

---

## Органічна хімія

---

*Евген Лучкевич, Олена Мартин*

### ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РОЗКЛАДУ 4-НІТРО-2-СУЛЬФОНАТОБЕНЗОЛДІАЗОНІЮ

#### Вступ

Соли діазонію широко використовуються для виробництва азобарвників, які складають велику частку вітчизняного випуску фарбуючих речовин. Але, незважаючи на багаторічний досвід використання солей діазонію, деякі питання хімії діазосполук погребують додаткового дослідження. Складність вивчення солей діазонію зумовлена тим, що у слабколужному середовищі діазосполуки нестійкі і розкладаються під дією світла і домішок. Питання про стійкість розчинів солей діазонію має велике практичне значення, оскільки вихід барвника залежить, в першу чергу, від співвідношення між швидкостями процесу розкладу діазосполуки і реакції азосполучення [1, с. 5].

Під розкладом діазосполук розуміють всі необоротні процеси, завдяки яким іони діазонію втрачають здатність вступати у реакції заміщення і, перш за все, в реакцію азосполучення. Деякі з цих необоротних процесів використовуються у препаративних цілях, наприклад, для перетворення діазосполук у феноли (кип'ятіння кислого розчину діазосполуки) тощо [2, с. 132].

Різні реакції розкладу діазосполук, за їх механізмами, належать до різних типів. Цим, імовірно, і пояснюється, не дивлячись на велику кількість робіт з цієї теми, недостатність інформації про дані перетворення. Крім того, складність вивчення кінетики розкладу діазосполук обумовлена тим, що одночасно протікає кілька реакцій і важко вивчити кожен процес окремо [3, с. 25].

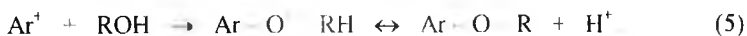
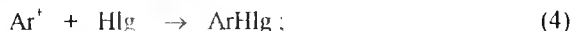
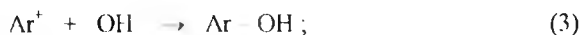
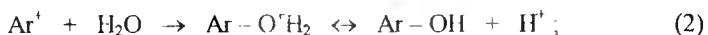
Реакції розкладу поділяються на три групи :

І Тип перший – гетеролітичні реакції. Значна частина реакцій, які відбуваються при розкладі діазосполук у кислих водних розчинах, належить за своїм характером до нуклеофільного типу заміщення в ароматичне ядро. Катіон діазонію або безпосередньо утворений з нього арилкарбонієвий катіон реагує як електрофільна складова з нуклеофіль-

ною частинкою, яка може бути або аніоном, або молекулою, що містить неподілену пару електронів.

Процес нуклеофільного заміщення може протікати за двома різними механізмами  $S_N1$  і  $S_N2$  [ 2, с. 132 ].

Мономолекулярний тип перетворень  $S_N1$  має місце при заміщенні  $N\equiv N$  групи в результаті атаки нуклеофільними реагентами. Спочатку відбувається повільна, лімітуюча швидкість усього процесу, гетеролітична дисоціація зв'язку  $C-X$ . При цьому виникає іон карбонію і частинка з групою  $X$ . Друга стадія реакції протікає швидше першої і полягає у взаємодії іону карбонію з нуклеофільним реагентом. Тому швидкість усієї реакції в цілому не залежить від концентрації нуклеофільного реагенту. Вона протікає за рівнянням першого порядку і її швидкість пропорційна концентрації вихідної речовини. Серед реакцій розкладу діазосполук цей тип перетворень найважливіший [ 4, с. 78 ]. Механізм його виражається рівняннями (1) – (5) [ 5, с. 297 ] :



2. Тип другий – гомолітичні реакції, тобто процеси, при яких в якості проміжних продуктів утворюються вільні радикали.

3. Тип третій – каталітичні реакції. До числа цих реакцій, перш за все належать усі процеси, які каталізуються металами чи солями металів [ 6, с. 39 ].

