

Azidobasische Eigenschaften des 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthols und des 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthols im Dimethylsulfoxid- und *N,N*-Dimethylformamidmedium

E. ŠIMUNIČOVÁ und D. RÚRIKOVÁ

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Komenský-Universität, 816 50 Bratislava*

Eingegangen am 5. Januar 1977

Zur Publikation angenommen am 28. April 1977

Herrn Professor Ing. S. Stankoviánsky zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wurden die Dissoziationskonstanten des 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthols (PAN) und des 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthols (TAN) im Dimethylsulfoxid- und *N,N*-Dimethylformamidmedium spektrophotometrisch unter Verwendung von Puffergemischen organischer Säuren und ihrer Tetraalkylammoniumsalze bestimmt. Anhand eines Vergleichs der erzielten Ergebnisse wurden Schlußfolgerungen über den Einfluß der Lösungsmittel auf die studierten Gleichgewichte gezogen.

The dissociation constants of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol in dimethyl sulfoxide and *N,N*-dimethylformamide have been determined by means of spectrophotometry using buffer mixtures of organic acids and their tetraalkylammonium salts. On the basis of the results obtained the conclusions concerning the influence of solvents on the studied equilibria have been drawn.

Были найдены константы диссоциации 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола в среде диметилсульфоксида и *N,N*-диметилформамида при помощи спектрофотометрического метода, используя буферные смеси органических кислот и их тетраалкиламмониевых солей. На основании полученных данных сделаны выводы о влиянии растворителей на изучаемые равновесия.

Dimethylsulfoxid (DMSO) und *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gehören zur Gruppe der aproten dipolaren Lösungsmittel. Es sind ausgezeichnete und vielseitige Lösungsmittel für die meisten organischen Substanzen und für viele anorganische Verbindungen. DMSO ist in Hinblick auf das Studium azidobasischer,

komplexbildender sowie von Redox-Gleichgewichten interessant. Vom analytischen Standpunkt ist die Verwendung des DMSO als Lösungsmittel bei Bestimmungen von Substanzen schwachsauren [1—9] und schwachbasischen Charakters [10—12] wichtig und die Verwendung des DMF bei Bestimmungen von Säuren und deren Gemische [13, 14].

Experimenteller Teil

DMSO (Reachim, UdSSR) wurde nach Mitteilung [15] nach Trocknen mit aktiviertem Al_2O_3 durch Vakuumdestillation im Stickstoffstrom gereinigt. Der Wassergehalt im DMSO wurde durch Titration mit Fischer-Reagenz unter biamperometrischer Indikation des Äquivalenzpunktes bestimmt. Er bewegte sich im Bereich 0,04—0,08%.

DMF (Reachim, UdSSR) wurde nach *Kolthoff* [16] gereinigt. Der Wassergehalt schwankte zwischen 0,02—0,05%.

Benzoesäure, Salizylsäure und 5,5-Diäthylbarbitursäure (Lachema, Brno) wurden ebenso wie auch ihre Tetraäthylammoniumsalze nach Mitteilung [17] gereinigt.

Phenol (Forschungsinstitut für Erdöl und Kohlenwasserstoffgase, Bratislava) wurde ohne vorhergehende Reinigung benutzt, sein Tetrabutylammoniumsalz wurde nach einem in [18] beschriebenen Arbeitsgang bereitet.

2,6-Dinitrophenol (Loba Chemie, Wien) und sein Tetraäthylammoniumsalz wurden nach einer Arbeit von *Kolthoff* [19] dargestellt und gereinigt.

4-Nitrophenol (Lachema, Brno) und sein Tetraäthylammoniumsalz wurden nach Arbeitsgang [20] hergestellt und gereinigt.

Toluol-4-sulfonsäure (Lachema, Brno) wurde ohne vorangegangene Reinigung benutzt.

TAN und PAN (Lachema, Brno) wurden durch mehrfache Kristallisation aus Äthanol gereinigt und im Vakuum getrocknet. Ihre Reinheit wurde durch Schmelztemperatur, Elementaranalyse und Papierchromatographie kontrolliert.

