

5-Метил-5-трет-бутилперокси-1,8-нонадієн-3,6-діїн(II) отримували під час додавання при 18–20 °С до суміші 3,65 г (0,025 моль) 5-метил-1,8-нонадієн-3,6-діїн-5-ола та 2,75 г (0,0275 моль) 91 %-го трет.-бутилгідропероксиду 3,75 г (0,032 моль) 85 %-ї фосфатної кислоти. Реакційну суміш перемішували 2 год, органічний шар промивали водою, 10 та 30 %-м розчином гідроксиду натрію та сушили безводним сульфатом магнію. Після очищення хроматографічним методом на оксиді алюмінію (елюент – гексан) отримували 4,4 г пероксиду.

5-Метил-5-трет-амілперокси-1,8-нонадієн-3,6-діїн(III) отримували та очищали аналогічно пероксиду II у разі додавання до суміші 3,65 г (0,025 моль) 5-метил-1,8-нонадієн-3,6-діїн-5-ола та 2,8 г (0,0275 моль) 91 %-го трет-амілгідропероксиду 3,75 г (0,032 моль) 85 %-ї фосфатної кислоти. Після очищення хроматографічним методом отримували 5,1 г пероксиду.

Висновки. Синтезовано та підтверджено будову пероксидних мономерів, які мають у структурі два активні енінові угруповання та пероксидну групу різної природи. Показано, що вони можуть бути використані для отримання полімерів з покращаними експлуатаційними характеристиками.

1. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. *Heterofunctional Polyperoxides. Theoretical Basis of Their Synthesis and Application in Compounds.* – Lviv, 1994. 2. Виленская М.Р., Карамов Д.С., Сорокин Е.И., Петровская Г.А., Пучин В.А. *Получение диметилвинилэтинилметилтрет.-бутилперекиси // Хим. промышленность.* – 1979. – № 7. – С. 15–17. 3. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. *Аналитическая химия органических пероксидных соединений.* – М.: Химия, 1978. – 308 с.

УДК 547.556.7+536.77

Л. Хом'як, Є.Р. Лучкевич, Т.П. Коваленко*

Прикарпатський національний університет імені В. Стефаніка,
*Національний університет "Львівська політехніка"

КИСЛОТНІСТЬ НАФТАЛІНДІАЗОНІЇВ ЩОДО СУЛЬФІТ-АНІОНА

© Хом'як Л., Лучкевич Є.Р., Коваленко Т.П., 2005

З використанням кінетичних та спектрофотометричних методів визначено кислотність нітронафталіндіазоніїв щодо сульфїт-аніона. Показано, що вони такі ж м'які, як і бензолдіазонії. Встановлено закономірності зміни константи кислотності залежно від розміщення діазо- та нітрогруп.

At use kinetic and spectrophotometric methods of the analysis the acidity nitro-naphthalenediazonium in comparison to sulphite anion is determined. It is shown, that they such mild acids as well as benzenediazonium. Regularity of change of a constant of an acidity in dependence on a position diazo- and nitrogroups are gained.

Постановка проблеми. Перші роботи із вивчення солей нітронафталіндіазонію з'явилися приблизно у той самий час, що і по бензолдіазонієвих солях. Серед нітронафталіндіазонієвих похідних розглядаються різні нітропохідні, оскільки вони мають порівняно високу термостійкість [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Вивчення перетворень солей нафталіндіазоніїв у водно-лужному середовищі вперше здійснено Бамбергером. Він вважав, що у випадку нітронафталіндіазоніїв, як і в бензолному ряді, при взаємодії з лугом отримують дві ізомерні солі діазотату, з яких препаративно виділена одна.

У роботі [2] було показано, що в дуже розбавлених розчинах ($1 \cdot 10^{-5}$ М) при дії сульфїту натрію на сіль нафталіндіазонію отримується Z-нафталіндіазосульфонат, який розкладається без утворення азобарвника.

Мета роботи. Зроблено спробу за допомогою кінетичних та спектрофотометричних методів визначити константи кислотності нафталіндіазоніїв щодо сульфїт-аніона, встановити закономірності зміни константи кислотності залежно від розміщення діазо- та нітрогруп.

