

Выбор оптимальных условий и контроль процесса диазотирования Азоамина А красного

Ю. В. Суворова,[@] И. С. Нагибнев, Е. А. Данилова

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Российская Федерация

[@]E-mail: yuliya_butina@mail.ru

В преддверии 90-летия со дня рождения члена-корреспондента РАН, д.х.н., профессора Ворожцова Георгия Николаевича, внесшего существенный вклад в развитие класса кубогенов и методов их использования по разным способам крашения и печати, получившего водорастворимые красители и на их основе разработавшего сверхтонкие селективные поляроиды, изолирующие покрытия, занимавшегося синтезом полупродуктов, нельзя не вспомнить его деда – Ворожцова Н.Н. (старшего), который посвятил всю свою научную деятельность развитию химии органических красителей. Кафедра технологии тонкого органического синтеза ИГХТУ, научный багаж которой закладывался еще в 20-е годы прошлого столетия под руководством Н.Н. Ворожцова (старшего), продолжает развивать исследования не только в области химии макрогетероциклических соединений, способных проявлять различные биологические активные, электрохимические, каталитические свойства, но и совместно с промышленными партнерами успешно работает в области химии органических пигментов с целью улучшения их колористических характеристик и оптимизации процесса их синтеза.

Ключевые слова: Пигменты, диазотирование, редокс-потенциал, условия синтеза, красители.

Selection of Optimal Conditions and Control of the Azoamine Red A Diazotization Process

Yuliya V. Suvorova,[@] Ivan S. Nagibnev, and Elena A. Danilova

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russian Federation

[@]Corresponding author E-mail: yuliya_butina@mail.ru

Preparatory to the 90th anniversary of the birth of Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Professor Georgy Nikolaevich Vorozhtsov, who made a significant contribution to the development of the cubogens class of and methods for their use in various dyeing and printing processes, obtained water-soluble dyes and, based on them, developed ultra-thin selective polaroids and insulating coatings, and was involved in the synthesis of semi-products, we cannot help but remember his grandfather, N.N. Vorozhtsov (Sr.), who devoted his entire scientific career to the development of organic dye chemistry. The Department of Fine Organic Synthesis Technology at ISUCT, whose scientific foundations were laid back in the 1920s under the leadership of N.N. Vorozhtsov (Sr.) continues to develop research not only in the field of macroheterocyclic compounds chemistry capable of exhibiting various biologically active, electrochemical, and catalytic properties, but also, together with industrial partners, successfully works in the field of organic pigments chemistry with the aim of improving their coloristic characteristics and optimizing the their synthesis process.

Keywords: Pigments, diazotization, redox-potential, synthesis condition, dyes.

Введение

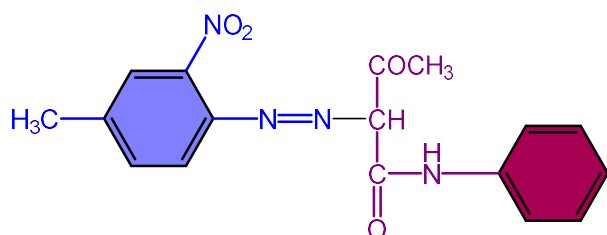
Вспоминая Николая Николаевича Ворожцова (старшего), нельзя пройти мимо того факта, что существующая ныне кафедра технологии тонкого органического синтеза (ТТОС) берет свои истоки от кафедры «Химическая технология красящих веществ», которая была создана в 1920 г., как основная кафедра химического факультета Иваново-Вознесенского политехнического института. Заведующим кафедрой был назначен Николай Николаевич Ворожцов (старший), выдающийся химик-органик, внесший неоценимый вклад в развитие химической науки, высшего образования и анилино-красочной промышленности.^[1,2]

Николай Николаевич родился в Иркутске в семье торгового служащего.^[1] В 1904 году окончил химическое отделение Томского технологического института. В 1916 году защитил кандидатскую диссертацию. С 1920 по 1924 гг. Ворожцов Н.Н. трудился в стенах Иваново-Вознесенского политехнического института, где прошел все ступени роста от ординарного профессора, заведующего кафедрой, декана химического факультета до ректора института (1922–1924 гг.). Николай Николаевич был крупным ученым в области технологии органических красителей и в то же время отличным практиком, знавшим промышленное производство. В 1924 г. он переехал в Москву и с 1926 г. руководил кафедрой Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева.^[2,3]

