

УДК 547.556.5+556.7

М.Г. Волосянко, Є.Р. Лучкевич, І.В. Лахнюк

## Кисотно-основні перетворення 4,4'-тетразодифенілсульфаміду

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

За допомогою потенціометричного титрування, спектральних та кінетичних методів визначено параметри кислотно-основних перетворень у водно-лужному середовищі та вивчено кінетику розкладу 4,4'-тетразодифенілсульфаміду. Для цієї сполуки характерне послідовне приєднання чотирьох гідроксильних груп. Найбільша швидкість розкладу 4,4'-тетразодифенілсульфаміду спостерігається при  $pK_a/2$ , як і у випадку бензендіазоніїв. Встановлено, що механізм розкладу залежить від рН середовища та від концентрації діазогідроксидної форми.

**Ключові слова:** діазосполука, константа кислотності, константа швидкості розкладу, спектрофотометричний метод, потенціометричний метод.

M.G. Volosyanko, E.R. Luchkevich, I.V. Lakhnyuk

## The acid-base conversions of 4,4'-tetrazodiphenylsulfamide

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The parameters of acid-basic conversions in an aqueous-alkaline medium are defined with potentiometry, spectral and kinetic methods. The decomposition kinetic of 4,4'-tetrazodiphenylsulfamide has been studied. It is shown that this compound is characterized by consecutive addition of four hydroxyl groups. The maximum rate of 4,4'-tetrazodiphenylsulfamide's decomposition is at  $pK_a/2$  the same as for the benzenediazonium compounds. It is determined that decomposition mechanism depends on pH of medium and concentration of the diazohydroxyl form.

**Key words:** diazocompound, acid constant, constant of decomposition rate, azocoupling, spectrophotometric method, potentiometric method.

*Стаття поступила до редакції 12.06.2008; прийнята до друку 4.09.2008.*

### Вступ

Механізм перетворення солей діазонію, що відбуваються у водному середовищі, можна уявити як сукупність протолітичних та ізомерних переходів. Під сучасну пору, завдяки розвитку та удосконаленню фізико-хімічних методів аналізу, схема перетворень діазосполук отримала пояснення з кількісної сторони. Різноманітність переходів між цими формами зведено до ряду кислотно-основних та ізомерних відношень, які можна зобразити схемою (рис.1) [1-3].

Оскільки більшість робіт присвячені вивченню механізму перетворення діазосполук на прикладі

нітро- і сульфопохідних бензен- та нафталендіазоніїв, тому одним із можливих шляхів поступу у цих дослідженнях може бути розширення об'єктів дослідження, серед яких можна назвати бісдіазопохідні діазосполук бензенового ряду.

Мета роботи полягала у вивченні кислотно-основних властивостей та стереоізомерних переходів 4,4'-тетразодифенілсульфаміду.

### I. Експериментальна частина

Діазотування 4,4'-діамінодифенілсульфаміду проводили за стандартною методикою. Очистку

4,4'-тетразодифенілсульфаміду від домішок здійснювали методом фільтрації з активованим вугіллям. Стабілізацію та осадження діазосполуки проводили натрій тетрафторборатом [4]. Очищення азоскладової проводили методом пересадження у присутності активованого вугілля.

Константи кислотності визначались методом спектрофотометричного та потенціометричного титрування.

Спектрофотометричне визначення констант кислотності діазоній-катиону проводили на Spekol 11 при внесенні кислого розчину солі діазонію у буферний розчин, який знаходився безпосередньо у кюветі.

При потенціометричному титруванні кислий розчин діазоскладової титрували 1н розчином натрій гідроксиду. Концентрацію діазосполуки вибирали з розрахунку 0,1н розчину в точці напівнейтралізації [5]. Визначення  $pH$  середовища проводили за допомогою

потенціометра pH-150.

Швидкість розкладу діазосполуки визначали за методикою запропонованою Г. Цолінгером [6], за якою кінетику розкладу досліджували за зміною концентрації йонів діазонію у розчині з певним значенням  $pH$  середовища. Через певні проміжки часу відбирали аліквоти і додавали їх до розчину активної азоскладової (у нашому випадку 4-аміно-5-гідрокси-2,7-нафталендисульфонова кислота). Концентрацію утвореного азобарвника визначали колориметрично ( $\lambda = 540$  нм).

Дослідження проводились за температури 20°C. Використовували 0,1н буферні розчини на основі одно- і двозаміщених фосфатів натрію, натрій тетраборату, хлоридної кислоти і натрій гідроксиду. Йонну силу, яка становила 0,25, досягали додачею необхідної кількості калій хлориду.

