

УДК 547.565 : 542.951.8

Илле ИОХАННЕС, Л. МЕЛЬДЕР

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НИТРОЗОРЕЗОРЦИНОВ

(Представил Ю. Канн)

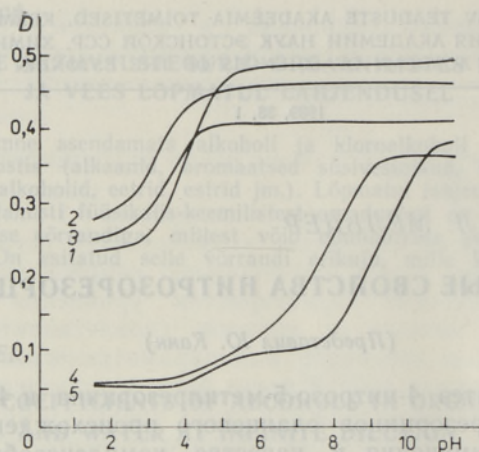
В [1, 2] описан синтез 4-нитрозо-5-метилрезорцина и 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцина из резорцинов сланцевого происхождения и показана возможность их применения в качестве комплексообразователя для кобальта. Основным преимуществом этих реагентов перед известными нитрозо-R-солью и нитрозоафтолом является их более низкое значение  $pK_a$ , благодаря чему комплексообразование начинается в более кислой среде. Поэтому представляет интерес изучить расширенный круг нитрозопроизводных двухатомных фенолов. Данные об их свойствах в литературе практически отсутствуют. В настоящей работе приводятся некоторые экспериментальные характеристики синтезированных нами 4-нитрозорезорцина (Res-NO), 4-нитрозо-5-метилрезорцина (MRes-NO), 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцина (DMRes-NO), 2,4-динитрозорезорцина (Res-(NO)<sub>2</sub>) и 2,4-динитрозо-5-метилрезорцина (MRes-(NO)<sub>2</sub>).

**Синтез.** По данным [1], синтез моонитрозопроизводного из 5-метилрезорцина осуществим только в среде абсолютного спирта. То же самое относится к нитрозированию резорцина, молекула которого обладает тремя центрами электрофильного замещения. В водной среде даже при недостатке нитрозирующего агента (KNO<sub>2</sub>) получаются динитрозопроизводные Res-(NO)<sub>2</sub> и MRes-(NO)<sub>2</sub>. Напротив, из 2,5-диметилрезорцина образуется моонитрозосоединение как в спиртовой, так и в водной среде, причем присоединения второй нитрозогруппы не наблюдается даже при 3-кратном избытке KNO<sub>2</sub>. Температура плавления полученного DMRes-NO (156,5—157 °C) соответствует литературным данным [3]. Остальные изученные нитрозосоединения обугливаются при повышении температуры без сплавления.

**Оптические свойства.** Дважды перекристаллизованные продукты имели цвет: Res-NO — лимонно-желтый, MRes-NO — золотисто-желтый, DMRes-NO — оранжевый, Res-(NO)<sub>2</sub> — бурый, MRes-(NO)<sub>2</sub> — от бежевого до коричневого. Щелочные соли моонитрозопроизводных были темно-бурыми, динитрозопроизводных — темно-зелеными. Цвет водных растворов всех изученных нитрозосоединений в кислой среде — слабо-желтый. С повышением pH среды, как правило, окраска раствора становится интенсивнее.

В опытах по установлению влияния pH (прибор pH-262) на оптическую плотность раствора (спектрофотометр «СПЕКОЛ», длина волны 410 нм) смешивали разные объемы  $2 \cdot 10^{-4}$  молярных растворов соответствующего нитрозосоединения в 0,1 М NaOH и HCl. Результаты опытов (рисунок) показывают, что для растворов моонитрозорезорцинов свойствен одноступенчатый, для растворов динитрозорезорцинов — двухступенчатый характер изменения оптической плотности. Из зависимости молярных коэффициентов поглощения  $\epsilon$  от длины волны  $\lambda$  (табл. 1) выявляется, что во всей видимой области спектра как у недиссоциированных (AH, AH<sub>2</sub>), так и у анионных форм (A<sup>-</sup>, AH<sup>-</sup>, A<sup>2-</sup>) нитрозорезорцинов с увеличением  $\lambda$  наблюдается сплошное, без экстремумов понижение  $\epsilon$ . Следовательно, длина волны, оптимальная для определения





Зависимость оптической плотности от pH растворов, содержащих  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> Res-NO (1), MRes-NO (2), DMRes-NO (3), Res-(NO)<sub>2</sub> (4) и MRes-(NO)<sub>2</sub> (5).

