

МЕХАНІЗМ АЗОСПОЛУЧЕННЯ 4-СУЛЬФОНАТО-2-НІТРОБЕНЗОЛДІАЗОНІУ

Вступ

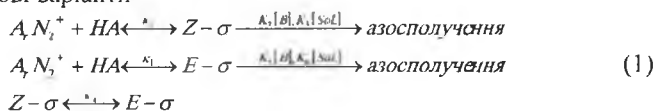
Згідно класичних уявлень азосполучення – це типова реакція ароматичного електрофільного заміщення, яка протікає через проміжне утворення δ -комплексу.

$ArH^+ + HA \xrightarrow{k_1} ArN_2^+ HA \xrightarrow{k_2, \theta, k_3, [SoL]} \text{азосполучення} + B^+ H + SoL^- H$, де HA – азоскладова, B – основа, яка сприяє відриву протона від σ -комплексу.

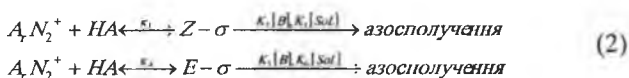
Двостадійний механізм азосполучення був запропонований Цоллінгером на основі класичних робіт з вивчення основного каталізу і кінетичного ізотопного ефекту.

В роботах по даних кінетики азосполучення з гідроксовмісними азоскладовими в воді було показано, що в більшості випадків основний загальний каталіз не має місця і ефективна константа швидкості рівна константі утворення σ -комплексу K_1 .

На основі даних кінетики азосполучення солей діазонію різної активності з ароматичними амінами при варіюванні природи розчинника, каталізатора і температури було показано, що механізм цієї реакції складніший, чим це вважалось. Згідно припущення, азосполучення проходить через утворення двох комплексів, які знаходяться в рівновазі і незалежно переходять в кінцевий продукт. Даним комплексам за аналогією з ковалентними діазо- формами була приписана будова Z і E ізомерів, останній з яких приймається значно стабільнішим термодинамічно. Такій реакції відповідають рівнозначні і кінетично однакові варіанти



або



Отже, в загальному випадку коли концентрація E -комплексу велика, на кінетичній кривій накопичення азобарвника повинен з'явитися надлом, тобто початкова фаза реакції повинна проходити дуже швидко з так званим „кидком”. Зона кидка відповідає проходженню реакції тільки через Z -комплекс, коли концентрація E -комплексу дуже мала. По мірі накопичення останнього реакція повинна різко словільнюватись, а на кінетичній кривій з'являється надлом.

Механізм азосполучення, який протікає через два δ -комплекси, було доведено на прикладі С- і N-сполучень з ароматичними амінами в неводному середовищі і N-сполучень у воді. Для підтвердження даного механізму пропонуємо знайти докази і для випадку С-сполучень у воді, причому не тільки для сполучення з амінами, але і для реакції солей діазонію з гідроксовмісними азоскладовими. У зв'язку з виявленими відмінностями властивостей бензольних і нафталінових діазосполук важливим являється запитання про поведінку відповідних діазоній-катионів в азосполученні залежно від їх структури і положення нітрогрупи.

В даній роботі була виміряна кінетика азосполучення нітрозаміщених солей діазонію в водному середовищі, з азоскладовими активність яких різна. В якості діазоскладової додатково було вибрано 4-сульфонато-2-нітробензолдіазоній. Слід відзначити, що кінетичні експерименти проводились при невисоких значеннях рН середовища, тобто в умовах, які виключають кислотно-основні перетворення діазосполук.

Проведені кінетичні вимірювання азосполучення 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію з 1-аміно-4-сульфонатонафталіном показало, що виміряна константа швидкості другого порядку падає із збільшенням концентрації азоскладової, тобто кінетичний порядок по ній зменшується з ростом концентрації (табл.1)

Таблиця 1

Константи швидкості азосполучення

4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію з 4-сульфонато-1-амінонафталіном в залежності від концентрації азоскладової при 20°C

$[AgNH_2] \cdot 10^4$ моль л ⁻¹	0,46	1,21	2,02	4,04	6,05
$k \cdot 10^2$ л моль ⁻¹ с ⁻¹	2,78	2,59	2,52	2,20	1,90
n	0,94	0,95	0,80	0,64	

n-кінетичний порядок по азоскладовій

З отриманих результатів випливає, що при малій концентрації азоскладової концентрація δ -комплексу мала. Але при її збільшенні концентрація E-комплексу зростає і кінетичний порядок падає. Присутність при цьому піридину не впливає на швидкість реакції.

У випадку катионів 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію кінетична крива утворення азобарвника (рис.1) при його сполученні з 1-гідрокси-4-сульфонатонафталіном має неускладнений вигляд тільки при відносно малому значенні рН середовища, коли концентрація активної форми азоскладової відносно невелика (дані, які відповідають такому випадку наведені в табл. 2). При більш високому значенні рН середовища на кінетичній кривій утворення азобарвника спостерігається характерний "кидок", який вказує на те, що згаданий комплекс в початковій фазі реакції не лежить на маршруті реакції і є E-комплексом. Зона "кидка" в такому випадку відповідає проходженню тільки

через Z-комплекс, коли E-комплекс даному випадку відповідає проходженню реакції тільки ще не утворився. Після досягнення високої концентрації останнього на кінетичній кривій з'являється надлом і реакція різко сповільнюється, причому кінетичний порядок по азоскладовій в другій повільній фазі реакції практично нульовий. Іншими словами, швидкість реакції тут лімітується стадією перетворення E-комплексу в кінцевий продукт.

