положенні. Показано, що гідроксильна група вступає у різні положення залежно від концентрації розчину 1-діазонафталіну.

## РЕЗЮМЕ

С помощью спектральных и кинетических методов изучено влияние гидроксильной группы в анелированном ядре на кислотно-основные свойства сульфонафталиндиазониев. Установлено, что диазогруппа в анелированном ядре влияет на кислотность гидроксильной группы наиболее, если она размещена в периположении. Показано, что гидроксильная группа вступает в разные положения зависимо от концентрации раствора 1-диазонафталина.

## SUMMARY

It is studied with the help of spectral and kinetic methods the influence of hydroxyl group in another core onto acid-base characteristics of green sulfonicnaphthalenediazonia. It is established that the diazo-group in another core effects on acidity of hydroxyl group mostly if it is positioned in peri-position. It is demonstrated that at different solution concentrations of diazonaphthalene hydroxyl group comes into different positions.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Малеваный А.С., Багал И.Л., Бькова Л.М., Ельцов А.В. Механизм превращения 4-сульфонато-1-нафталиндиазония//Журн. общ. химии. - 1981. - Т.17. - Вып.8. - С.1689-1699.
2. 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.
3. Багал И.Л., Лучкевич Е.Р., Ельцов А.В. Превращения, кислотно-основные свойства и реакционная способность солей нитронафталиндиазония//Журн. общ. химии. - 1996. - Т.66. - Вып.1. - С.122-136.
4. I.T. van Lemert. The ionization constants of Phenolic Groups in Hydroxynaphthalenesulphonic acids // Australian Journal of Chemistry/ - 1969. - Vol.22. - №9. - p.1883-1890.
5. Фирц-Давид Г.Э., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. -Издательство, 1957 -360 с.
6. Цоллингер Г. Химия азокрасителей. Пер. с нем. - Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. -363 с

*Поступило до редакції 28.11.2006 р.*

*І.Д. Лучейко*

*Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*

УДК 66.023

## **РОЗРАХУНОК СТАТИЧНИХ ПАРАМЕТРИЧНИХ ЧУТЛИВОСТЕЙ СИСТЕМИ «ПРОТОЧНИЙ РЕАКТОР ІДЕАЛЬНОГО ЗМІШУВАННЯ + РЕАКЦІЯ $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ » ЯК ПЕРЕТВОРЮВАЧА СИГНАЛУ КОНЦЕНТРАЦІЇ**

Дана робота є продовженням досліджень [1-7], в яких вивчено нестационарні режими роботи ідеальних проточних реакторів витиснення (PIB) та змішування (PIЗ), трактованих як перетворювачів усякого вхідного сигналу концентрації. Зрозуміло, що властивості довільної системи в динамічних умовах визначуватимуться – у більшій чи меншій мірі – її статичними характеристиками. Зокрема, при гармонічному коливанні концентрації реагенту на вході величини статичних чутливостей суттєво впливають на функціонування розглядуваної системи «PIЗ + реакція» лише при низьких частотах («м'яких» збуреннях), що цілком логічно і повністю обґрунтовано в [3-7].

Проте всі теоретично можливі параметричні чутливості такого перетворювача обчислені не були, за винятком [4] однієї [див. формулу (4) нижче].

Мета роботи – аналітичний розрахунок величин параметричних чутливостей PIЗ неперервної дії у стаціонарному режимі при протіканні, як модельної, простої оборотної реакції  $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$  з довільними стехіометрією та формальною кінетикою.