

## Konstante disocijacije 2,2'-dihlordietilsulfida, 2,2'-dihlordietilsulfoksida i 2,2'-dihlordietilsulfona u N,N-dimetilformamidu, dimetilsulfoksidu i dietilentriaminu

Mr Zoran Luković dipl. inž.<sup>1)</sup>  
Mr Boban Ceković dipl. inž.<sup>1)</sup>  
Slobodanka Salcberger-Ivković dipl. inž.<sup>1)</sup>

Rad prikazuje određivanje kinetičke konstante disocijacije 2,2'-dihlordietilsulfida, 2,2'-dihlordietilsulfoksida i 2,2'-dihlordietilsulfona kao CH-kiselina u N,N-dimetilformamidu (DMFA), dimetilsulfoksidu (DMSO) i dietilentriaminu (DETA) kao rastvaračima. Za određivanje su korišćene indirektna metoda merenja potenciometrijskom titracijom ili merenje provodljivosti rastvora supstrata u rastvaračima.

Cljučne reči: konstante disocijacije, 2,2'-dihlordietilsulfid, N,N-dimetilformamid, dimetilsulfoksid, dietilentriamin, potenciometrijske titracije.

### Uvod

DA bi se procenilo ponašanje nekog supstrata u različitim sredinama, potrebno je poznavati njegov stepen disocijacije, odnosno konstantu disocijacije u odgovarajućem rastvaraču.

Uticaj karaktera rastvarača se naravno odražava na kiselo-bazna svojstva rastvorene materije i kiselo-baznu ravnotežu, koja se uspostavlja u rastvoru.

Kiselost -vodonikovih atoma raste u nizu sulfid-sulfoksid-sulfon [1]. S druge strane, činjenica da pri razlaganju 2,2'-dihlordietilsulfida u vodenoj alkalnoj sredini, osim produkata eliminacije nastaju i supstitucionni derivati, ukazuje da -vodonikovi atomi nisu toliko kiseli da bi favorizovali samo reakciju eliminacije, tako da nastaje smeša raznih produkata [2]. Zahvaljujući višoj kiselosti -vodonik-kovih atoma, sulfoksid i sulfon u alkalnoj sredini daju olefine, s tim što se u slučaju sulfona radi i o brznoj reakciji [3].

U nevodenoj sredini situacija je slična. Zahvaljujući nižoj vrednosti električne permitivnosti rastvarača, tj. činjenici da je prelazno stanje mehanizma E2 u slučaju mehanizmu E1cB, produkti alkoholize 2,2'-dihlordietilsulfida su uglavnom eliminacioni derivati, kao i u slučaju reakcije odgovarajućih sulfoksida i sulfona s alkoholatima [4].

Dodavanje dimetilsulfoksida [5], N,N-dimetilformamida [6] i amina [7] znatno ubrzava reakciju 2,2'-dihlordietilsulfida s alkoholatima. Dodavanje dietilentriamina dovodi do snižavanja vrednosti entropije aktivacije, što je uzrokovano povećanjem koncentracije amina dolazi do porasta udela reakcionog mehanizma tipa E1cB u odnosu na polazni prelazni tip mehanizma E2-E1cB, odnosno do izraženijeg ranijeg odvajanja protona, u odnosu na anjon halogena odgovarajućeg supstrata. U tom smislu, određivanje

vrednosti konstanti disocijacije navedenih supstrata bi predstavljalo potvrdu o povećanju kiselosti, kako s aspekta uvođenja atoma kiseonika u molekul sulfida, tako i preko uticaja primenjenih rastvarača kao reakcionih medijuma.

### Ekperimentalni deo

#### Hemikalije

- 2,2'-dihlordietilsulfid, dobijen na način kako je opisano ranije [7], redestilovan čisto 99% (GC);
- 2,2'-dihlordietilsulfoksid, sintetizovan oksidacijom 2,2'-dihlordietilsulfida pomoću vodonik-peroksida u 1,4-dioksanu kao rastvaraču, temp. topljenja 109,0°C [3];
- 2,2'-dihlordietilsulfon, sintetizovan oksidacijom 2,2'-dihlordietilsulfoksida pomoću smeše natrijum-dihromata i sumporne kiseline. Dobijeni produkt je nakon prekrystalizacije iz etanola destilovan pri pritisku od 13,3 Pa na 102,0°C [3];
- salicilna kiselina, p.a. Fluka;
- benzoeva kiselina, p.a. Merck;
- N,N-dimetilformamid (DMFA), za hromatografiju, Merck;
- dimetilsulfoksid (DMSO), p.a. Fluka;
- dietilentriamin (DETA), min. 98% (GC), za sintezu, Merck;
- titrant - tetra-n-butilamonijumhidroksid u smeši 2-propanol:metanol (1:1) Merck koncentracije 0,10 mol/dm<sup>3</sup>

Potenciometrijska titracija  
Pri izvođenju pH-metrijskih titracija kao standard su korišćeni salicilna kiselina rastvorena u DMFA, tj. DETA i benzoeva kiselina u DMSO, koncentracije 1,00·10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> Vojnotehnički institut VJ, 11000 Beograd, Katastr. površina 15

3.

