

## СИНТЕЗ $\beta$ -НАФТОЛОРАНЖА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Chirkina E.A.

### SYNTHESIS OF $\beta$ -NAPHTHOLORANGE AND STUDY OF ITS STRUCTURE BY NMR SPECTROSCOPY

**Аннотация.** Проведен синтез и исследование структуры азокрасителя  $\beta$ -нафтолоранжа методами одномерной (1М) и двумерной (2М) спектроскопии ЯМР.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -нафтолоранж, реакция диазотирования, реакция азосочетания, ЯМР спектроскопия.

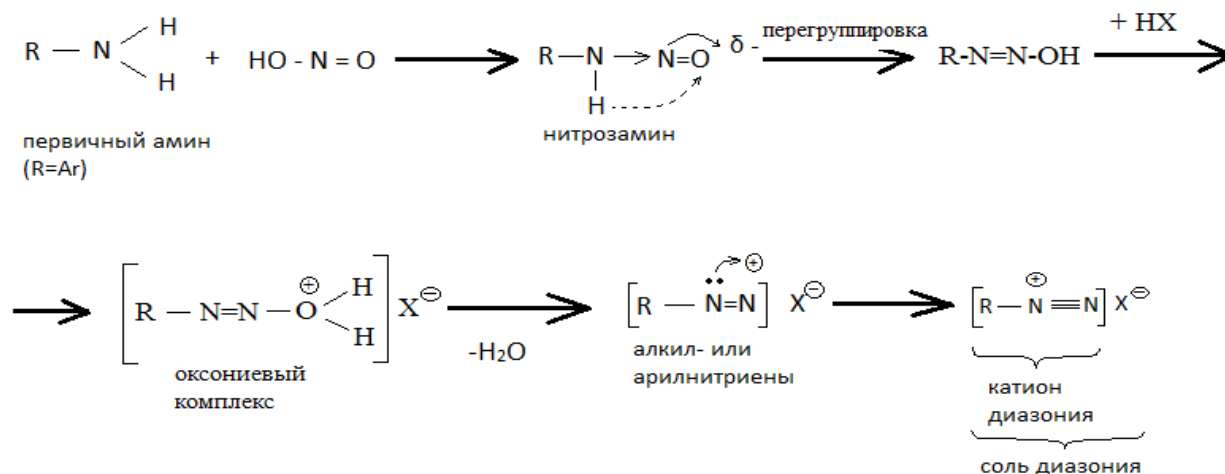
**Abstract.** The structure of the synthesized  $\beta$ -naphtholorange was studied using one-dimensional and two-dimensional NMR spectroscopy.

**Keywords:**  $\beta$ -naphtholorange, diazotization reaction, azo coupling reaction, NMR spectroscopy.

Азокрасители – класс искусственно синтезированных органических соединений, используемых в качестве красителей. В природе не найдено таких соединений и даже их аналогов. Все азокрасители обязательно содержат в себе одну или несколько азогрупп вида  $-N=N-$ . Именно они придают азосоединениям красящие свойства.

Большинство азокрасителей получают в результате последовательности достаточно простых химических реакций: реакции диазотирования и реакции азосочетания.

Реакции диазотирования – это реакции взаимодействия первичных ароматических аминов с азотистой кислотой, приводящие к образованию неустойчивых соединений, называемых солями диазония:

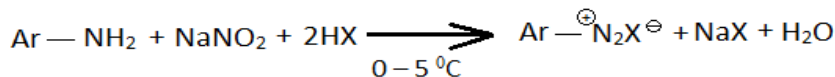


(HX – минеральная кислота).

Реакции азосочетания – это реакции солей диазония (диазокомпонент) с производными ароматических аминов или фенолов (азокомпонент). Как правило, сочетание с аминами происходит в слабокислых растворах, с фенолами – в щелочных.