Відомо, що в слабколужному середовищі діазосполуки мають найменшу стійкість. Це пов'язується з підвищенням концентрації їх малостабільної форми – діазогідрату. Проте механізм розкладу є достатньо складним і далеко не повністю вивченим. У залежності від будови діазосполуки, її концентрації, а також тих чи інших домішок кінцеві продукти розкладу можуть бути різними. Продукти розкладу *p*-хлорбензолдіазонію вивчав Г. Целлінгер. Він виділив близько двадцяти продуктів та ідентифікував їх [ 5, с. 297 ].

Вплив водневого показника на розщеплення іонів діазонію у діапазоні рН від 1 до 7 вивчав Ішіно [ 5, с. 297 ]. У більш кислій області було

виявлено незалежність кінетики розкладу для одинадцяти однозаміщених іонів бензолдіазонію. Це відповідає гетеролітичному розкладу за механізмом  $S_N1$ , включаючи лімітуючу стадію утворення арил-каг'їонів. В умовах вищих водневих показників ( $pH > 4$ ) швидкість зростала із зростанням водневого показника. У більшості випадків порядок реакції відносно концентрації гідроксил-іонів був менший за одиницю. Так, для іонів *p*-хлорбензолдіазонію відношення  $d(\log k)/d(pH) = 0,38$  для інтервалу  $pH$  між 4,0 і 6,2 при температурі 50,4°C. Це вказує на комплексний механізм розкладу, тобто одночасно відбувається кілька різних за своїм механізмом реакцій [ 5, с. 297 ].

### Методика експерименту

Метою даного дослідження було вивчення кінетики розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію у водно-лужному середовищі.

Методика кінетичних досліджень процесів розкладу діазосполук була розроблена Хоссером і Мюллером. Швидкість процесу розкладу вони вивчали, слідкуючи за кількістю азоту, що утворюється в результаті перетворення солей діазонію. Проте такий метод має обмежене використання і застосований лише до таких процесів розкладу діазосполук, при яких азот, що входив у склад діазогрупи, певністю виділяється у вигляді молекулярного азоту. Ця методика була використана у багатьох роботах, присвячених вивченню кінетики розкладу діазосполук [ 4, с. 78].

Ейлер проводив свої кінетичні вимірювання шляхом визначення мінеральної кислоти, концентрація якої звичайно зростає в процесі розкладу. Як показали Ганч і Кейн, цей спосіб є недостатньо точним [ 2, с. 132 ].

Визначення константи швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію проводили шляхом визначення зміни концентрації діазосполуки з часом за методикою, запропонованою Г. Цоллінгером [ 5, с. 297 ]. Для цього готували розчин діазосполуки з певним значенням  $pH$  середовища, відбирали проби розчину через певні проміжки часу і додавали їх до розчину активної азоскладової 2-нафтол-3,6-дисульфатокислоти. Азоскладова вступає з катіонами діазонію у реакцію азосполучення, в результаті якої утворюється азобарвник. З часом концентрація діазоній-катіонів у досліджуваному розчині зменшується внаслідок їх розкладу з утворенням продуктів, які не вступають у реакцію азосполучення, і, при змішуванні проби розчину діазосполуки з азоскладовою, утворюється все менша кількість барвника. Концентрацію

утвореного азобарвника визначають колориметрично [7, с. 31], бо зменшення оптичної густини розчину барвника пропорційне зменшенню концентрації катіонів діазонію у вихідному досліджуваному розчині

Концентрації розчинів 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію і 2-нафтол-3,6-дисульфатокислоти вибирали такими, щоб концентрація азоскладової була більша у 40 разів від другої складової. Такий вибір концентрацій і використання буферних розчинів забезпечує незалежність швидкості реакції розкладу від концентрації 2-нафтол-3,6-дисульфатокислоти та іонів гідрогену, тобто перший порядок реакції по діазосполуці (6) [2, с. 132 ] :

$$V_p = k_p [ArN_2^+], \quad (6)$$

де  $V_p$  – швидкість реакції розкладу солі діазонію;

