



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242 115

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 21. 09. 84  
(21) (PV 7124-84)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

G 01 N 21/25

(40) Zveřejněno 22. 08. 85

(45) Vydáno 01. 02. 88

(75)

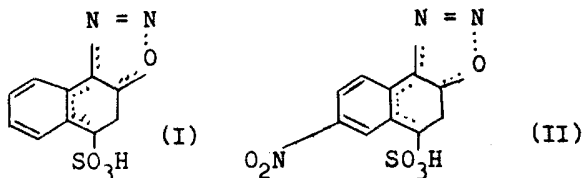
Autor vynálezu

SMĚKAL OTTO ing.; RŮŽIČKA KAREL ing.; LORENC JOSEF, PARDUBICE

(54)

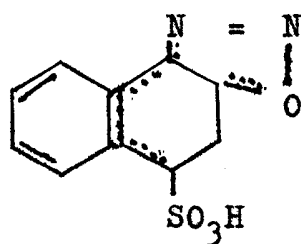
Způsob kvantitativního stanovení diazonaftolů

Řešení se týká způsobu kvantitativního stanovení diazonaftolů vzorce I a II

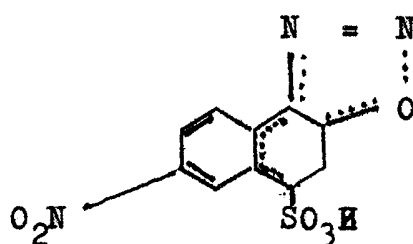


a jim příbuzných sloučenin C-kopulační reakcí tak, že se na uvedené diazonaftoly působí aktivovanými sloučeninami s vazbou C-H za vzniku kvantitativně červeně zbarvených azosloučenin, které lze stanovit v kombinaci s následně indikující spektrofotometrickou metodou. Metoda je použitelná s reprodukovatelnými výsledky pro průmyslové stanovení.

Vynález se týká způsobu stanovení diazonaftolů  
vzorce I a II

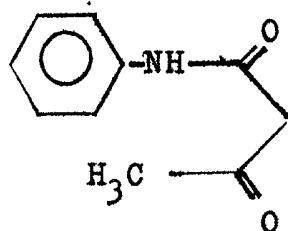


/I/

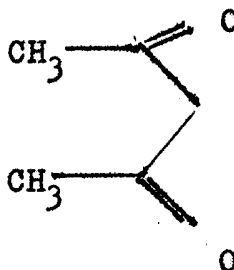


/II/

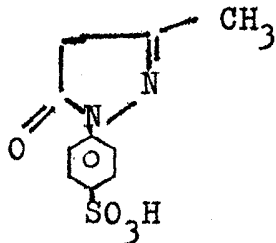
založeném na využití C-kopulační reakce s  $\beta$  - dikarbonylo-  
vými sloučeninami vzorce III a IV



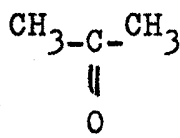
/III/



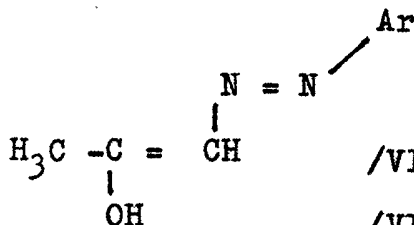
a dalšími aktivovanými sloučeninami s vazbou C-H jako 1-/4'-  
-sulfofenyl/-3-metylpyrazolin -5-on vzorce V, aceton vzorce  
VI a  $\omega$  - metylglyoxalhydrazony vzorce VII a VIII