Ароматические соли диазония устойчивы только при температуре менее  $5^{\circ}\text{C}$ . При повышении температуры соли арилдиазония легко разлагаются и взрываются при высушивании. Поэтому реакцию диазотирования проводят при температуре от  $0$  до  $+5^{\circ}\text{C}$  и из полученных водных растворов со-

ли диазония не выделяют. На практике ароматические амины диазотируют азотистой кислотой, получаемой из нитрита натрия



(где X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

Изменение цветности таких красителей связано с изменением вида хромофора в зависимости от pH среды.

Используя различные диазо- и азокомпоненты, можно получать азокрасители, обладающие различными цветами и оттенками. Цветность веществу придают хромофорные группировки (C=C, N=N, C=O, NO<sub>2</sub> и др.), а оттенок и интенсивность цвета – ауксохромные группы (SO<sub>3</sub>H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub> и др.). Оттенок азокрасителей сильно зависит от pH среды. Некоторые азокрасители изменяют окраску так сильно, что их применяют в качестве индикаторов. К таким азокрасителям относятся, например, метилоранж и β-нафтоланж.

Одним из самых информативных методов исследования структуры органических соединений является метод ядерного маг-

действием минеральной кислоты *in situ* (в момент выделения):

нитного резонанса (ЯМР), который основан на взаимодействии внешнего магнитного поля с ядрами, имеющими магнитный момент, то есть ядер с ненулевым спином. К ним относятся <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>31</sup>P и другие. Спектроскопия на ядрах <sup>1</sup>H в настоящее время наиболее развита и получила название протонный магнитный резонанс (ПМР). Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества позволяет определить химический сдвиг, обусловленный химическим строением изучаемого вещества. В методиках ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, различные внутримолекулярные взаимодействия и т.д.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре Bruker DPX-400 (Германия) с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц, растворитель ДМСО-D<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС.

Синтез β-нафтоланжа. В стакан № 1 поместили 2 г β-нафтола, 25 мл раствора гидроксида натрия, перемешали. В стакане № 2 при небольшом нагревании и перемешивании растворили 2,5 г сульфаниловой кислоты в 6,5 мл раствора гидроксида натрия. В стакане № 3 растворили 1 г азотистокислого натрия в 12 мл дистиллированной воды и полученный раствор прилили в стакан № 2, перемешали. Полученную в стакане № 2 смесь охладили до +5 – 0°C и при охлаждении добавили 13 мл раствора хлороводородной кислоты. Через некоторое время при охлаждении выпал белый порошкооб-

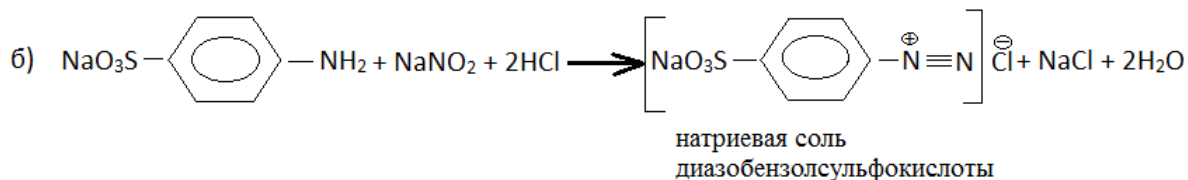
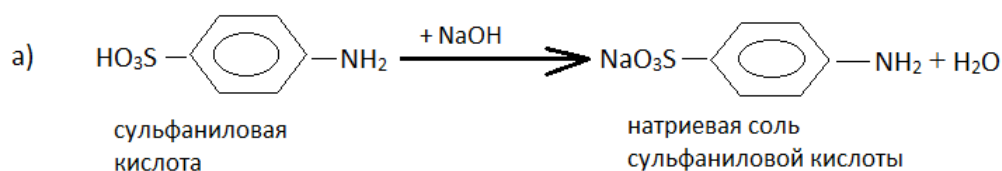
разный осадок соли диазония п-диазобензолсульфофосфорной кислоты. К полученной в виде взвеси соли п-диазобензолсульфофосфорной кислоты быстро прилили при помешивании щелочной раствор β-нафтола из стакана № 1. Полученную смесь выдержали 3–4 часа, добавили насыщенный раствор хлорида натрия для уменьшения растворимости красителя. Отфильтровали краситель при пониженном давлении, высушили на воздухе, взвесили, доказали, что данный краситель может использоваться в качестве кислотно-основного индикатора для определения pH среды.