Die potentiometrischen pH-Messungen wurden am pH-Meter pHM 4b der Fa. Radiometer unter Verwendung einer Glaselektrode G 202 B und einer in 0,01 M- AgNO_3 getauchten Silberelektrode im entsprechenden Lösungsmittel vorgenommen. Die Glaselektrode wurde vor jeder Meßserie 24 Stunden lang in das entsprechende Lösungsmittel eingetaucht. Zur Messung wurde ein dreiteiliges temperiertes Gefäß benutzt [21], dessen mittlerer Verbindungsteil mit 0,1 M Tetraäthylammoniumperchlorat im jeweiligen Lösungsmittel angefüllt war. Alle Messungen wurden bei 25°C realisiert.

Für die spektrophotometrischen Messungen wurde das Registrierspektrophotometer Specord UV VIS (Zeiss, Jena) und geschlossene Küvetten von der Schichtstärke $d = 1,000$ und 2,001 cm benutzt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Glaselektrode wurde in DMF mit Puffergemischen von 2,6-Dinitrophenol und 4-Nitrophenol und ihrer Tetraäthylammoniumsalze geeicht. Gemäß [16] ist

die Dissoziationskonstante des 2,6-Dinitrophenols in DMF $1,7 \cdot 10^{-6}$ und des 4-Nitrophenols $2,3 \cdot 10^{-13}$

Für die Eichung der Glaselektrode im DMSO wurden 2,6-Dinitrophenol und 5,5-Diäthylbarbitursäure in Verbindung mit ihren Tetraäthylammoniumsalzen und im sauren Medium Toluol-4-sulfonsäure als Puffergemische benutzt. Ihre Dissoziationskonstanten sind im DMSO nach *Kolthoff* [22] $1,26 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-13} , die Toluol-4-sulfonsäure ist vollständig dissoziiert. Der Vorteil der benutzten Puffergemische besteht darin, daß weder 2,6-Dinitrophenol noch 5,5-Diäthylbarbitursäure in den gegebenen Medien einer Homokonjugation unterliegen und daß für die Ausrechnung des pH-Wertes der Lösungen eine einfache, für Wasser gültige Beziehung benutzt werden kann. Für die Ausrechnung des pH von 4-Nitrophenolpuffergemischen mußte auch die Konstante seiner Homokonjugation in Erwägung gezogen werden, die durch *Kolthoff* [16] bestimmt worden war ($\log K_{\text{HA}^-} = 2,3$). Die Ionenstärke der Lösungen wurde mit Tetraäthylammoniumperchlorat bei dem Wert $I = 0,1$ M konstant gehalten.

Für eine Glaselektrode in DMF galt folgende Beziehung zwischen E und pH

$$\text{pH} = \frac{(-74,9 - E)}{58,9} \quad (1)$$

Für die Glaselektrode in DMSO

$$\text{pH} = \frac{(-77,9 - E)}{57,9} \quad (2)$$

Die Konstante E_0 und der Richtungskoeffizient der Geraden wurden aus den Wertepaaren pH und EMK mit der Methode der kleinsten Quadrate errechnet. Die ermittelten Richtungskoeffizienten waren in beiden Fällen in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 59 mV/pH bei 25°C.

Für die Errechnung der Dissoziationskonstanten des PAN und TAN im DMF- und DMSO-Medium mittels Spektrophotometrie wurden die Kurven $A = f(\lambda)$ bei konstanter Konzentration der studierten Substanz und bei allmählich wachsendem pH verzeichnet. Das Gleichgewicht



wurde einem Studium unterworfen. Die diesem Gleichgewicht entsprechenden Werte der Dissoziationskonstanten wurden rechnerisch aus der Beziehung (3) ermittelt und durch graphische und logarithmische Analyse der Abhängigkeiten $A = f(\text{pH})$ nach den Beziehungen (4) und (5)

$$K_a = [\text{H}] \frac{A - \epsilon_1 c_L}{\epsilon_2 c_L - A} \quad (3)$$

$$\frac{c_L}{A} = \frac{1}{\varepsilon_2} + [\text{H}] \frac{A - \varepsilon_1 c_L}{K_a \varepsilon_2 A} \quad (4)$$

$$\log K_a + \text{pH} = \log \frac{A - \varepsilon_1 c_L}{\varepsilon_2 c_L - A} \quad (5)$$

worin ε_1 — molarer Absorptionskoeffizient der undissoziierten Form HL,
 ε_2 — molarer Absorptionskoeffizient der dissoziierten Form L^-