Таблица 1

Молярные коэффициенты поглощения различных форм нитрозо- и динитрозорезорцинов, дм<sup>3</sup>/моль · см

Форма нитрозо-соединения	Соединение	$\lambda$ , нм					
		420	450	480	510	540	600
Недиссоциированная молекула AN или AN <sub>2</sub>	Res-NO	1000	420	185	155	55	10
	MRes-NO	1340	1020	640	330	120	10
	DMRes-NO	1220	960	680	450	240	20
	Res-(NO) <sub>2</sub>	138	70	35	20	5	0
	MRes-(NO) <sub>2</sub>	185	75	50	28	10	0
Однозарядный анион A <sup>-</sup> или AN <sup>-</sup>	Res-NO	2350	1900	1175	590	235	85
	MRes-NO	2200	1750	970	430	180	15
	DMRes-NO	2120	2070	1540	930	400	34
	Res-(NO) <sub>2</sub>	520	225	155	120	80	73
	MRes-(NO) <sub>2</sub>	500	250	200	150	100	60
Двухзарядный анион A <sup>2-</sup>	Res-(NO) <sub>2</sub>	1775	600	300	200	145	100
	MRes-(NO) <sub>2</sub>	1575	625	345	260	190	105

степени кислотной диссоциации, определяется не наличием какого-нибудь характеристического максимума, а концентрацией изучаемого нитрозо-соединения в растворе.

**Константы кислотной диссоциации.** Из [1] известны константы кислотной диссоциации ( $K_a$ ) для MRes-NO и DMRes-NO. В настоящей работе  $pK_a$  Res-NO, Res-(NO)<sub>2</sub>, MRes-(NO)<sub>2</sub> определяли, аналогично известным, путем потенциометрического титрования раствором 0,1 М NaOH, а  $pK_a$  свежеприготовленных калиевых солей всех пяти нитрозосоединений — путем титрования раствором 0,1 М HCl (методика согласно [4]). Параллельно величины  $pK_a$  для мононитрозорезорцинов и  $pK_{a2}$  для динитрозорезорцинов определяли спектрофотометрически [5], а значения  $pK_{a1}$  для динитрозорезорцинов — по растворимости [4]. К последнему, сравнительно трудоемкому методу пришлось обратиться из-за малого различия в  $\epsilon$  AN<sub>2</sub> и AN<sup>-</sup>. Необходимые для вычисления  $pK_{a1}$  величины растворимости молекулярной формы нитрозосоединений ( $S_{AN}$  и  $S_{AN_2}$ ) определяли путем экстраполяции экспериментальной зависимости общей растворимости от  $[H^+]^{-1}$  в 0,05—0,20 М HCl до нулевого значения аргумента. Полу-



Таблица 2

pK<sub>a</sub> нитрозорезорцинов

Метод определения	Res-NO	MRes-NO	DMRes-NO	Res-(NO) <sub>2</sub>		MRes-(NO) <sub>2</sub>	
				pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>
Потенциометрический (кислотной формы)	4,33±0,01	3,31±0,02 [1]	3,46±0,03 [1]	4,78±0,01	8,06±0,02	4,62±0,02	9,48±0,03
Потенциометрический (К-соль)	4,27±0,02	3,30±0,03	3,40±0,03	4,66±0,02	7,90±0,02	4,56±0,02	9,34±0,03
Спектрофотометрический	4,4	3,33[1]	3,42[1]	—	7,9	—	9,4
Растворимость	—	—	—	4,66±0,08	—	4,51±0,09	—

чили следующие величины растворимости при 298 К молекулярной формы, моль/м<sup>3</sup>: Res-NO — 2,75, MRes-NO — 1,28, DMRes-NO — 1,09, Res-(NO)<sub>2</sub> — 0,52 и MRes-(NO)<sub>2</sub> — 0,53.

Полученные различными методами значения pK<sub>a</sub> удовлетворительно сходятся (табл. 2). Заниженные приблизительно на 0,1 единицы величины, полученные при потенциометрическом титровании солевой формы, объясняются некоторым ее разложением под действием двуокиси углерода воздуха.

**Зависимость растворимости от pH.** Благодаря образованию анионной формы растворимость нитрозопроизводных при повышенных значениях pH резко повышается. Если известна растворимость молекулярной формы, из уравнения кислотной диссоциации можно найти растворимость анионной формы S<sub>A<sup>-</sup></sub> и общую растворимость S при любой pH:

$$S_{A^-} = K_a S_{AH} [H^+]^{-1}, \quad (1)$$

$$S = S_{AH} (1 + K_a [H^+]^{-1}). \quad (2)$$

**Температурная зависимость растворимости.** В связи с тем, что нитрозо соединения выделяют при синтезе путем подкисления водного раствора, представляет интерес изучить влияние температуры на их растворимость в кислой среде. Определением растворимости каждого соединения в 0,1 М HCl в интервале температур 278—359 К по оптической плот-