Краситель представляет собой кристаллическое вещество оранжевого цвета. Выход продукта – 76 %.

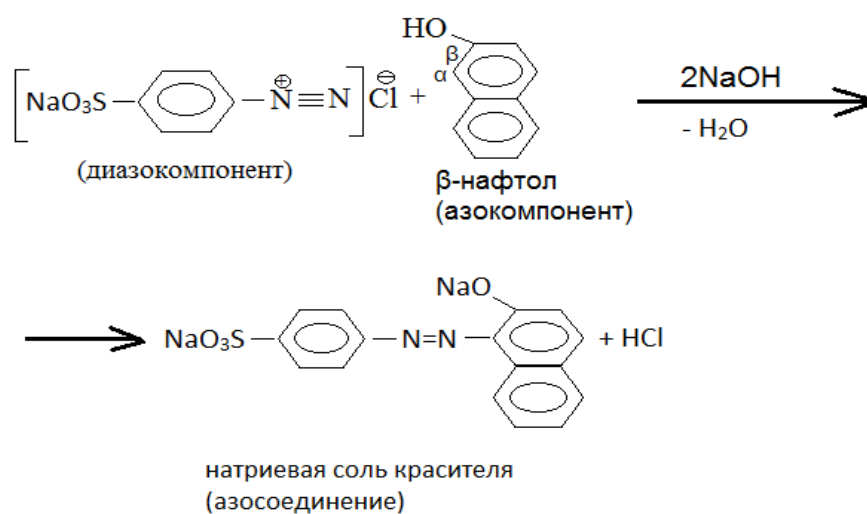
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящем исследовании для синтеза β-нафтоланжа в качестве первичного ароматического амина в реакции диазотирования использовали сульфаниловую кислоту. Поскольку сульфаниловая кислота плохо растворима в воде, то ее сначала превращали

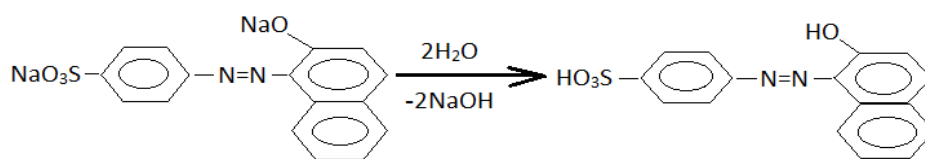
в растворимую натриевую соль (а). Полученный раствор обрабатывали нитритом натрия и затем подкисляли (б). При этом аминогруппа диазотировалась и выделялась соль диазония:



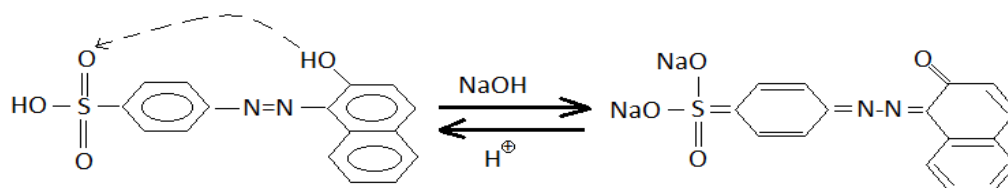
Далее проводили реакцию азосочетания соли *p*-сульфобензолдиазония с β-нафтолом, причем β-нафтол сочетался только в α-положение:



β-Нафтолоранжевый, являющийся натриевой солью, легко кристаллизуется в щелочном растворе в виде оранжево-желтых листочков. Краситель прекрасно растворим в воде, гидролизуясь при растворении:



β-Нафтолоранж содержит в молекуле гидроксильную группу, обладающую кислыми свойствами, а в щелочной среде имеет хиноидную структуру:

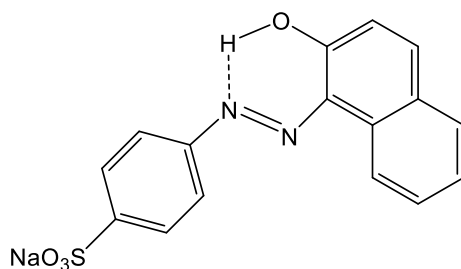


Далее проведено исследование структуры полученного азокрасителя методом спектроскопии ЯМР, в качестве растворителя использовали дейтерированный диметил-

сульфоксид (DMSO-D<sub>6</sub>). Спектр β-нафтолоранжа представлен на рис.1. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H присутствуют сигналы ароматических протонов с характерными расщепле-

ниями (область 6.8-8.6 м.д.) и слабополюный сигнал, представляющий собой уширенный синглет с химическим сдвигом 15.9 м.д. Положение уширенного синглета в спектре ха-

рактерно для протонов OH или NH групп, участвующих во внутримолекулярном водородном связывании:



Известно, что в кислых условиях происходит трансформация хромофорного центра с образованием кето-структуры. В этом случае также, кроме сигналов ароматических протонов, будет наблюдаться сигнал NH протона в слабом поле.

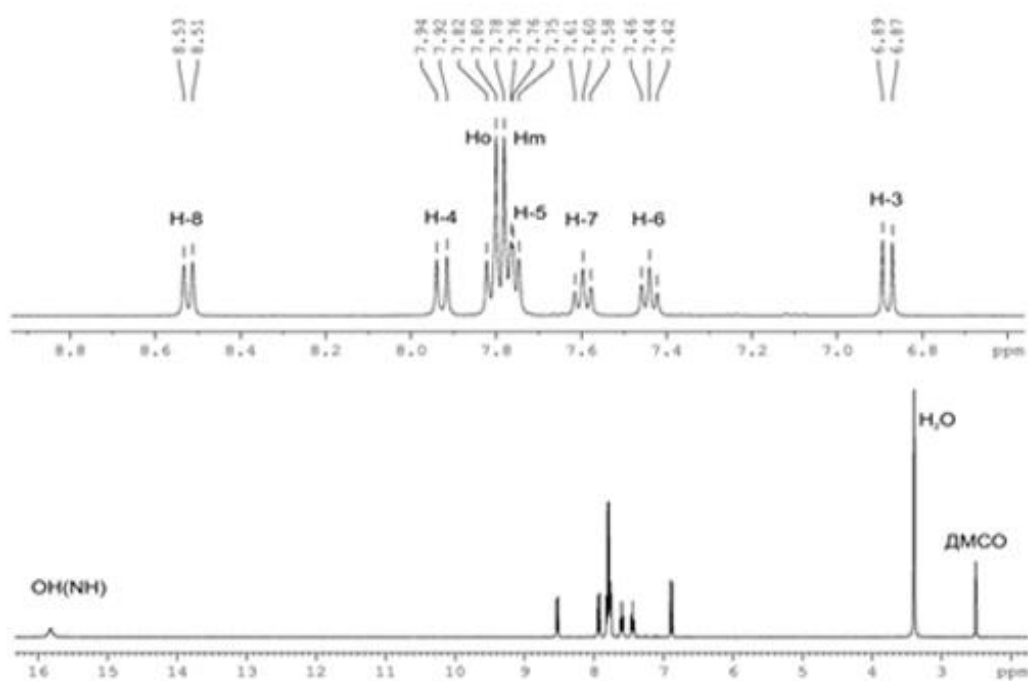
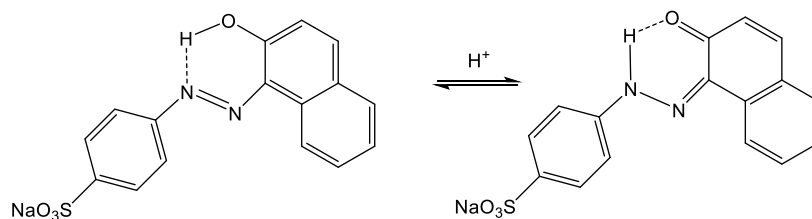
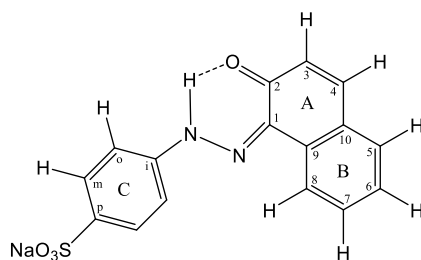