Висновки. Об'єктом дослідження були: 1-нафталіндіазоній, який надалі позначатиметься (I-A), 2-нітро-1-нафталіндіазоній (I-B), 4-нітро-1-нафталіндіазоній(I-B), 5-нітро-1-нафталіндіазоній(I-Г), 8-нітро-1-нафталіндіазоній (I-Д), 2-нафталіндіазоній(II-A), 1-нітро-2-нафталіндіазоній(II-B), 6-нітро-2-нафталіндіазоній (II-B), 8-нітро-2-нафталіндіазоній(II-Г).

Отримання і виділення стійких комплексів солей діазонію проводили за звичайною методикою. До 0,1 моль дрібнодисперсного аміна добавляли 0,25–0,35 моль хлоридної кислоти (d 1,19) і різну кількість води. Реакцію діазотування проводили при 0 °С приливали 0,11–0,12 моль 40–45 % водного розчину нітриту натрію. Реакційну масу піддавали очисній фільтрації з активованим вугіллям і додавали до насиченого розчину тетрафторборату натрію за 5 °С. Отриманий осад відфільтровували, промивали етанолом і диетиловим естером. Діазотування I-B проводили з додаванням KBr [3].

II-B і I-B діазотували за 0 °С у розчині льодяної оцтової кислоти додаванням нітриту натрію, який розчиняли в сульфатній кислоті (d 1,84) [4]. Сульфат нафталіндіазонію відфільтровували, промивали оцтовою кислотою і ефіром. Сульфати переводили у стійкіші фторборати додаванням до насиченого розчину тетрафторборату натрію.

Спектрофотометричне вимірювання проводили при двадцятикратному надлишку сульфїту натрію з екстраполяцією, отриманих даних оптичної густини, до початкового моменту часу змішування. Попередньо визначали оптичну густину розчину діазосолі і сульфїту в кислому середовищі D_k , де утворення діазосульфонату не має місця, і в слабко лужному середовищі D_s , де діазосполука існує виключно у вигляді діазосульфонату. У розчин, який містив постійний надлишок сульфїту, вводили розчин діазосолі і реєстрували значення оптичної густини розчину D з наступною екстраполяцією до початкового моменту часу змішування. Вимірювання рН середовища проводили безпосередньо в кюветі. Розрахунки проводили згідно з формулою:

$$K_{R^+}(SO_3^{2-}) = \frac{1}{[SO_3^{2-}]} \cdot \frac{D - D_k}{D_s - D_k}, \quad (1)$$

де $[SO_3^{2-}]$ – діюча концентрація сульфїт-аніона, яка розраховується з врахуванням рН середовища за рівнянням:

$$[SO_3^{2-}] = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [S]}{k_1 \cdot k_2 + [H^+]^2 + k_1 \cdot [H^+]}. \quad (2)$$

Тут $[S]$ – вихідна концентрація сульфїт-аніона; k_1 і k_2 – константи дисоціації сірчистої кислоти, за 20 °С $1,55 \cdot 10^{-2}$ і $7,42 \cdot 10^{-8}$ [3], відповідно.

Кінетичні визначення константи кислотності нафталіндіазоніїв щодо сульфїт-аніона проводили з врахуванням зміни константи швидкості утворення азобарвника з активним 1,8-дигідрокси-3,6-дисульфонафталіном. Слід враховувати також те, що через високе значення константи рівноваги діазоній-катиона щодо сульфїт-аніона швидкість азосполучення при його великому надлишку менше швидкості розкладу. Тому використовувались еквімолярні співвідношення солі діазонію і сульфїту натрію[4].

Для кінетичного визначення константи кислотності нафталіндіазоніїв щодо сульфїт-аніона використовують таке рівняння:

$$K'_{R^+}(SO_3^{2-}) = \frac{k_{cn}/k'_{cn} (k_{cn}/k'_{cn} - 1)}{[SO_3^{2-}]}, \quad (3)$$

де k'_{cn} – ефективна константа швидкості азосполучення за певної концентрації реагентів; k_{cn} – істинна константа швидкості азосполучення. Отримане за формулою значення $K'_{R^+}(SO_3^{2-})$ для якого-небудь визначеного значення рН середовища перераховувалось в істинне значення $K_{R^+}(SO_3^{2-})$ з врахуванням другої константи іонізації сульфатної кислоти.

Результати досліджень та їх обговорення. У роботі [5] був запропонований варіант кількісної оцінки жорсткості і м'якості кислот та основ. Для цього було використано формулу:

$$\lg K_{R^+}(X) = pK_a - pK_{R^+} + \frac{2}{2.303RT/F}(\chi_{OH} - \chi_X)(\chi_R - \chi_H), \quad (4)$$

де $K_{R^+}(X)$ – константа рівноваги кислоти R^+ щодо основи: x , K_a – константа іонізації ХН; K_{R^+} – льюїсівська кислотність кислоти R^+ ; χ – групова електровідємність радикалів ОН, x і Н; χ_{OH} 3,41, χ_H 2,10 [5].