Кафедра ТТОС продолжает работать в области органических красителей азо- и фталоцианинового классов.^[4-6]

В настоящее время перед производителями органических красителей и пигментов стоит актуальная задача, заключающаяся в точном определении окончания реакции диазотирования. Препаративный метод с использованием йодкрахмального индикатора^[7] не всегда корректно указывает на завершение реакции, поэтому на производстве обычно закладывают дополнительную после проведения процесса диазотирования.

Целью данной работы явилось определение не только окончания реакции диазотирования в режиме реального времени путем контроля величины редокс-потенциала (окислительно-восстановительного потенциала), но и выбор оптимальных условий проведения диазотирования Азомина красного А (3-нитро-4-аминотолуола), являющегося диазосоставляющей в синтезе Пигмента желтого светопрочного.^[7]



Пигмент желтый светопрочный

Экспериментальная часть

Диазотирование Азомина красного А. В химический стакан загружают 28,6 мл воды и 11,76 г технического Азомина красного А (10,42 г в пересчете на 100 %, 0,069 моль). Реакционную массу размешивают в течение 15 мин. В суспензию Азомина красного А добавляют минеральную кислоту, смесь продолжают размешивать в течение 1,5 ч для солеобразования. Затем охлаждают до 0–2 °С и в течение 5 мин загружают 5,29 г технического нитрита натрия (5,21 г в пересчете на 100 %, 0,076 моль), растворенного в 20 мл воды. Дают выдержку в течение 1,5 ч при 5–7 °С, контролируя наличие ясного избытка соляной кислоты (проба на бумагу “Конго”) и избытка азотистой кислоты (проба на йодкрахмальную бумагу). Перед очистной фильтрацией загружают 0,14 г фильтроперлита. Полученный раствор диазосоединения отфильтровывают. Перед сочетанием избыток азотистой кислоты снимают добавлением 10%-ного раствора сульфаминовой кислоты до отрицательного результата по йодкрахмальной бумаге.

Приготовление раствора натриевой соли анилида ацетоуксусной кислоты. В химический стакан загружают 61,43 мл воды, 4,95 мл 40% раствора гидроксида натрия (2,85 г в пересчете на 100%, 0,071 моль), 12,28 г анилида ацетоуксусной кислоты (АУК) (12,23 г в пересчете на 100 %, 0,069 моль). Размешивание ведут до полного растворения.

Получение Пигмента желтого светопрочного. В химический стакан загружают 286 мл воды, 4,36 мл 99,8% уксусной кислоты (4,57 г в пересчете на 100%, 0,076 моль). Быстро приливают раствор анилида АУК. Раствор диазосоединения придают с такой скоростью, чтобы не появлялся его избыток (проба с раствором Аш-кислоты), контролируя pH 4,3–4,5. Температуру в процессе сочетания поддерживают не более 22 °С. Суспензию пигмента размешивают в течение 30 мин и отфильтровывают, промывая 2 л воды. Пасту пигмента высушивают в сушильном шкафу при 70 °С до постоянной массы.

Диазотирование в соляной кислоте. Добавлено 15,39 мл 32,8% соляной кислоты (5,87 г в пересчете на 100%, 0,161 моль). Выход: 83,39% (22,62 г).

Диазотирование в серной кислоте. Добавлено 15,82 мл 94% серной кислоты (27,24 г в пересчете на 100%, 0,278 моль). Выход: 89,58% (24,3 г).

Измерение редокс-потенциала. Для контроля величины редокс-потенциала использовали pH-метр PHS-3C, позволяющий проводить измерение электродного потенциала. Перед каждым использованием прибора проводили его калибровку. Для этого электрод, промытый дистиллированной водой, последовательно погружали в стандартные буферные растворы с pH 6,86, 4,00 и 9,18. Перед погружением в каждый буферный раствор и после завершения калибровки электрод промывали дистиллированной водой.

Значения редокс-потенциала фиксировали постоянно в процессе проведения реакции диазотирования Азомина красного А.