$k_p$  – константа швидкості розкладу;

$[ArN_2^+]$  – концентрація катіонів діазонію, що розкладаються

Вимірювання проводили на лабораторному колориметрі КФК-2-УХЛ 4.2 при температурі 10°C, довжині хвилі  $\lambda = 540$  нм (максимум поглинання азобарвника спостерігається при  $\lambda = 527$  нм) та довжині шляху світлового променя через досліджуване середовище  $l = 35$  мм. Було проведено 25 серій дослідів при різних значеннях рН середовища

Константу швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію розраховували за рівнянням (7) :

$$k_p = \frac{\ln(D_0 / D_t)}{\tau}, \quad (7)$$

де  $k_p$  – константа розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію,

$D_0$  – оптична густина розчину барвника, отриманого у початковий момент часу,

$D_t$  – оптична густина розчину барвника, отриманого через проміжок часу  $\tau$ ,

### Результати експерименту

Вимірювання показали, що залежність оптичної густини  $D$  від часу  $\tau$ , що пройшов з моменту внесення діазоскладової у середовище з певним рН, є нелінійною (рис. 1). Лінеаризацію нелінійної залежності (накладання

функціональної сітки, що випрямляє графік функції) проводили кількома шляхами [ 8. с. 57 ].

1. Заміна координат на нові  $U = x$  і  $V = \lg y$ . Для отримання рівняння випрямленої функції  $y = a \cdot \exp(kx)$  розв'язували систему рівнянь з двома невідомими (8) і (9):

$$\sum_{i=1}^n \lg y_i = k \cdot 0,4343 \sum_{i=1}^n x_i + N \lg a; \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i \lg y_i = k \cdot 0,4343 \sum_{i=1}^n x_i^2 + \lg a \sum_{i=1}^n x_i \quad (9)$$

Після розв'язку системи рівнянь отримали рівняння (10):

$$y = 0,3532467 \exp(-8,0764708 \cdot 10^{-4} x) \quad (10)$$

Геометричний образ цієї моделі представлений на рис. 2.

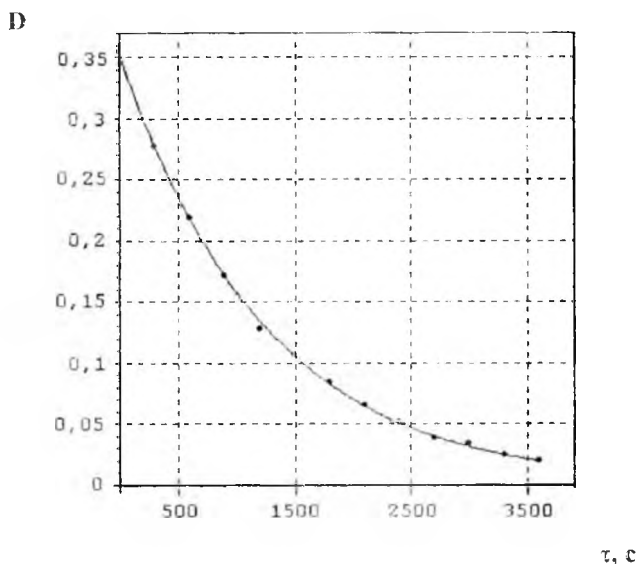


Рис. 1. Залежність оптичної густини D від часу τ для  $n=4,48$

2. Заміна координат на нові  $U = 1/x$  і  $V = y$ . Для отримання рівняння випрямленої функції  $y = b + k/x$  розв'язували систему рівнянь з двома невідомими (11) і (12):