Згідно з формулою (3) чим більше відрізняються значення χ_H від величини χ_{OH} , тим більше відрізняються χ_R від χ_H і тим м'якша кислота. Відповідність бензолдіазоній-катиона значення χ_R дорівнює 2,71. Це дало можливість визначити його як дуже м'яку кислоту. Діазоній-катион має малу кислотність щодо жорстких гідроксид-аніона або води і високу кислотність щодо м'якого сульфат-аніона.

Окрім названої формули (4), доцільно використовувати таку формулу :

$$\frac{2.303 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \lg K_R(X) = E_{RR}^\circ - E_{XX} + (\chi_X - \chi_R)^2, \quad (5)$$

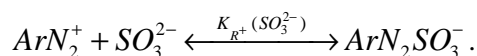
де E_{RR}° і E_{XX}° – потенціали кислотно-відновної димеризації. χ_X і χ_R – величини групових електронегативностей, які характеризують стабільність молекулярних отбіталей радикалів, які відповідають розглянутим реагентам. Часто потенціали E_{RR}° за значенням бувають близькі полярографічним потенціалам у полярній апротонній сфері(табл. 1).

Таблиця 1

Потенціали полярографічного відновлення нітропохідних діазосполук у ацетонітрилі

Діазосполука	І А	І Б	І В	І Г	І Д	ІІ А	ІІ Б	ІІ В	ІІ Г
Е, мв. відн. к.е.	215	350	425	340	360	190	390	400	410

Вказані формули, окрім того, що дозволяють оцінити жорсткість і м'якість реагенту, але й встановлюють зв'язок між кислотністю (основністю) щодо різних основ (кислот). Отже, можна оцінити значення K_{R^+} . Для даної цілі була визначена кислотність діазонієвого катиона щодо м'якої основи – сульфат – аніона.



З даних за різних початкових концентрацій реагентів були отримані значення констант рівноваги серії нафталіндіазонієвих катіонів щодо сульфат-аніона (табл. 2). Проте не для всіх досліджуваних об'єктів кінетичний метод виявився придатним. У випадку І–Г і І–Д кінетичні криві утворення азобарвника мають чітко виражений “надлом” з різким уповільненням реакції у другій її фазі, причому вихід кінцевого продукту не зменшується. Для названих нафталіндіазоніїв був використаний спектрофотометричний метод. Для порівняння спектрофотометрично визначена величина для І–Б становить $6,66 \pm 0,05$, що близьке до величин, визначених кінетичним методом.

З результатів, наведених в табл. 2, бачимо, що константи рівноваги нафталіндіазоніїв і їх нітрозаміщених значно вище, ніж такі самі константи щодо гідроксид-аніона, що говорить про м'якість цих катіонів. З використанням формули (4) і експериментальних значень pK_{R^+} і $\lg K_{R^+}(SO_3^{2-})$ були отримані значення електронегативності відповідних катіонів, які коливались в інтервалі 2,71. Отже, нафталіндіазонії такі самі м'які кислоти, як бензолдіазонії.

Дані кінетичного визначення констант кислотності нафталіндіазоніїв щодо сульфїт-аніона (азосполучення з 1,8-дигідрокси-3,6-дисульфонафталіном за 20 °С, іонна сила 0,25)

I-A pH 8,69					
$C_{Na_2SO_3} \cdot 10^5$	0	2,06	4,12	6,18	8,24
k'_{cn}	0,224	0,207	0,176	0,161	0,148
I-B pH 6,77					
$C_{Na_2SO_3} \cdot 10^5$	0	1,39	2,78	4,17	5,56
k'_{cn}	17,7	3,76	2,68	2,36	1,17
I-B pH 4,51					
$C_{Na_2SO_3} \cdot 10^5$	0	2,01	4,02	6,03	8,04
k'_{cn}	39,7	9,89	5,73	5,35	4,13
II-A pH 8,59					
$C_{Na_2SO_3} \cdot 10^5$	0	2,0	4,0	6,0	8,0
k'_{cn}	0,511	0,464	0,426	0,377	0,341
II-B pH 4,58					
$C_{Na_2SO_3} \cdot 10^5$	0	2,33	3,50	4,66	6,99
k'_{cn}	1,07	0,648	0,604	0,540	0,425
II-B pH 4,33					
$C_{Na_2SO_3} \cdot 10^5$	0	2,29	4,58	6,87	9,16
k'_{cn}	1,13	0,913	0,896	0,827	0,800
II-Г pH 4,84					
$C_{Na_2SO_3} \cdot 10^5$	0	2,19	4,38	6,57	8,76
k'_{cn}	0,241	0,195	0,176	0,151	0,128

Примітка: $C_{Na_2SO_3}$ моль·л⁻¹, k'_{cn} л·моль⁻¹·с⁻¹.