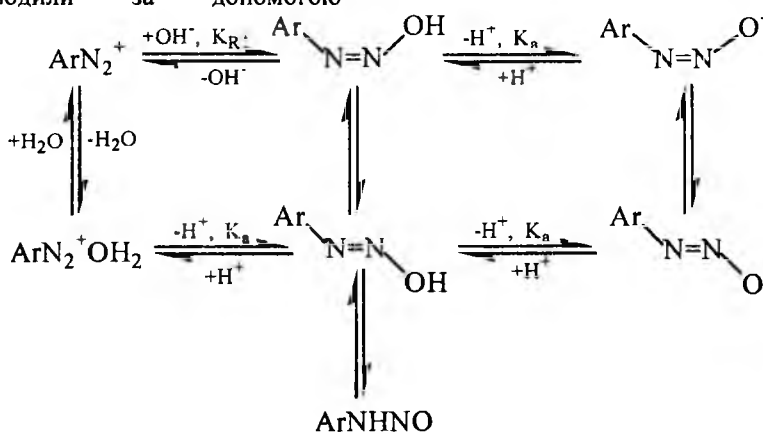


Рис. 1. Схема перетворень ароматичних діазосполук.

## II. Результати та обговорення

За аналогією з похідними бензендіазонію схема перетворень 4,4'-тетразодифенілсульфаміду повинна включати діазоній-катион, діазогідрат та діазотат-аніон [1-3, 5]. Оскільки 4,4'-тетразодифенілсульфамід має дві діазогрупи, то кількість кислотно-основних форм значно збільшується (рис.2). Як видно з рис. 2, на першому етапі має місце взаємодія гідроксид-аніону з діазогрупою із утворенням діазоній-катион-діазогідрокси (II). Взаємодія з другим гідроксид-аніоном може приводити до утворення бісдіазогідрокси (III) або до утворення діазоній-катион-діазотат-аніону (IV). Взаємодія з третім гідроксид-аніоном приводить до утворення діазотат-аніону-діазогідрокси (V) і на четвертій, заключній стадії, має місце утворення бісдіазотат-аніону (VI).

Кожне з цих приєднань гідроксид-аніону буде характеризуватися певними величинами константи кислотності, відповідно  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  і  $K_4$ . Для визначення констант кислотності 4,4'-

тетразодифенілсульфаміду були використані методи потенціометричного і спектрофотометричного титрування.

Методом спектрофотометричного титрування було отримано значення констант кислотності  $9,3 \pm 0,04$  і  $10,7 \pm 0,32$ . Одержані дані можна інтерпретувати так: величина константи кислотності 9,3, яка визначена при титруванні в слаболужному середовищі відповідає приєднанню одного гідроксид-аніону з утворенням діазогідрокси (II), що відповідає  $K_1$  на нашій схемі; величина 10,7 ( $K_2$ ) відповідає приєднанню двох діазогідрокси-аніонів і утворенню діазоформ (III) або (IV). Згідно [7], константа кислотності бензендіазонію, за умов приєднання одного гідроксиду дорівнює  $13,4 \pm 0,16$ . Видно, що кислотність 4,4'-тетразодифенілсульфаміду значно вища, ніж у бензендіазонієвого катиону. Це пов'язано з впливом сильної електроноакцепторної діазогрупи в іншому ядрі. Виходячи з величини константи кислотності  $K_2$  і співвідношення констант кислотності  $K_R \ll K_a$ , для похідних бензендіазонію можна припустити,

що рівновага між формами (III) і (IV) повинна бути зміщена у сторону утворення продукту (IV).

Потенціометричним титруванням не вдається розрізнити приєднання одного, двох або більше гідроксид-аніонів. Тому, ймовірно, що отримана даним методом величина константи кислотності  $23,2 \pm 0,24$ , характеризує сумарну константу кислотності в розрахунку на одну діазогрупу.

Для вибору оптимальних умов азосполучення та підтвердження константи кислотності проведено дослідження швидкості розкладу діазоній-катиону при різних значеннях рН середовища (табл. 1).

Кінетична залежність швидкості розкладу діазоній-катиону від рН середовища має наступний вигляд (рис.3).