Die vom pH-Wert abhängige stufenweise Dissoziation des TAN wurde im DMSO-Medium mit Puffergemischen von Benzoesäure und 5,5-Diäthylbarbitursäure mit ihren Tetraäthylammoniumsalzen erzielt, die vom pH-Wert abhängige stufenweise Dissoziation des PAN im DMSO-Medium mit Puffergemischen, die 5,5-Diäthylbarbitursäure und ihr Tetraäthylammoniumsalz bzw. Phenol und sein Tetrabutylammoniumsalz enthalten. Die Dissoziationskonstante des TAN im DMF-Medium wurde aus den in Puffergemischen von Salizylsäure, Benzoesäure und 5,5-Diäthylbarbitursäure und ihrer Tetraäthylammoniumsalze gemessenen Absorptionskurven ermittelt.

Die im DMSO-Medium registrierten Absorptionsspektren des TAN und PAN sind auf den Abbildungen 1 und 2 veranschaulicht.

Die Werte der Dissoziationskonstanten des TAN und PAN in DMSO und DMF sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die rechnerisch ermittelten $\text{p}K_a$ -Werte sind mit dem Vertrauensintervall (95%ige Wahrscheinlichkeit) angegeben. Zum Vergleich führen wir die $\text{p}K_a$ -Werte des TAN und PAN in Wasser an, die nach einer Arbeit von *Ivanov* [23] 8,71 und 12,00 sind.

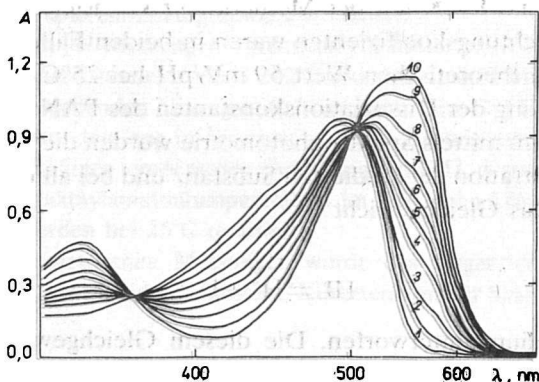


Abb. 1. Absorptionsspektrum des TAN im DMSO-Medium.

$c_L = 6,012 \cdot 10^{-5}$ M, $I = 0,1$ M, $d = 1,000$ cm.

Kurven, pH: 1. 2,83; 2. 9,05; 3. 9,26; 4. 9,73; 5. 9,93; 6. 10,15; 7. 10,21; 8. 10,53; 9. 10,62; 10. 12,27.

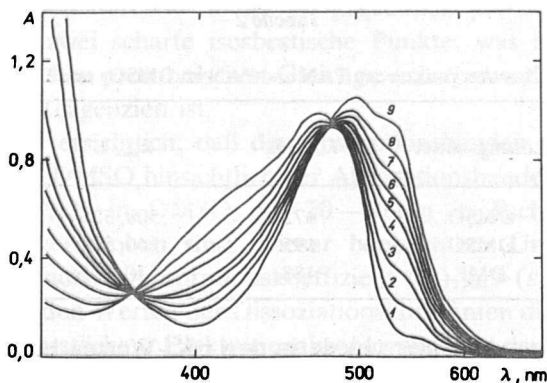


Abb. 2. Absorptionsspektrum des PAN im DMSO-Medium.

 $c_L = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}, I = 0,1 \text{ M}, d = 1,000 \text{ cm}.$

Kurven, pH: 1. 11,27; 2. 14,36; 3. 14,46; 4. 14,66; 5. 14,83; 6. 14,91; 7. 14,97; 8. 15,30; 9. 15,56.

Tabelle 1

 pK_a -Werte des TAN und PAN in DMSO und DMF

	DMSO		DMF
	TAN	PAN	TAN
Ausrechnung	$10,24 \pm 0,05$	$15,05 \pm 0,09$	$11,91 \pm 0,02$
Graphische Analyse	10,26	15,01	11,91
Logarithmische Analyse	10,23	15,05	11,92

Die spektralen Charakteristiken beider Reagenzien in DMSO und in DMF sind in Tabelle 2 angeführt.