Рисунок 1 - Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\beta$ -нафтолоранжа в ДМСО- $\text{D}_6$  (400 Мг).



Нумерация расположений для спектра:



Отнесение сигналов в спектре выполнено на основании анализа 2М спектра COSY (корреляционная спектроскопия), который позволяет определить отдельные спиновые системы ароматических частей молекулы (рис. 2).

Это спин-спиновые корреляции между протонами, которые проявляются в виде кросс-пиков, когда сигналы протонов имеют тонкую структуру (дуплеты, триплеты, мультиплеты). Этим методом надежно установлена спиновая система из двух протонов

(дуплет Н-3 и дуплет Н-4 с константой  $^3J(\text{H,H})=1.4$  Гц) кольца А, а также спиновая система из четырех протонов кольца В. Наличие двух дуплетов Н-5 и Н-8, и двух триплетов Н-6 и Н-7, позволяет надежно установить место присоединения соли диазония к  $\beta$ -нафтолу. Наличие четырех протонов в одной спиновой системе с характерными для орто-замещенной ароматики мультиплетностью показывает, что кольцо В не затронуто.

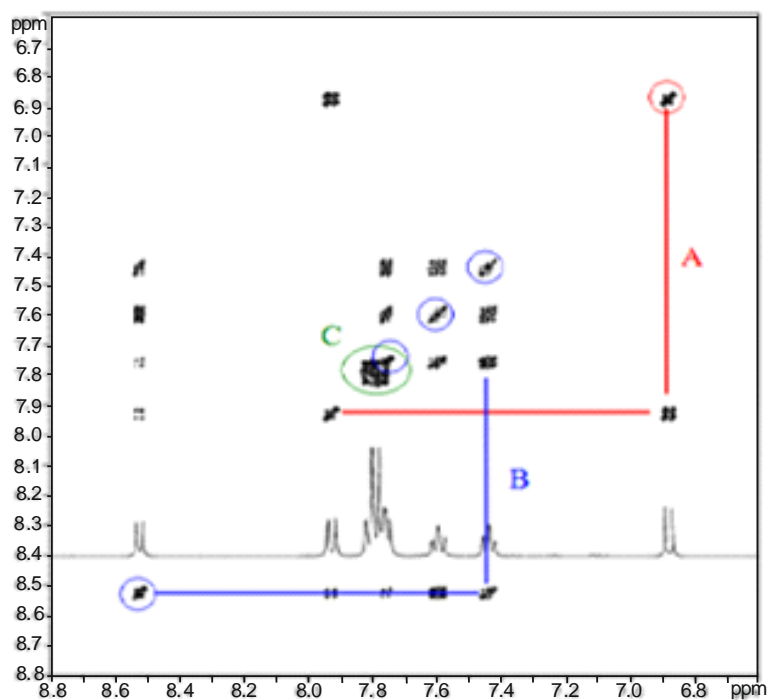


Рисунок 2 - 2М Спектр COSY  $\beta$ -нафтолоранжа.

Сигналы протонов  $\text{H}_o$  и  $\text{H}_m$  пара-замещенного бензольного кольца С имеют удвоенную интенсивность и близкие химические сдвиги, за счет чего центральные компоненты дуплетов имеют большую интенсивность. Дальнейший анализ  $\beta$ -нафтолоранжа проводился с привлечением данных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , которые были получены из 2М гетероядерных спектров  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC (гетероядерная од-

ноквантовая корреляционная спектроскопия) и HMQC (гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия).