Результаты и их обсуждение

Усовершенствование и оптимизация методик синтеза органических красителей и пигментов по-прежнему остаются актуальными задачами особенно в условиях снижения импорта зарубежных аналогов.

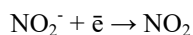
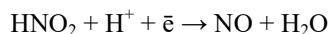
Пигмент желтый светопрочный находит широкое применение в окрашивании пластиковых изделий (упаковочные материалы, игрушки, бытовая техника), текстильных материалов, а также в производстве автомобильных, промышленных, фасадных красок, требующих устойчивости к воздействию ультрафиолетового

излучения и выцветанию.^[8-13] Синтезируется посредством последовательных реакций: диазотирования Азоамина красного А и сочетания образовавшейся на первой стадии соли диазония с анилидом ацетоуксусной кислоты.

Одной из контрольных точек данного процесса является окончание реакции диазотирования и своевременное снятие избытка азотистой кислоты. Данная стадия в производстве занимает более 5 ч. Нами предложено вести контроль за реакцией диазотирования путем измерения редокс-потенциала на протяжении всего процесса. В литературе^[14] предложен метод автоматического контроля за процессом диазотирования, основанный на фиксировании увеличения значения редокс-потенциала: в момент завершения реакции возникает скачок с последующим уменьшением его значения. Однако авторы не указывают, какие полуреакции контролируются ими.

Редокс-потенциал не является прямым параметром, фиксируемым в реакции диазотирования, но наряду с основной реакцией протекает реакция разложения азотистой кислоты, которую можно использовать в качестве своеобразного «маркера» этого процесса.

Еще в 1989 году обнаружено,^[15] что концентрацию нитрита натрия в растворах в процессе диазотирования можно определять простым способом с помощью электрохимического метода анализа с использованием реакции разложения азотистой кислоты:



При измерении редокс-потенциала в процессе диазотирования Азоамина красного А при быстром (в течение 5 мин) добавлении всего количества нитрита натрия нами зафиксирован скачок потенциала на 60 мин (Рисунок 1).

Таким образом, увеличение значения редокс-потенциала до 265 мВ, вероятно, связано с увеличением скорости реакции разложения азотистой кислоты и замедлением скорости реакции диазотирования.

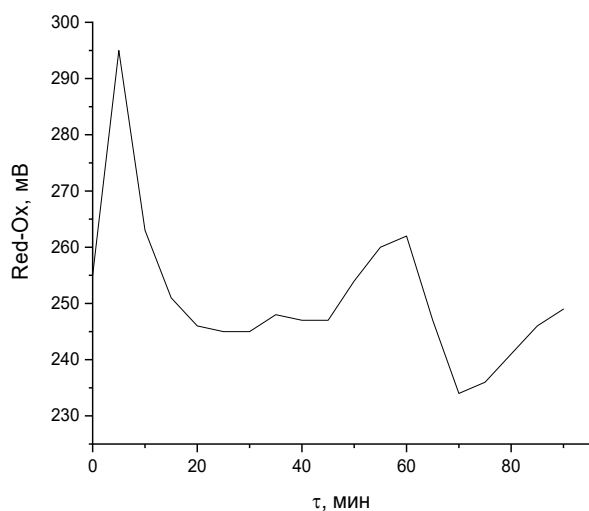


Рисунок 1. Зависимость редокс-потенциала от времени в процессе диазотирования Азоамина красного А.

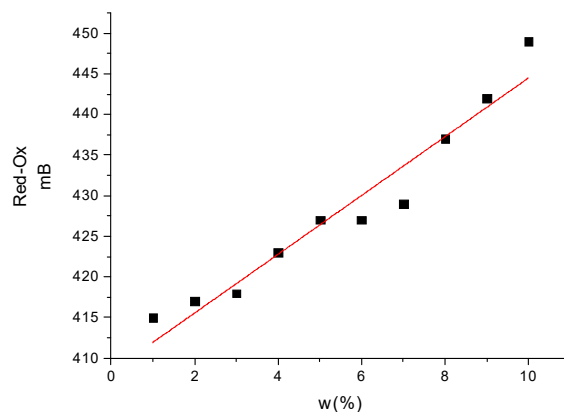


Рисунок 2. Зависимость ОВР-потенциала от концентрации раствора нитрита натрия.