Bei einem Vergleich der Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen in unterschiedlichen Lösungsmitteln ist die Überlegung wichtig, auf welche Art und Weise die Lösungsmittel auf die azidobasischen Gleichgewichte einwirken. Im allgemeinen steht der Einfluß des Lösungsmittels auf solch ein Gleichgewicht mit seinen azidobasischen Eigenschaften, mit seiner relativen Dielektrizitätskonstante und seinen Solvatationseigenschaften im Zusammenhang.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß der pK_a -Wert des TAN in DMF höher als in DMSO liegt. Dies kann neben dem Unterschied in den relativen Dielektrizitätskonstanten beider Lösungsmittel auch durch die größere Basizität des DMSO im Vergleich mit DMF bewirkt werden. Dieser Unterschied $\Delta pK_a^{\text{DMF/DMSO}} = 1,7$ ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert $\Delta pK_a^{\text{DMF/DMSO}} = 1,3 \pm 0,3$; den *Kolthoff* für eine Serie von organischen Säuren bestimmte [16].

Bei einem Vergleich der pK_a -Werte des TAN in DMSO bzw. in DMF und Wasser erweist sich TAN in beiden Lösungsmitteln als schwächere Säure als in

Tabelle 2

Spektrale Charakteristiken des TAN und PAN im DMSO- und DMF-Medium

Reagenz	Lösungsmittel	λ_{\max} HL	λ_{\max} L ⁻	$\epsilon_2(\lambda)$ l mol ⁻¹ cm ⁻¹
PAN	DMSO	472	500, 526	$1,65 \cdot 10^4$ (526)
TAN	DMSO	495	540, 560	$1,89 \cdot 10^4$ (560)
TAN	DMF	488	530, 555	$1,96 \cdot 10^4$ (555)

Wasser, wobei folgende Unterschiede in den pK_a -Werten bestehen

$$\Delta pK_a^{\text{DMSO}}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,53; \quad \Delta pK_a^{\text{DMF}}_{\text{H}_2\text{O}} = 3,21$$

Diese Unterschiede sind erklärlich, wenn wir die Veränderungen in den relativen Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel, ihre unterschiedliche Basizität und Fähigkeit Wasserstoffbindungen zu bilden, in Erwägung ziehen. DMSO ist im Vergleich mit Wasser eine stärkere Base, hat aber eine wesentlich geringere relative Dielektrizitätskonstante. Die durch die Veränderung der relativen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bewirkte Herabsetzung der Dissoziationskonstante kann aus der Bornschen Gleichung bestimmt werden, die unter der Voraussetzung, daß alle in der Lösung enthaltenen Teilchen Kugeln des gleichen Durchschnitts von $2 \cdot 10^{-8}$ cm sind, für das Lösungsmittelpaar H₂O—DMSO die Form [24]

$$\Delta pK_a^{\text{DMSO}}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,06(1 - z) \quad (6)$$

hat, worin z die Ladung der Säure bedeutet. Aus Beziehung (6) geht hervor, daß für Säuren ohne Ladung ($z = 0$) $\Delta pK_a^{\text{DMSO}}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,1$. Für TAN wurde ein Unterschied von 1,53 festgestellt, ein Wert, der dem vorausgesagten Wert aus der Bornschen Gleichung verhältnismäßig nahe kommt. Für PAN wurde ein größerer Unterschied — 3,05 festgestellt.

Die azidobasischen Eigenschaften des PAN wurden nur im Medium des DMSO geprüft. PAN ist auch in diesem Medium, ähnlich wie in Wasser, eine schwächere Säure als TAN. Der Unterschied in den pK_a -Werten des TAN und PAN in DMSO ist aber um vieles größer als in Wasser (4,80 in DMSO gegenüber 3,29 in Wasser), woraus folgt, daß DMSO deutlicher als Wasser die Stärke dieser beiden Säuren unterscheidet.

Der Unterschied $\Delta pK_a^{\text{DMSO}}_{\text{H}_2\text{O}}$ ist für PAN größer als für TAN (3,05 gegenüber 1,53). Dieser Unterschied kann anhand der spezifischen Solvatation der Anionen der studierten Verbindungen in Wasser erklärt werden.