Таблиця 2
Ефективні константи швидкості азосполучення ($k_{\text{сп}}$ л·моль⁻¹·с⁻¹) 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію з 1-гідрокси-4-сульфонатофтальніном в залежності від концентрації азоскладової при 20°C

рН	$k \cdot 10^{-4} ([\text{ArO}]) \cdot 10^5 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$		
	n		
3,65	1,23·10 ⁻²	1,01·10 ⁻²	0,88·10 ⁻²
	(0,86·10 ⁻³)	(1,82·10 ⁻³)	(2,91·10 ⁻³)
	0,73	0,71	
1,5·10 ⁶	0,78·10 ⁻²	0,62·10 ⁻²	0,48·10 ⁻²
	(4,06·10 ⁻³)	(7,32·10 ⁻³)	(1,05·10 ⁻³)
	0,58	0,34	

Як відомо при сполученні активних солей діазонію з азоскладовими, які не мають стеричних затруднень, загальний основний каталіз в стаціонарних умовах не проявляється, вважається, що через малу величину константи швидкості розкладу δ-комплексу на початкові продукти. Проте можна було б подумати, що при високій концентрації δ-комплексу такий каталіз може з'явитись, так як стадія його переходу в кінцевий продукт стає лімітуючою. Тим не менше, як показали наші дослідження по сполученню з 1-гідрокси-4-сульфонатофтальніном в умовах коли кінетичний порядок по азоскладовій менше одиниці, піридиновий каталіз не має місця. Немає впливу піридин і на швидкість другої повільної фази азосполучення 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонію. Навпаки, перша фаза реакції, тобто „кидок” в присутності піридину значно збільшується (мал.1) і частка реакції, яка проходить через Z-комплекс стає більша, тобто швидкість реакції, яка протікає в даному напрямі зростає. Це можливо тільки при наявності малої і стаціонарної концентрації Z-комплексу.

Таким чином, отримані дані дають можливість зробити висновок, що в водному середовищі піридин сприяє відриву протону тільки від одного з комплексів, які виникли, а, точніше, від Z-комплекса. Проте при цьому некаталітичний відрив протона від E-комплексу, пов'язаний з внутрішньомолекулярним переносом протона, залишається цілком реальним. Тому в тих випадках, коли „кидок” на кінетичній кривій експериментально не спостерігається, а концентрація E-комплексу велика (кінетичний порядок по азоскладовій менше одиниці) безпосередній перехід Z-комплексу в кінцевий

азобарвник не відбувається (або проходить в початковий момент реакції, який не вдається зафіксувати експериментально). Так через утворення двох ізомерних комплексів проходить азосполучення з гідроксовмісними азоскладовими в більш кислому середовищі, коли має місце перший кінетичний порядок по азоскладовій.

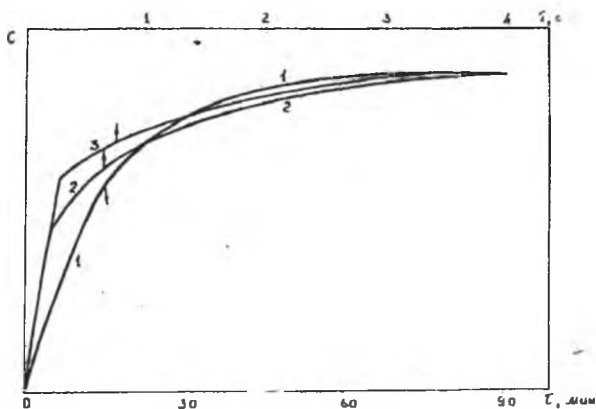


Рис. 1. Кінетичні криві накопичення азобарвника при сполученні 4-сульфато-2-нітробензолдіазонію і 1-гідрокси-4-сульфонатонафталіна:
 1- $rH=3,5$ -неускладнена крива
 2- $rH=6,5$ -ускладнена крива
 3- $rH=6,5$ -в присутності піридину

Отже, можна вважати, що вивчення кінетики азосполучення солей діазонію різної будови і активності в водному середовищі підтвердило складний характер механізму азосполучення і показало спільність уявлень, отриманих при вивченні даної реакції в неводному середовищі в модельних умовах. Як наслідок з механізму, який передбачає проміжне утворення ізомерних комплексів, являється ефективність вимірюваних констант. Цю умову необхідно мати на увазі при розгляді рядів активностей різних азо- і діазоскладових.

Експериментальна частина

1. Синтез і очистка модельних сполук

Отримання і виділення стійких солей діазонію здійснюється за звичайною методикою.