$$\sum_{i=1}^n y_i = k \sum_{i=1}^n 1/x_i + Nb \quad (11)$$

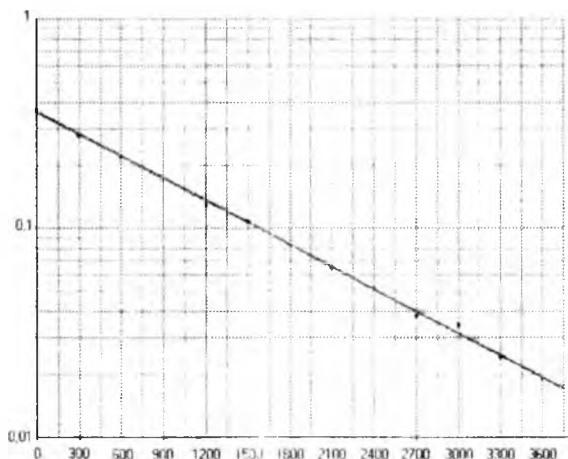
$$\sum_{i=1}^n y_i/x_i = k \sum_{i=1}^n 1/x_i^2 + b \sum_{i=1}^n 1/x_i \quad (12)$$

Після розв'язку системи рівнянь стримали рівняння (13)

$$y = 88,0271286/x + 0,025537 \quad (13)$$

Зміна константи швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію була досліджена у межах рН від 4,21 до 9,84

lg D



τ, с

Рис. 2. Залежність оптичної густини D від часу τ (рН=4,48).

Отримані значення показали, що залежність константи швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію від рН середовища проходить через максимум. Такий характер залежності пояснюється різною стійкістю до розкладу ізомерних діазоформ, які існують у розчині діазосполуки поряд з катіонами діазонію. Найстабільнішою формою є транс-4-нітро-2-сульфонатобензоат-аніон, який утворюється внаслідок швидкого приєднання катіоном діазонію двох гідроксилів з наступною цис-транс-ізомеризацією. При зростанні рН середовища рівновага

цих перетворень зміщується вправо. Проміжний цис-4-нітро-2-сульфонато-бензогідрат розкладається швидше, ніж інші діазоформи цього ряду [ 9, с. 38 ]. Спостережуваний максимум вказує на рН середовища, при якому концентрація малостабільного цис-діазогідрату у розчині діазосполуки є максимальною. Проте одночасно з цис-діазогідратом можуть розкладатися і інші діазоформи, внесок яких у швидкість розкладу залежатиме від їх концентрації.

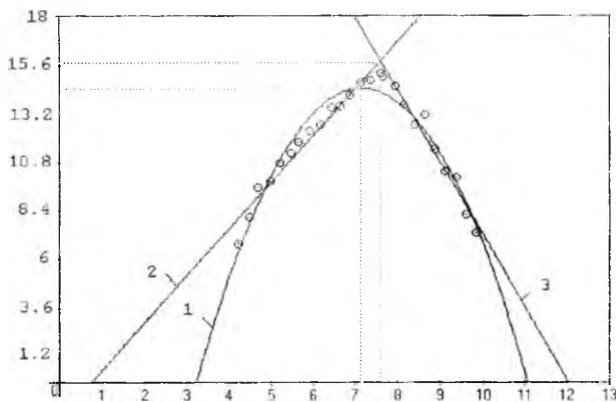
З метою виявлення дійсного максимуму знаходили апроксимуючу функцію за методом найменших квадратів. Було отримано кілька моделей (рис. 3). Адекватність моделей доводили за критерієм Фішера, який розраховували як відношення дисперсії адекватності і дисперсії помилки [ 10, с. 59]. Порівняння розрахованих критеріїв Фішера з табличними значеннями (14), (15), (16) показало, що усі три моделі рівні (рис.3) у статистичному сенсі :

$$F_{\text{розра1}} = 0,0526 < F\{\alpha = 0,05; f_{\text{Ад}} = 22; f_{\text{пом}} = 24\} = 2,00 ; \quad (14)$$

$$F_{\text{розра2}} = 0,0237 < F\{\alpha = 0,05; f_{\text{Ад}} = 23; f_{\text{пом}} = 24\} = 1,99 ; \quad (15)$$

$$F_{\text{розра3}} = 0,0174 < F\{\alpha = 0,05; f_{\text{Ад}} = 23; f_{\text{пом}} = 24\} = 1,99 . \quad (16)$$