Таблица 3

Растворимость нитрозорезорцинов в 0,1 М HCl, моль/м<sup>3</sup>

Соединение	Число экспериментальных точек	Коэффициент корреляции r	ln S <sub>298</sub>	Температурный коэффициент растворимости b	Стандартное отклонение ln S <sub>T</sub>
Res-NO	8	0,994	2,47±0,03	12,3±0,5	0,09
MRes-NO	9	0,999	0,60±0,02	13,0±0,3	0,04
DMRes-NO	13	0,9996	0,42±0,01	13,6±0,2	0,02
Res-(NO) <sub>2</sub>	9	0,999	-0,53±0,03	19,2±0,4	0,06
MRes-(NO) <sub>2</sub>	9	0,9996	-0,09±0,02	18,4±0,2	0,04



ности фильтратов было найдено, что температурная зависимость растворимости хорошо (коэффициент корреляции  $r \geq 0,99$ ) описывается функцией вида

$$\ln S_T = \ln S_{298} + b \frac{T - 298,15}{T}, \quad (3)$$

где индексы относятся к температуре  $T$  и 298,15 К соответственно (табл. 3). При этом, однако, выявилось, что только растворимость Res-(NO)<sub>2</sub> и MRes-(NO)<sub>2</sub> подчиняется найденной температурной зависимости во всем изученном диапазоне температур. У моонитрозорезорцинов же наблюдается, начиная с температурного интервала 328—333 К, разложение структуры.

### Выводы

1. Синтезированы пять моно- и динитрозопроизводных двухатомных фенолов резорцинового ряда. Определены константы их кислотной диссоциации, а также молярные коэффициенты поглощения молекулярных и анионных форм.

2. Определена зависимость растворимости синтезированных соединений от температуры и pH раствора.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Иоханнес И., Мельдер Л. Синтез нитрозорезорцинов и их комплексобразование с кобальтом // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 2, 112—117.
2. Иоханнес И., Мельдер Л. Осаждение нитрозорезорциновых комплексов кобальта с помощью алкиламинов // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 3, 175—179.
3. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 8. Berlin—Heidelberg, 1970, 2142.
4. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Л., 1964.
5. Шинкоренко С. В., Нагорняк Д. М. Кислотно-основные свойства нитрофенилдиазометилдигидрохинолинов // Укр. хим. ж., 1983, 49, вып. 1, 68—71.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
5/VII 1988

Ille JOHANNES, L. MÖLDER

### NITROSORESORTSIINIDE MÕNED OMADUSED

On sünteesitud resortsiiinide viis nitrosoderivaati: 4-nitrosoresortsiiin, 4-nitroso-5-metüülresortsiiin, 4-nitroso-2,5-dimetüülresortsiiin, 2,4-dinitrosoresortsiiin ja 2,4-dinitroso-5-metüülresortsiiin. On määratud nende happelise dissotsiatsiooni konstandid ja molaarsed neeldumistegurid spektri piirkonnas 420—600 nm ning lahustuvuse sõltuvus vesilahuse pH-st ja temperatuurist.

Ille JOHANNES, L. MÖLDER

### SOME CHARACTERISTICS OF NITROSORESORCINOLS

Synthesis of five mono- and dinitroso derivatives of resorcinols is described. The temperature dependence of their solubility ( $S$ ) in aqueous solution (mol/dm<sup>3</sup>):  $\ln S_T = \ln S_{298} + b \frac{T - 298,15}{T}$  (where  $S_{298}$  — solubility on 298.15 K,  $T$  — temperature, K) is presented. The values of  $\ln S_{298}$ ,  $b$  and acid dissociation constants ( $pK_{a1}$  and  $pK_{a2}$ ) for nitroso derivatives are: 4-nitrosoresorcinol —  $\ln S_{298} = 2.47 \pm 0.03$ ,  $b = 12.3 \pm 0.5$ ,  $pK_{a1} = 4.33 \pm 0.01$ ; 4-nitroso-5-methylresorcinol —  $\ln S_{298} = 0.60 \pm 0.02$ ,  $b = 13.0 \pm 0.03$ ,  $pK_{a1} = 3.31 \pm 0.02$ ; 4-nitroso-2,5-dimethylresorcinol —  $\ln S_{298} = 0.42 \pm 0.01$ ,  $b = 13.6 \pm 0.2$ ,  $pK_{a1} = 3.46 \pm 0.03$ ; 2,4-dinitrosoresorcinol —  $\ln S_{298} = -0.53 \pm 0.03$ ,  $b = 19.2 \pm 0.4$ ,  $pK_{a1} = 4.78 \pm 0.01$ ,  $pK_{a2} = 8.06 \pm 0.02$ , 2,4-dinitroso-5-methylresorcinol —  $\ln S_{298} = -0.09 \pm 0.02$ ,  $b = 18.4 \pm 0.02$ ,  $pK_{a1} = 4.62 \pm 0.02$ ,  $pK_{a2} = 9.48 \pm 0.03$ .