При використанні формули (5) також були отримані результати для pK_{R^+} і $\lg K_{R^+}(SO_3^{2-})$. Значення димеризаційних потенціалів окислення води і сульфїт-аніона прийнято як 1,706 і 0,255 відн. в.е. Отримане значення pK_{R^+} для I-B 10,7 вказує на те, що нітрогрупа в положенні 2 впливає значно менше на константу кислотності, ніж нітрогрупа в положенні 4. Значення pK_{R^+} для незаміщених нафталіндіазоніїв дещо менше, ніж для бензолдіазонієвого катіона. Мала різниця між експериментальними і розрахованих даними pK_{R^+} для I-B дає можливість вважати цю величину правильною.

З отриманих даних видно, що різниця між експериментальними і розрахованих даними невелика. У випадку I-B константа рівноваги щодо сульфїт-аніона повинна дорівнювати 7,9, а становить $10,57 \pm 0,06$, тобто набагато менша від експериментально знайденої величини. 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 із зіставними швидкостями.

**Експериментальні і розраховані параметри нафталіндіазоніїв
і їх нітрозаміщених з гідроксид- і сульфат-аніонами**

Діазоній-катион	Експеримент		Розрахунки	
	pK_{R^+}	$\lg K_{R^+}(SO_3^{2-})$	pK_{R^+}	$\lg K_{R^+}(SO_3^{2-})$
I-A		3,9±0,10	13,2	4,1
I-B		6,64±0,03	10,7	6,62
I-B	9,4±0,1*	10,57±0,06	9,4	7,92
I-Г	10,8±0,1*	6,58±0,04**	10,9	6,44
I-Д	10,2±0,1*	6,87±0,03**	10,6	6,72
II-A		3,8±0,1	13,5	3,87
II-B	10,1±0,1*	7,10±0,05	10,0	7,31
II-B	10,8±0,1*	6,6±0,1		6,52
II-Г	10,7±0,1*	6,5±0,1		6,62

Примітки: використане значення електронегативності діазоній-катиона 2,71, сульфат-аніона 2,93. Як редокс – потенціали використовувались дані полярографії (табл. 1).

*Дані взято з [6].

** Спектральні визначення.

Отже, за допомогою кінетичних та спектрофотометричних методів тут визначено кислотність нітронафталіндіазоніїв щодо сульфат аніона; показано, що нітронафталіндіазонії такі ж м'які, як і бензолдіазонії, та встановлено закономірності зміни константи кислотності залежно від розміщення діазо- та нітрогруп .

1. Милейко В.Е., Багал И.Л., Ельцов А.В. Кислотно-основные свойства катиона фенилазобензолдиазония // Журн. орг. хими. – 1983. – Т. 19, № 2. – С. 366–378. 2. Багал И.Л., Снегирева Л.В. Ельцов А.В. Кислотно-основные свойства солей нафталиндиазония // Журн. орг. хими. – 1981. – Т. 17, № 8. – С. 1689–1699. 3. Ворошицов Н.Н. Козлов В.В. К вопросу о получении 4-нитронафталина и об красителе из него // Журн. орг. хими. – 1989. – Т. 9, № 7. – С. 587–589. 4. Милейко В.Е. Строение и кислотно-основные превращения солей фенилазобензолдиазония: Дис. ...канд. хим.наук: 05.17.05. – Л., 1983. – 156 с. – Машинопись. 5. Багал И.Л., Ельцов А.В., Степанов Н.Д. Термодинамический подход к реакциям органических катионов // Журн. орг. хими. – 1987. – Т. 13, № 1. – С. 22–28.– Машинопись. 6. Лучкевич Е.Р. Влияние нитрогруппы на свойства солей диазония: Дис. ...канд. хим.наук. 05.17.05. – Л., 1986. – 216 с.