Для объяснения возникновения первого скачка потенциала (295 мВ, 5 мин) мы построили калибровочный график зависимости значения редокс-потенциала от концентрации раствора нитрита натрия (Рисунок 2). Для этого проводили «холостой» эксперимент, во время которого фиксировали значение редокс-потенциала в момент разложения азотистой кислоты, образующейся при взаимодействии раствора нитрита натрия с соляной кислотой.

Как видно из Рисунка 2, значения редокс-потенциала увеличивались с повышением концентрации раствора нитрита натрия. Полученные данные хорошо объясняют первоначальное повышение редокс-потенциала (Рисунок 1) в момент добавления нитрита натрия, что говорит о быстром накоплении азотистой кислоты и ее разложении.

Известно, что чем меньше основность амина, тем более кислой должна быть среда при диазотировании.^[7] Данные по изменению кислотности среды при диазотировании с течением времени приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Изменение значений pH в процессе проведения реакции диазотирования Азоамина красного А

Солеобразование		Диазотирование		Выдержка	
Время	pH	Время	pH	Время	pH
0	-0,11	0	0,9	0	1,35
20	0,23	5	1	20	1,45
40	0,35	10	1,07	40	1,58
60	0,4	15	1,2	60	1,6

Как видно, из данных Таблицы 1, с увеличением времени выдержки кислотность уменьшается, но $\text{pH} < 2$. Вероятно, снижение кислотности приводит к снижению концентрации атакующих электрофильных частиц и уменьшению устойчивости диазосоединения. Поэтому при завершении процесса диазотирования Азоамина красного А в среде соляной кислоты в реакционной массе остается большое количество непрореагировавшего осадка. Известно,^[16] что для диазотирования среднеосновных аминов, плохо растворяющихся в соляной

кислоте, используют серную. В связи с этим, нами был выполнен ряд экспериментов по диазотированию Азоамина красного А в среде серной кислоты (в Экспериментальной части приведен наилучший результат). Показано, что амин полностью вступает в реакцию, благодаря чему выход пигмента увеличивается с 83,39% до 89,58%.

Выводы

Таким образом, с помощью измерения значения редокс-потенциала нам удалось установить, что реакция диазотирования может быть остановлена на 60 мин. Замена соляной кислоты на серную при диазотировании Азоамина красного А позволила увеличить степень превращения исходного амина и повысить выход целевого продукта.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № FZZW-2023-0009. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FZZW-2023-0009).

