

УДК 547.565 : 542.951.8

Илле ИОХАННЕС, Л. МЕЛЬДЕР

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НИТРОЗОРЕЗОРЦИНОВ

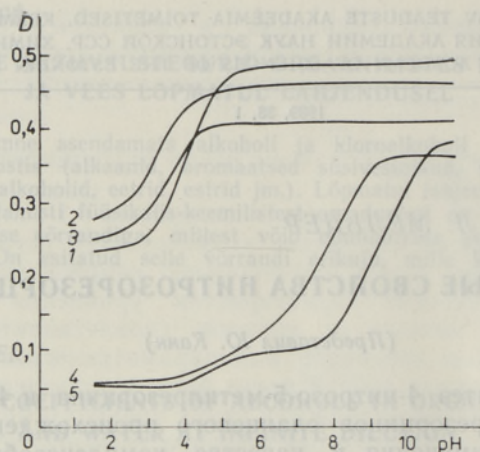
(Представил Ю. Канн)

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)₂) и 2,4-динитрозо-5-метилрезорцина (MRes-(NO)₂).

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 (KNO₂) получают динитрозопроизводные Res-(NO)₂ и MRes-(NO)₂. 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 KNO₂. 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)₂ — бурый, MRes-(NO)₂ — 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 M 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 ϵ от длины волны λ (табл. 1) выявляется, что во всей видимой области спектра как у недиссоциированных (AH, AH₂), так и у анионных форм (A⁻, AH⁻, A²⁻) нитрозорезорцинов с увеличением λ наблюдается сплошное, без экстремумов понижение ϵ . Следовательно, длина волны, оптимальная для определения



Зависимость оптической плотности от pH растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Res-NO (1), MRes-NO (2), DMRes-NO (3), Res-(NO)₂ (4) и MRes-(NO)₂ (5).

Таблица 1

Молярные коэффициенты поглощения различных форм нитрозо- и динитрозорезорцинов, дм³/моль · см

Форма нитрозо-соединения	Соединение	λ , нм					
		420	450	480	510	540	600
Недиссоциированная молекула AN или AN ₂	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) ₂	138	70	35	20	5	0
	MRes-(NO) ₂	185	75	50	28	10	0
Однозарядный анион A ⁻ или AN ⁻	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) ₂	520	225	155	120	80	73
	MRes-(NO) ₂	500	250	200	150	100	60
Двухзарядный анион A ²⁻	Res-(NO) ₂	1775	600	300	200	145	100
	MRes-(NO) ₂	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)₂, MRes-(NO)₂ 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 ϵ AN₂ и AN⁻. 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_a нитрозорезорцинов

Метод определения	Res-NO	MRes-NO	DMRes-NO	Res-(NO) ₂		MRes-(NO) ₂	
				pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a1}	pK _{a2}
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/м³: Res-NO — 2,75, MRes-NO — 1,28, DMRes-NO — 1,09, Res-(NO)₂ — 0,52 и MRes-(NO)₂ — 0,53.

Полученные различными методами значения pK_a 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_{A⁻} 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/м³

Соединение	Число экспериментальных точек	Коэффициент корреляции r	ln S ₂₉₈	Температурный коэффициент растворимости b	Стандартное отклонение ln S _T
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) ₂	9	0,999	-0,53±0,03	19,2±0,4	0,06
MRes-(NO) ₂	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)₂ и MRes-(NO)₂ 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 комплексообразование 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

NITRORESORTSIINIDE MÕNED OMADUSED

On sünteesitud resortsiinide viis nitrosoderivaati: 4-nitrosoresortsiin, 4-nitroso-5-metüülresortsiin, 4-nitroso-2,5-dimetüülresortsiin, 2,4-dinitrosoresortsiin ja 2,4-dinitroso-5-metüülresortsiin. 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 NITRORESORCINOLS

Synthesis of five mono- and dinitroso derivatives of resorcinols is described. The temperature dependence of their solubility (S) in aqueous solution (mol/dm³): $\ln S_T = \ln S_{298} + b \frac{T - 298,15}{T}$ (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 — $\ln S_{298} = -0.09 \pm 0.02$, $b = 18.4 \pm 0.02$, $pK_{a1} = 4.62 \pm 0.02$, $pK_{a2} = 9.48 \pm 0.03$.