/V/



/VI/



/VII/ a

/VIII/

kde v případě, kdy

Ar = p -CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> jedná se

o sloučeniny vzorce VII,

jestliže Ar = p-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> jde

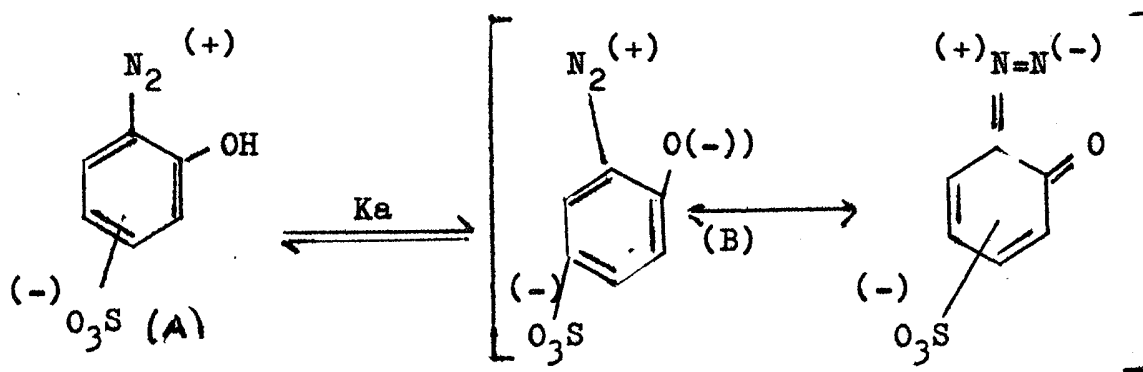
o sloučeniny vzorce VIII

Diazonaftoly patří mezi neklasické aktivní komponenty pro C- i N- kopulační reakce, kdy mohou vykazovat vlastnosti aromatických, ale i alifatických diazosloučenin. Základní<sup>re</sup> aktivita diazoniových solí v azokopulačních reakcích je vyšší než u těchto diazooxidů a to zejména ve vztahu k 1,2- diazooxydům i při prokázaném uniformním mechanismu / Kazitsyna, L.A., Klyueva M.D., Romanova K.V. : Dokl.Akad.Nauk SSSR 183, 105 /1968/<sup>obou typů</sup> species aktivních komponent. To se také projevuje v dosud neexistující efektivní chemické metodě, která by umožňovala jejich především správné stanovení.

Pro analytické stanovení diazosloučenin jsou s výhodou používány destrukční metody indikující produkt dediazotační reakce molekulární dusík, nebo kopulační reakce s běžnými, především aromatickými hydroxisloučeninami. Species z diazooxidů v těchto dvou typických reakcích diazoniových sloučenin reaguje až za výrazné termodynamické stimulace a ještě s nepoužitelně nízkou rychlostí i konverzí. Jedinou doposud používanou adekvátně efektivní metodikou / Spencer G., Taylor F.J.. : J.Soc.Dyers Col. 63, 394 /1947/ je gasometrické stanovení založené na fotodestruktivním mechanismu, vyžadující však nestandardní a náročnou aparaturu s fotochemickým reaktorem.

Analytická použitelnost C-kopulační reakce byla vyřešena zvládnutím dvou stěžejních problémů: volbou vhodných kopulačních komponent pro rychlý a kvantitativní průběh a nalezením vhodných podmínek pro efektivnost transformace. Požadavkům aktivní kopulační komponenty nejlépe vyhovují sloučeniny vykazující strukturu s uchycením volného elektronového páru na reaktivním atomu uhlíku a jako jsou  $\beta$ -dikarboxylové sloučeniny a další aktivované C-H sloučeniny, které umožňují tvorbu konjugované báze. Tento požadavek je vzhledem k jejich  $pK_a$  hod-

notám 6 až 10,5 snadno akceptovatelný a přitom vlastní reakce je realizovatelná bez termodynamické stimulace. V pH rozsahu obvykle používaném pro kopulační reakce -9 až 12 dochází k tvorbě výhodné formy species aniotu B oproti uvažované formě zwitteriontu A



která je vhodnější pro elektrofilní substituci.

Způsob stanovení kvantitativního diazonaftolů vzorce I a II a jim příbuzných sloučenin C-kopulační reakcí spočívá tedy podle vynálezu v tom, že se na uvedené diazonaftoly působí aktivovanými sloučeninami s vazbami C-H za vzniku kvantitativně červeně zabarvených azosloučenin, které se stanoví v kombinaci s následně indikující spektrofotometrickou metodou.

V kvantitativní verzi kopulační reakce je ze všech aspektů pro analytickou použitelnost i z některých manipulačních hledisek nejvýhodnější používání acetoacetanilidu, jehož přidavkem dávají diazonaftoly červené zbarvení. Měření jeho absorpance při  $480 \pm 5$  nm, v případě 1-diazo-2-naftol-4-sulfokyseliny a jejího 6-nitroderivátu a srovnání s kalibrační křivkou poskytuje koncentraci diazonaftolsulfokyseliny. Alkalita prostředí se s výhodou může pohybovat v rozmezí hodnot pH 8,5 až 10,5 a je snadno realizovatelná roztoky alkalických uhličitů. Vlastní transformaci vzorku s činidlem je nejlépe provádět v malých objemech za vysokých koncentrací a po krátkodobém proběhnutí přeměny pouze doplnit v odměrce po značku. Řádově dvoj- až trojnásobný přebytek kopulační komponenty nejen zaručuje kvantitativní přeměnu, ale i současně eliminuje veškeré možné simultánně pro-

bíhající děje a především neposkytuje žádný časový prostor pro průběh parazitního rozkladu stanovované komponenty. Za těchto podmínek celý postup vyžaduje maximálně 30 minut a vlastní manipulovatelnost a postačující přibližné navážky činidla veškerou rutinní práci zkracují na minimum a je tak zvýšena operativnost seriových stanovení. Při modifikaci podmínek lze použít tuto metodiku s úspěchem pro analýzu i stopávých množství a při vnášených stechiometrických poměrech reagujících komponent umožňuje využít i kinetické metody.