Список литературы

References

1. In: *History of Organic Chemistry in Russian Universities* (Beloglazkina E.K., Beletskaya I.P., Nenaidenko V.G., Eds.) Moscow: Tekhnosfera, **2018**. pp. 413–416. ISBN 978-5-94836-536-7 [в кн.: *История органической химии в университетах России* (Белоглазкина Е.К., Белецкая И.П., Ненайденко В.Г., ред.), М.: Техносфера, **2018**. с. 413–416].
2. Koifman O.I., Ganyushkina V.V., Malyasova A.S. *Scientific Schools of Ivanovo Chemical Technology: through the Prism of History*. Ivanovo: Ivanovo State University of Chemistry and Technology, **2020**. pp. 114–122. ISBN 978-5-9616-0561-7 [Койфман О.И., Ганюшкина В.В., Малиасова А.С. *Научные школы Ивановского химтеха: сквозь призму истории*. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, **2020**. с. 114–122].
3. Antipin I.S., Kazymova M.A., Kuznetsov M.A., Vasilyev A.V., Ishchenko M.A., Kiryushkin A.A., Kuznetsova L.M., Makarenko S.V., Ostrovskii V.A., Petrov M.L., Solod O.V., Trishin Y.G., Yakovlev I.P., Nenaidenko V.G., Beloglazkina E.K., Beletskaya I.P., Ustynyuk Y.A., Solov'ev P.A., Ivanov I.V., Malina E.V., Sivova N.V., Negrebetskii V.V., Baukov Y.I., Pozharskaya N.A., Traven' V.F., Shechekotikhin A.E., Varlamov A.V., Borisova T.N., Lesina Y.A., Krasnokutskaya E.A., Rogozhnikov S.I., Shurov S.N., Kustova T.P., Klyuev M.V., Khelevina O.G., Stuzhin P.A., Fedorov A.Y., Gushchin A.V., Dodonov V.A., Kolobov A.V., Plakhtinskii V.V., Orlov V.Y., Kriven'ko A.P., Fedotova O.V., Pchelintseva N.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Klimochkin Y.N., Klimochkina A.Y., Kuryatnikov V.N., Malinovskaya Y.A., Levina A.S., Zhuravlev O.E., Voronchikhina L.I., Fisyuk A.S., Aksenov A.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V. *Zh. Org. Khim.* **2017**, 53(9), 1257–1408 (*Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53(9), 1275–1435. DOI: 10.1134/S1070428017090019).
4. Znoyko S.A., Maizlish V.E., Koifman O.I. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* **2024**, 67(1), 6–35. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6859.
5. Demidova E.I., Znoyko S.A., Molchanov E.E., Maizlish V.E., Petrov O.A. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* **2025**, 68(2), 52–61. DOI: 10.6060/ivkkt.20256802.7160.
6. Danilova E.A., Galanin N.E., Islyaikin M.K., Maizlish V.E., Berezina G.R., Rummyantseva T.A., Suvorova Yu.V., Znoiko S.A., Kustova T.V. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* **2023**, 66(7), 111–119. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6826j.
7. Stepanov B.I. *Introduction to the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, 2nd ed. Moscow: Chemistry, **1977**. 448 p. [Степанов Б.И. *Введение в химию и технологию органических красителей*. Изд. 2-е, пер. М.: Химия, **1977**. 448 с.].
8. Sanzheeva E.B. *Ros. Khim. Zh. [Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-ba)]* **2025**, 69(2), 108–119.
9. Odintsova O.I., Vladimirtseva E.L., Kozlova O.V., Smirnova S.V., Lipina A.A., Petrova L.S., Erzunov K.A., Konstantinova Z.A., Zimmurov A.R., Bykov F.A., Melnikov A.G. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* **2023**, 66(7), 173–184. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6844j.
10. Yaminzoda Z.A., Ikrami M.B., Odintsova O.I., Kozlova O.V., Cheshkova A.V. *Ros. Khim. Zh. [Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-ba)]* **2023**, 67(3), 84–89.
11. Khankhasaeva S.T., Badmaeva S.V. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* **2022**, 65(5), 23–29. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6438.
12. Karandaeva O.N., Denkova E.V., Pavlov K.S., Smeyanova N.K., Shalina N.A., Shevchenko A.V. *Ros. Khim. Zh. [Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-ba)]* **2025**, 69(1), 66–72.
13. Smirnova N.N., Pokryshkina A.S., Smirnov K.V. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* **2022**, 65(1), 30–37. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6378.
14. Luparev V.I., Aleinikov M.I., Koltsov V.A., Kalinov B.P., Bolshakov I.V., Demin V. USSR Patent No. 889658. *Method for automatic control of a periodic diazotization process and device for its implementation*. declared 13.03.1980; published 15.12.1981 [Лупарев В.И., Алейников М.И., Кольцов В.А., Калинов Б.П., Большаков И.В., Демин В.М. Патент №889658 СССР. *Способ автоматического регулирования периодического процесса диазотирования и устройство для его осуществления*. заявл. 13.03.1980; опубл. 15.12.1981].
15. Rakoczi F., Förtsch B. Patent USA 4845638. *Method of eliminating excess nitrite in diazotisation solutions*. declared 08.09.1986; published 04.07.1989.
16. Vorozhtsov N.N. *Fundamentals of the Synthesis of Intermediate Products and Dyes: a Textbook for Chemical-Engineering Universities* (prepared for publication by N.N. Vorozhtsov Jr). 4th ed. Moscow: Goskhimizdat, **1955**. 839 p. [Ворожцов Н.Н. *Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей: учеб. пособие для хим.-технол. вузов* (подготовлено к печати Н.Н. Ворожцовым мл.), 4-е изд. М.: Госхимиздат, **1955**. 839 с.].

Received 15.10.2025

Accepted 06.11.2025