По данным 2М спектра  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC определены химические сдвиги атомов углерода  $^{13}\text{C}$ , непосредственно связанных с протонами (рис. 3). Основное внимание привлекают положения химических сдвигов сигналов  $\text{C}_o$  и  $\text{C-4}$ . Большое сильнополюсное сме-

щение резонанса C<sub>o</sub> (118.5 м.д.) свидетельствует о наличии электронодонорного заместителя в кольце. Сравнение с модельными

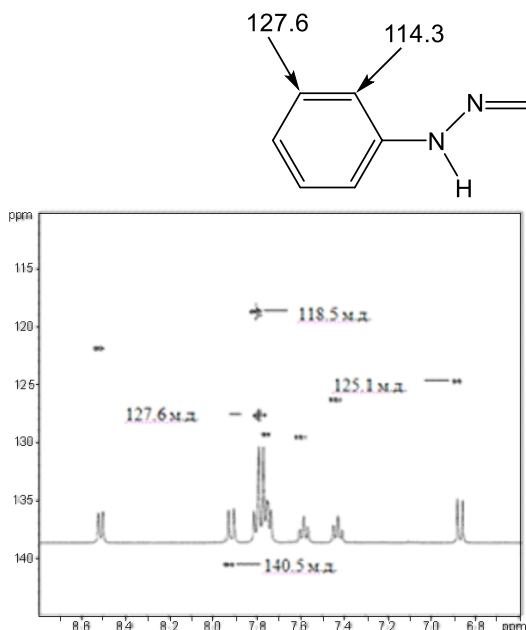


Рисунок 3 - Спектр <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC β-нафтолоранжа.

Анализ 2M спектра <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C НМВС (наблюдение протон-углеродных корреляций через 2 и 3 связи) позволил определить химический сдвиг углерода C-2, по корреляциям с протонами H-3 и H-4 (рис. 4). Слабопольное смещение резонанса <sup>13</sup>C (171.2 м.д.) характерно для карбонильной группы, кроме этого, большая разница в химических сдвигах C-3 и C-4 (125.1 м.д. и 140.5 м.д., соответственно) позволяют сделать вывод о том, что в растворе ДМСО наиболее предпочтительна таутомерная кето-форма.

соединениями позволяет предполагать реализацию структуры с NH-фрагментом в ipso-положении кольца C:

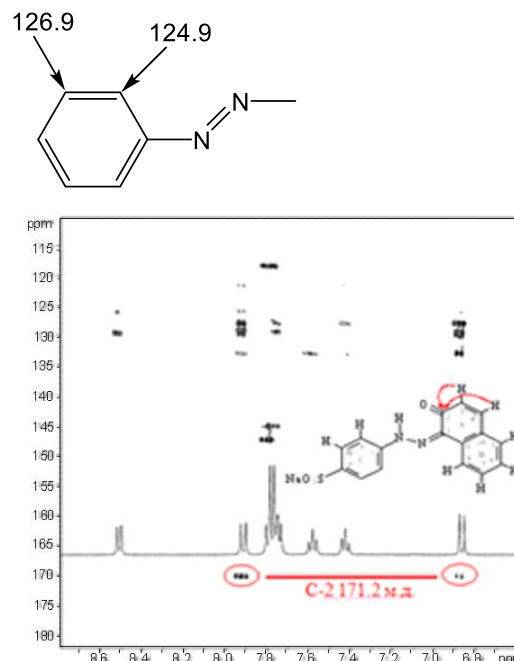
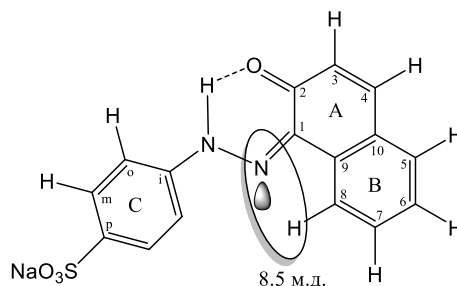


Рисунок 4 - 2M Спектр <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C β-нафтолоранжа.