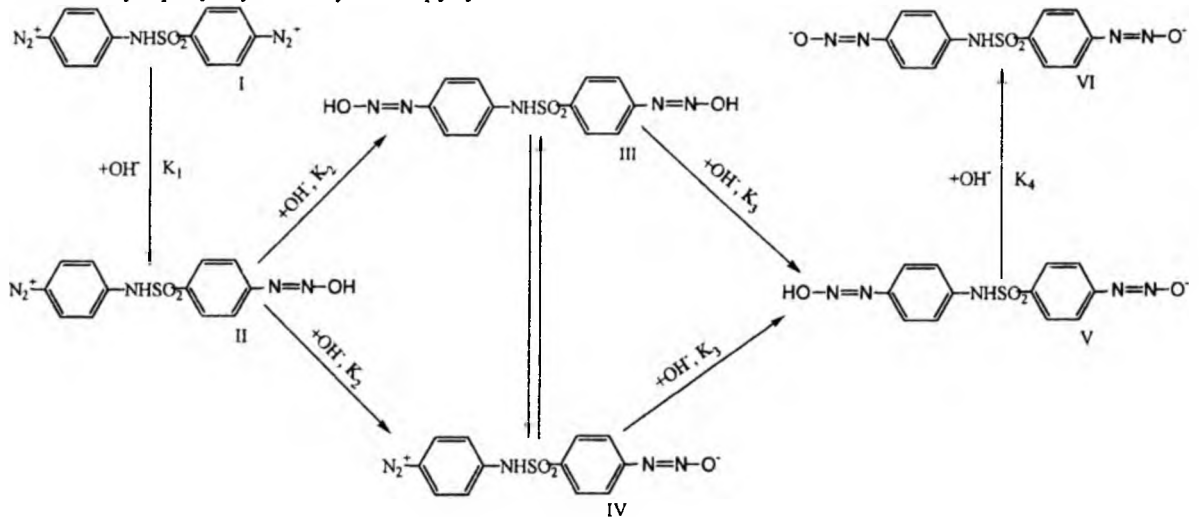


Рис.2. Схема перетворень 4,4'-тетразодифенілсульфаміду.

Таблиця 1

Залежність константи швидкості розкладу 4,4'-тетразодифенілсульфаміду від рН середовища

№ п/п	рН	$k \cdot 10^{-3}$	№ п/п	рН	$k \cdot 10^{-3}$
1	2,75	0,3	10	9,8	1,2
2	3,13	0,4	11	9,88	2,0
3	4,91	0,54	12	10,41	3,4
4	5,79	0,61	13	10,8	3,4
5	6,64	0,7	14	11,03	4,7
6	7,13	0,8	15	11,65	3,8
7	8,2	1,05	16	11,93	9,4
8	9,38	0,8	17	12,48	5,4
9	9,65	0,66	18	12,68	2,9

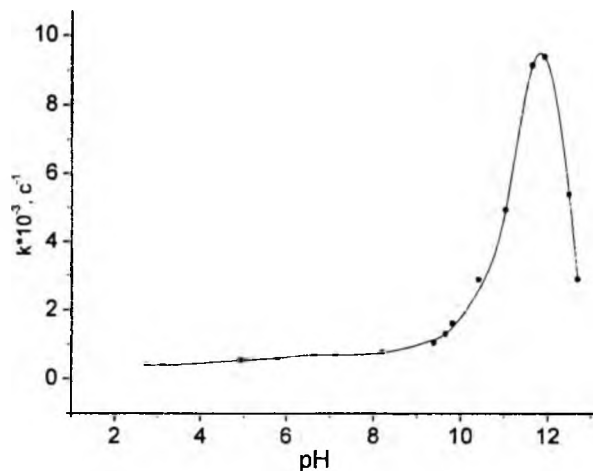


Рис.3. Залежність константи швидкості розкладу 4,4'-тетразодифенілсульфаміду від рН середовища.

Як видно з рис.3, величина константи швидкості розкладу повільно зростає від сильноокислого середовища до слаболужного. У слаболужному середовищі має місце утворення нестійкої форми діазогідрату (III), що приводить до різкого збільшення константи швидкості розкладу.

Згідно літературних даних, константа швидкості розкладу в межах  $pK_c/2$  може бути на кілька порядків більшою, ніж константа швидкості розкладу в слабокислом середовищі. У нашому випадку швидкість розкладу в межах pH 11,5-12 приблизно в 20 раз більша, ніж в кислому середовищі, що говорить про ускладнений характер швидкості розкладу в лужному середовищі. Так, константа швидкості розкладу при pH=9,88 рівна приблизно  $2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ , що співрозмірно швидкості розкладу діазоній-катиону в кислому середовищі, а найбільша константа швидкості розкладу спостерігалась при pH = 11,6 і була рівна  $9,4 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

Як видно з рис.4, на першій стадії має місце швидкий розклад діазосполуки, через деякий час константа швидкості розкладу стабілізується і практично не залежить від часу протікання