$k_p \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$



pH

Рис. 3. Моделювання результатів експерименту нелинійною функцією

$y = 9,3906 \cdot 10^{-5} x^2 + 0,0013425 x - 0,003353$  (1) і дробно-лінійними функціями  $y = 2,3074 \cdot 10^{-4} x - 0,0001711$  (2),  $y = -3,5567 \cdot 10^{-4} x + 0,004282$  (3)

Отже, константа швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфобензолдіазонію буде максимальною у межах рН, що відповідають координаті екстремуму нелінійної функції (рН = 7,15) і координаті перетину лінійних функцій (рН = 7,59). При усередненні знайшли значення рН середовища 7,37, при якому, імовірно, константа швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфобензолдіазонію буде набувати свого максимального значення і становитиме  $15,295 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ .

### Висновки

1. Досліджено кінетику розкладу 4-нітро-2-сульфобензолдіазонію. На основі отриманих даних розраховано константу швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфобензолдіазонію для двадцятип'яти значень рН середовища.
2. Знайдено залежність константи швидкості розкладу досліджуваної сполуки від показника кислотності середовища.
3. Шляхом математичного моделювання знайдено максимум розкладу 4-нітро-2-сульфобензолдіазонію при рН = 7,37 і розраховано максимальне значення константи швидкості розкладу  $k_p = 15,295 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ .

1. Кетлинский В.А., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А. Кислотно-основные свойства диазоидрата // Реакт. способн орган. соед. – 1971. – Т.8. – №2. – С. 38.
2. Кислотно-основные и стереоизомерные превращения нитробензолдизониев в водной среде / Лучкевич Е.Р., Милейко В.Е., Багал И.Л., Ельцов А.В. // Журнал общей химии. – 1985. – Т. 56. – Вып. 7. – С. 25.
3. Коваленко И.Н., Филиппова А.А. Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 57.
4. Курц А.Л., Грандберг К.И., Саиднова Л.Г. Нитро- и диазосоединения. – М.: Химия, 1998. – С. 39.
5. Порай-Кошиц Б.А. Азокрасители. – Л.: Химия, 1972. – С. 132–142.
6. Смирнов Н.В., Дунин-Барковский И.В. Курс теории вероятности и математической статистики. – М.: Наука, 1965. – С. 59.
7. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1984. – С. 5.
8. Уайли Дж. Аналитическая химия синтетических красителей: Пер с англ. – Л.: Химия, 1979. – С. 31.



9. Доллингер Г. Химия азокрасителей: Пер. с нем. – Л.: Госхимиздат, 1960. – С. 78 – 112.
10. Schwarz W., Zollinger H. Dediazonation of Arenediazonium Ions in Homogeneous Solutions. Part XVI. Kinetics and Mechanisms of Dediazonation of p-Chlorobenzenediazonium Tetrafluoroborate in Weakly.
11. Alkaline Aqueous Solutions under Nitrogen Gas // J. Helvetica Chimica Acta. – 1981. – Vol. 64, Fasc. 2 – Nr. 51. – С. 297 – 299.

Luchkevich E., Martin O. Foundation of the rate constant of 4-nitro-2-sulphobenzenediazonium. In this work inquired the kinetic of 4-nitro-2-sulphobenzenediazonium dediazonation in water-alkaline environment. On base of kinetic methods have been founded the rate constant of 4-nitro-2-sulphobenzenediazonium dediazonation and its dependence on environment acidity. In the way of mathematic modeling the maximum of dediazonation have been bounded. Fig. 3, Litr. 11.