Дополнительным аргументом является слабопольное смещение резонанса протона H-8 (8.5 м.д.), которое может быть объяснено сильным анизотропным влиянием неподеленной пары атома азота, которое реализуется при *cis*-положении C=O и N-H фрагментов. При таком положении создаются благоприятные геометрические условия для образования внутримолекулярной водородной связи N-H...O, которая является фрагментом шестичленного цикла:



Таким образом, в результате проведенного исследования методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C доказана структура синтезиро-

ванного азокрасителя β-нафтолоранжа, который в растворе диметилсульфоксида легко изомеризуется в кето-форму.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов, Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 589 с.
2. Андросов, В. Ф. Синтетические красители в легкой промышленности / В.Ф. Андросов, И.Н. Петрова. – М.: Легпромбыт-издат, 1989. – 467 с.
3. Бородкин В.Ф. Химия красителей / В.Ф. Бородкин. – М.: Химия, 1981 – 284 с.
4. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер. – М.: Мир, 2006. – 438 с. – ISBN 5-03-003586-9
5. Ершов, Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии / Б.А. Ершов. – СПб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 1995. – 263 с. – ISBN 5-288-01272

УДК 536.24:66.045.122

*Щербин Сергей Анатольевич,**к.т.н., доцент, декан факультета технической кибернетики,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,**e-mail: dekan\_fik@angtu.ru**Глотов Валерий Андреевич,**обучающийся гр. ТМм-24-1, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail: valera.glotov.2002@mail.ru*ВАРИАНТ РЕКОНСТРУКЦИИ УЗЛА КОНДЕНСАЦИИ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА  
ДИХЛОРЕТАНА*Shcherbin S.A., Glotov V.A.*A VARIANT OF RECONSTRUCTION OF THE CONDENSATION UNIT OF PYROLYSIS  
PRODUCTS OF DICHLOROETHANE

**Аннотация.** Рассматривается вариант решения проблемы низкой эффективности конденсации пара и последующего охлаждения конденсата винила хлористого в кожухотрубчатом аппарате.

**Ключевые слова:** кожухотрубчатый конденсатор, реконструкция теплообменного аппарата.

**Abstract.** A solution to the problem of low efficiency of steam condensation and subsequent cooling of vinyl chloride condensate in a shell-and-tube apparatus is considered.

**Keywords:** shell-and-tube condenser, reconstruction of the heat exchanger.

Поливинилхлорид (ПВХ) – это универсальный полимер, из которого получают огромный спектр пластмассовых изделий, как пластифицированных, так и непластифицированных. Большое количество пластифицированного полимера используется для изготовления изоляции и оболочек электропроводов, кабелей, гибких пленок, листов и труб, используемых в строительстве, сельском хозяйстве и других отраслях. Изоляционные материалы на основе ПВХ отличаются малой чувствительностью к действию влаги и высокой стабильностью в условиях эксплуатации.

Широкое применение пластифицированный ПВХ находит в производстве пластиков в сочетании со сталью, алюминием, медью и другими металлами. Из таких пластиков изготавливаются щиты управления,

детали машин, корпуса телевизоров, компьютеров и т.д.

Цех получения винила хлористого входит в состав производства ПВХ АО "Саянскхимпласт". Получение винила хлористого осуществляется методом пиролиза дихлорэтана при температуре 460-520 °С и давлении 2,2-4,0 МПа с последующей закалкой продуктов пиролиза в ректификационной колонне. Газообразные продукты, состоящие из несконденсированного винилхлорида, хлористого водорода и дихлорэтана, из головной части колонны закалки поступают в конденсатор.

В настоящее время для конденсации и последующего охлаждения паров используется горизонтальный двухходовой кожухотрубчатый теплообменник с неподвижными трубными решетками (рисунок 1). Пар пода-