Die Absorptionsspektren des TAN im DMSO- und DMF-Medium unterscheiden sich kaum (Tabelle 2). Im DMF-Medium kann bei TAN eine mäßige hypsochrome Verschiebung (10 nm) im gesamten Spektrum beobachtet werden.

In allen drei Fällen durchliefen die im gegebenen pH-Bereich registrierten Absorptionskurven zwei scharfe isosbestische Punkte, was ein Beweis für die Existenz eines einfachen protolytischen Gleichgewichtes zwischen zwei azidobasischen Formen der Reagenzien ist.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Absorptionsbanden der azidobasischen Formen des TAN in DMSO hinsichtlich der Absorptionsbanden der entsprechenden Formen des PAN in DMSO um 20—40 nm in Richtung zu größeren Wellenlängen hin verschoben sind. Dieser beobachtete Unterschied und die Tatsache, daß der molare Absorptionskoeffizient $(\epsilon_2)_{\text{TAN}} > (\epsilon_2)_{\text{PAN}}$, stimmen mit dem Unterschied in den Werten der Dissoziationskonstanten dieser Reagenzien in DMSO überein. Die stärkere Elektronenakzeptorwirkung des Thiazolyl-Heterozyklus azidifiziert nämlich einerseits den Wasserstoff der —OH-Gruppe und vertieft andererseits die *o*-chinoide Elektronenverteilung im Molekül des TAN als Folge der Beteiligung des freien Elektronenpaares des Sauerstoffs am konjugierten System der Doppelbindungen.

Literatur

1. Jasiński, T. und Stefaniuk, K., *Chem. Anal. (Warsaw)* **10**, 211 (1965).
2. Jasiński, T. und Stefaniuk, K., *Chem. Anal. (Warsaw)* **10**, 983 (1965).
3. Jasiński, T., Modro, A. und Modro, T., *Chem. Anal. (Warsaw)* **10**, 929 (1965).
4. Wetzel, D. L. und Meloan, C. E., *Anal. Chem.* **36**, 2475 (1964).
5. Barnes, K. K. und Mann, Ch. K., *Anal. Chem.* **36**, 2502 (1964).
6. Price, G. G. und Whiting, M. C., *Chem. Ind. (London)* **82**, 775 (1963).
7. Hiller, L. K., Jr., *Anal. Chem.* **42**, 30 (1970).
8. Berčík, J., Hladký, Z. und Čakrt, M., *Z. Anal. Chem.* **261**, 113 (1972).
9. Paul, R. C. und Waidya, O. C., *Indian J. Chem.* **6**, 151 (1968).
10. Morrales, R., *Anal. Chim. Acta* **48**, 309 (1969).
11. Kwiatkowski, E., Pluzinska, H. und Nickel, I., *Chem. Anal. (Warsaw)* **14**, 1295 (1969).
12. Paul, R. C., Pritane, S. und Dhindsa, K. S., *Indian J. Chem.* **8**, 1010 (1970).
13. Ehrlich-Rogozinski, S. und Bosshard, H. R., *Anal. Chem.* **45**, 2436 (1973).
14. Hunt, J. und Blake, M. J., *J. Pharm. Sci.* **59**, 683 (1970).
15. Schläfer, H. L. und Schaffernicht, H., *Angew. Chem.* **72**, 618 (1960).
16. Kolthoff, I. M., Chantooni, M. K., Jr. und Smagowski, H., *Anal. Chem.* **42**, 1622 (1970).
17. Kolthoff, I. M. und Chantooni, M. K., Jr., *Proc. Nat. Trad. Sci.* **56**, 1370 (1966).
18. Cundiff, R. H. und Markunas, P. C., *Anal. Chem.* **34**, 584 (1962).
19. Kolthoff, I. M., Chantooni, M. K. und Bhowmik, S., *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5430 (1966).
20. Coetzee, J. F. und Padmanabhan, G. R., *J. Phys. Chem.* **69**, 3193 (1965).
21. Kolthoff, I. M. und Chantooni, M. K., *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4428 (1965).
22. Kolthoff, I. M., Chantooni, M. K. und Bhowmik, S., *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 23 (1968).
23. Ivanov, V. M., Busev, A. I. und Jeršová, N. S., *Zh. Anal. Khim.* **28**, 214 (1973).
24. Kolthoff, I. M. und Reddy, T. B., *Inorg. Chem.* **1**, 189 (1962).