Vlastní aplikace této analytické metody umožňuje pro technologický proces takovou informaci, která zaručuje při dodržení podstatných parametrů výrobního procesu, zejména v oblasti produkce metalokomplexních barviv a azobarviv na bázi výše uvedených sloučenin, dodržet u výsledného barviva konstantní sílu a neměnný odstín. Správnost této metody je nepopíratelným rysem postupu podle vynálezu bez jakýchkoliv technicky náročnějších požadavků. Metoda má standardní odchylku  $\pm 0,1 \%$ , přesahující požadavky na použitou metodiku při její výrazné jednoduchosti. Nezbytnost přesného a správného stanovení těchto komponent je určujícím faktem pro úspěšnost bezizolačních nebo kontinuálních technologií. Vlastní chemickou účinnost metody lze zvýšit za přítomnosti amokomplexů  $Zn^{2+}$  iontů, které interreagují s oběma komponentami. Jako středně silná Lewisova kyselina výrazně stabilizuje elektrofilitu diazonaftolů tím, že znemožňují vzájemný intramolekulární atak sousedního <sup>elektrofilního</sup> centra s nukleofilním na pětičlenný heterocyklus. Svým koordinativním způsobem na kopulační komponentu vytváří prekursor pro tvorbu reaktivního karbaniontu a tak se dosahuje i blokování náročnějšího procesu, který postupuje přes cyklický intermediární produkt zahrnující následné otevření kruhu na výslednou azodloučeninu.

Způsob analytického stanovení podle vynálezu je dále ilustrován v následujících příkladech, které však rozsah vynálezu neomezuje.

#### Příklad 1

Přesná navážka 0,1 g standardů barviv 1-diazo-2-naftol-4-sulfokyselina popřípadě 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfokyselina-- $\rightarrow$  acetoacetanilid se rozpustí potřebným množstvím uhličitanu sodného, cca 2,5 g a doplní po značku odměrky 250 ml destilovanou vodou. Z takto připraveného zásobního roztoku jsou pipetovány celistvé objemy 1,2, až 5 ml do 100ml odměrek a doplňovány po značku destilovanou vodou. Z této řady je proměřením absorbance při 480 nm získána kalibrační přímka.

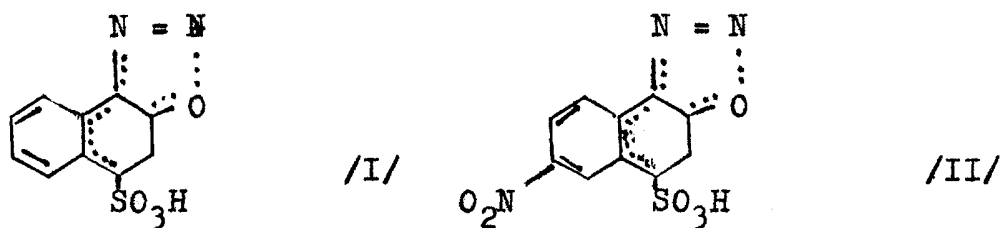
#### Příklad 2

Alternativní způsob kalibrace vychází z čistých standardů diazonaftolů vzorců I a II. Přesně navážené množství diazonaftolu dříve uvedeného vzorce I popřípadě vzorce II 0,1 g acetoanilidu a 2,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  rozpuštěna v co nejmenším objemu vody. Ponecháno cca 10 minut reagovat a potom se teprve doplní destilovanou vodou po značku. Další postup pro získání kalibrační přímky je stejný jako u prvního způsobu kalibrace ze standardů výsledných azobarviv.

#### Příklad 3

Vlastní stanovení diazonaftolů dříve uvedených vzorců I a II ve vzorcích je prováděno naprosto stejně jako při alternativním způsobu kalibrace. Lze tak při zachování stejných navážek přímo z poměrů absorbancí určit procentický obsah diazesloučeniny v provozním vzorku, popřípadě z kalibrační závislosti se standardními barvivou přepočtem přes molekulové hmotnosti.

1. Způsob kvantitativního stanovení diazonaftolů vzorce I a II



a jím příbuzných sloučenin C-kopulační reakcí vyznačený tím, že se na uvedené diazonaftoly působí aktivovanými sloučeninami s vazbou C-H za vzniku kvantitativně červeně zbarvených azosloučenin, které se stanoví v kombinaci s následně indikující spektrofotometrickou metodou.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se stanovení provádí v rozsahu pH 8,5 až 10,5, přičemž hodnota pH se nastaví uhličitanem sodným.
3. Způsob podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že se stanovení provádí za přídavku  $Zn^{2+}$  ve formě tetraamokomplexu.