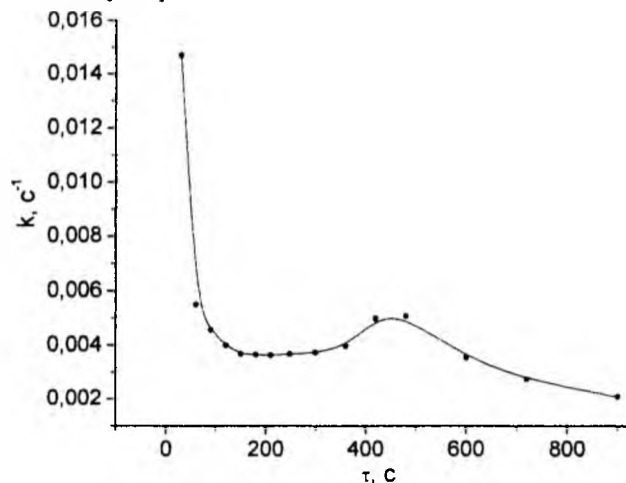


Рис.4. Залежність константи швидкості розкладу від часу протікання процесу.

## Висновки

1. Методами спектрофотометричного і потенціометричного титрування визначено константи кислотності діазоній-катиону  $9,3 \pm 0,04$ , діазоній-катион-діазогідроксида  $10,7 \pm 0,32$  та сумарну константу кислотності в розрахунку на одну діазогрупу  $23,2 \pm 0,24$ .

2. Величина константи швидкості розкладу залишається практично постійною при pH середовища 2-9,5 і має чітко виражений максимум в межах pH=11,5-12, що відповідає максимальній концентрації діазогідрату в точці  $pK_c/2=11,6$  та дорівнює  $9,4 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

3. Незначне збільшення константи швидкості розкладу в межах pH=2-9,5 вказує на

процесу. Це може вказувати на те, що утворення діазоформ (III) і (IV) проходить паралельно, рівновага між ними встановлюється відносно повільно і зміщена в сторону утворення форми (IV). Після того, як рівновага (III) $\leftrightarrow$ (IV) встановиться, швидкість розкладу буде визначатися швидкістю переходу діазоформи (IV) в діазоформу (III). Залежність швидкості розкладу від pH середовища показує, що константа швидкості розкладу в лужному середовищі зростає і досягає максимуму при pH=11,6, що відповідає  $pK_c/2$ . Специфічним є те, що починаючи з pH>9 величина швидкості константи розкладу змінюється в часі, тоді як для pH<9 константа швидкості розкладу повільно падає, що можна інтерпретувати як розклад діазосполуки при даних значеннях pH по мономолекулярному механізму, тоді як при pH>9 спостерігається швидке зростання константи швидкості розкладу в залежності від концентрації гідроксид-аніону, що може вказувати на бімолекулярний механізм розкладу.

безпосередню заміну діазогрупи. В інтервалі pH=9,5-12,6 константа швидкості розкладу суттєво залежить від pH середовища і, відповідно, від концентрації діазогідроксида форми, яка є найменш стійкою.

4. Характер зміни величини константи швидкості розкладу 4,4'-тетразодифенілсульфаміду в лужному середовищі вказує на те, що розклад відбувається за участю кількох діазоформ.

5. Стабілізація величини константи швидкості розкладу, ймовірно, пов'язана з переходом бісдіазогідроксида в більш стійкий діазоній-катион-діазотат-аніон.

## Література

1. Кислотно-основные и стереоизомерные превращения нитробензолдиазониев в водной среде/ Е.Р. Лучкевич, В.Е. Милейко, И.Л. Багал, А.В. Ельцов// Журнал общей химии. – 1986. – Т.56, № 7. – С. 1574-1592.
2. Превращения нафталиндиазониев: I. Механизм превращений 4-сульфонато-1-нафталиндиазония / А.С. Малеваный, И.Л. Багал, Л.М. Быкова, А.В. Ельцов// Журнал общей химии. – 1992. – Т.62, № 7. – С. 1615-1625.
3. Превращения солей нафталиндиазония: II. Превращения солей 1- и 2-нафталиндиазония и их сульфонатозамещенных в водной среде/ А.С. Малеваный, И.Л. Багал, А.В. Ельцов// Журнал общей химии. – 1995. – Т.65, № 4. – С. 637-646.
4. Роз А. Органические реакции. М.: ИЛ, 1951. – Т.5. – С.155-191.
5. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований / Пер. с англ. –Л.: Химия, 1980. – 179 с.
6. ZollingerH. Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds. – Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo, 1994. – 457 с.
7. Реакц. способн. орг. соед./ В.А. Кетлинский, И.Л. Багал, Б.А. Порай-Кошиц. – 1971. - № 8. – С.475.

*Волосянко М.Г.* – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

*Лучкевич Є.Р.* – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

*Лахнюк І.В.* – магістр.

### Рецензент

*Матківський М.П.* – кандидат технічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.