До 2-нітро-4-сульфокислоти масою 8,2 грами доливають 20мл води, нагрівають до $80^{\circ}C$. Охолоджуємо. Приливаю 2мл 30% водного розчину нітриту натрію. В іншому стакані готуємо розчин соляної кислоти: 10мл

концентрованої соляної кислоти, 5мл води, 40г льоду. До утвореного розчину приливаемо реакційну суміш з першого стакану. Реакцію діазотування проводять при 0°C. Надлишок нітритної кислоти знімають сульфаміновою кислотою. Реакційну масу піддають очисній фільтрації з активованим вугіллям і додають до насиченого розчину тетраборату натрію при 5°C. Осад, що випав, відфільтровують, промивають етанолом і диетиловим ефіром.

Чистоту діазосполук контролювали методом УЧ-спектроскопії по сталій величині екстинції. При необхідності очистку діазосолей проводили переосадженням з ацетону диетиловим ефіром. Отримані діазосполуки зберігали в холодильнику.

2. Кінетичні вимірювання

Кінетичні вимірювання проводили на установці, яка працює по методу "вприску". Сляна кювета, яка містить розчин одної з компонент, знаходилась в комірці, температуру якої задавали за допомогою термометра. В кювету за допомогою спеціального шприца вприскували другий компонент. Для забезпечення швидкого перемішування використовували мікромішалку з електродвигуном. Пучок монохроматичного світла певної довжини хвилі, джерелом якого є монохроматор, обладнаний блоком живлення, проходив крізь ізольовану від зовнішнього освітлення кювету. Зміни оптичної густини перетворюються фотоселементом в відповідні електричні сигнали, які після підсилення фіксуються самописцем. Час вприскування реагентів на установці складав 0,2 с, що дозволяє вивчити реакції з періодом напівперетворення від секунд до декількох годин.

Висновки

1. Вивчено механізм реакції азосполучення активної діазоскладової 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонія з азоскладовими 4-сульфонато-1-амінонафталіном і з 1-гідрокси-4-сульфонатонафталіном.
2. За даними кінетики азосполучення 4-сульфонато-2-нітробензолдіазонія, гідроксовмісними азоскладовими показано проміжне утворення двох ізомерних комплексів.
3. Вивчено вплив піридину на швидкість утворення та розкладу цих проміжних ізомерних комплексів.

1. Zollinger H. Geloste und ungeloste Probleme der Azochemie // *Chemia* 1968. -В. 22. N1.- S.9-20
2. Putter R. Beitrag zum Mechanismus der AzoKupplung // *Angew Chem* 1951. - В.38.-S.1917-1622.
3. Фаловский М.В. Пиридиновый камаму в реакциях сочетания. Дипл. Работа. Л.- 1982.- 61с.
4. Багал И.Л. Скворцов С.А. Ельцов А.В, Реакционная способность ароматических диазосоединений. Общий основной коному и реакция азосочетание в полярных апротонных средах // *М. орг. Химия* 1978 т.14.- №6. - С. 1244-1255.

5. Багал И.А. Скворцов С.А. Ельцов А.В. Реакционная способность ароматических диазосоединений. Кинетика реакции азосочетания с N,N-диметиламино в неводных средах // М. орг. химия 1978.- т.14.-№2.- с.361-371.
6. Ражев В.В. Изучение кинетики азосочетания солей диазония с α -производными нафталина Дипл. работа.-Л.-1982.-66с.
7. Zollinger H.,Penton J.R..Mechanism of Diazo Couplling Reaction.Part 31.Aminoazo Formation in the Diazo Couplling of N,N-Dimethylamine and m-Toluidine with p-Methoxybenzediazonium Tetrafluoroborate in Acetonitrile//Helv.chim.acta.-1981.-V.64.-№6.- P.1728-1738.
8. Penton J.R. Zollinger H. Diazo Couplin Reaction in Acetonitzile an Apparent Increase in Kinetic Isotope effect wiyh Temperature Chem Soc. Chem Commun 1979 N18.-p. 819-821.
9. Багал И.Л. Стонвой П.А. Ельцов А.В. Механизм азосочетания. Влияние галогенидов алкиламмония с ароматическими аминами и стереоизомеризация σ -комплексов // М. общ. хим. 1986 т. 56 №3 с. 489-513.
10. Стонвой П.А. Багал И.Л. Ельцов А.В. Механизм азосочетания. Двойственная реакционная способность ароматических аминов в азосочетании // М.: Общ. химия 1986. т. 56 № 8 с.1859-1872.

Lutchkevych Ye., Honjak L. Mechanism of azocoupling 4-sulphonato-2-nitrobenzediazonium. In the given work the mechanism of reaction of azocoupling active diazo component 4-sulphonato-2-nitrobenzediazonium with azo component of 4-sulphonato-1-aminonaphthalene,with 1-hydroxy-4-sulphonatonaphthalene is trained.From data of kinetics of azocoupling 4-sulphonato-2-nitrobenzediazonium with hydroxycontain azo component intermediate formation of two isomeric complex is shown.The influence of pyrdsne is explored on speed of formation and decomposition of these intermediate isomeric complexes. Tabl. 2, Fig. 1, Litr. 10.