Supstrati – 2,2'-dihlordietilsulfid, 2,2'-dihlordietilsulf-  
oksid i 2,2'-dihlordietilsulfon rastvoreni su u DMFA,  
DETA i DMSO, koncentracije  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , tako da  
su svi rastvori u ~~ti~~ ekvivalencije imali istu jonsku ja~~nu~~.

Za potencimetrijska od~~re~~đivanja koriš~~ć~~eni su: pH-metar  
Radiometer PHM 82 standard, indikatorska elektroda  
Radiometer G 2040C i referentna kalomelelektroda,  
RadiometerK 4040.

Za eksperimente r~~je~~ne u DMFA referentna elektroda je  
punjena zas~~en~~im rastvorom kalijum-hlorida u DMFA, a  
za eksperimente r~~je~~ne u DETA i DMSO, referentna  
elektroda je punjena zas~~en~~im rastvorom kalijum-hlorida  
u 2- -propanolu.

gde su:

$pK'_x$  - negativan logaritam konstante disocijacije ispitivanog supstrata,

$pK'_{st}$  - negativan logaritam konstante disocijacije salicilne kiseline,

$E_{x/2}$  - polupotencijal neutralizacije ispitivanog supstrata, mV, i

$E_{st/2}$  - polupotencijal neutralizacije salicilne kiseline, mV.

Konstante disocijacije ( $K'_a$ ) ispitivanih supstrata u DETA kao rastvaraču su određene tako što je prethodno konduktometrijskom metodom određena konstanta disocijacije salicilne kiseline kao standardne supstance.

Na slici 4 prikazana je promena specifične provodljivosti salicilne kiseline u DETA, kao rastvarača na 30,0 °C. Primenom, na podatke sa slike 4, Ostwaldovog zakona razblaženja [9], prema jednačini:

$$c\lambda = -K'_a\lambda_0 + \frac{1}{\lambda} K'_a\lambda_0^2 \quad (2)$$

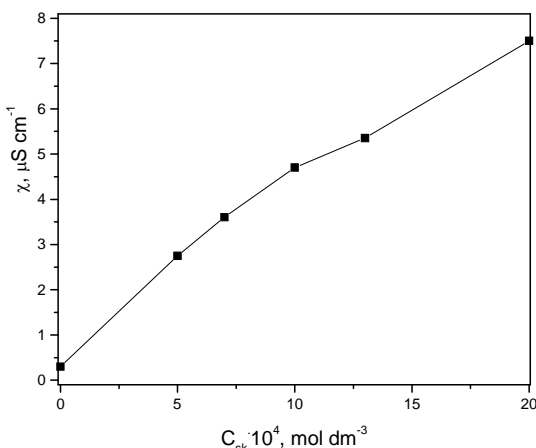
gde su:

- ekvivalentna provodljivost rastvora  $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,

o - ekvivalentna provodljivost rastvora pri beskonačnom razblaženju,  $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  i

c - koncentracija rastvora,  $\text{mol dm}^{-3}$

metodom najmanjih kvadrata dobija se konstanta disocijacije ( $K'_a$ ) salicilne kiseline u DETA na 30,0 °C i to  $K'_a = (2,15 \pm 0,31) \cdot 10^{-7}$ .



Slika 4. Promena provodljivosti rastvora salicilne kiseline u DETA u zavisnosti od koncentracije salicilne kiseline na 30,0 °C

Izračunate  $pK'_a$  vrednosti navedenih jedinjenja, prikazane su u tabeli 1\*

Tabela 1. Vrednosti  $pK'_a$  2,2'-dihlordietilsulfida, 2,2'-dihlordietilsulfoksida i 2,2'-dihlordietilsulfona u DMFA, DMSO i DETA na 30,0 °C

Supstrat	$pK'_a$
----------	---------

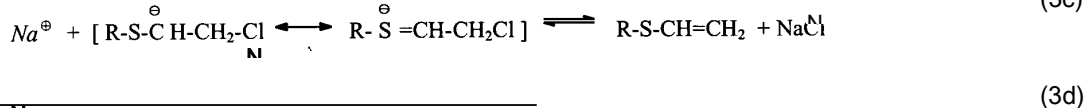
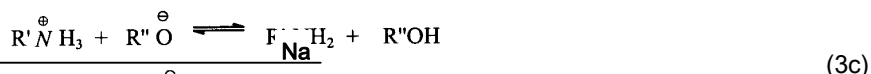
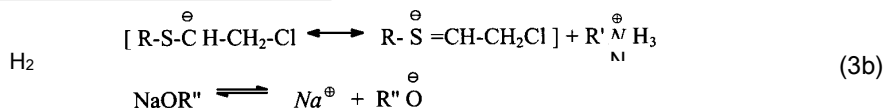
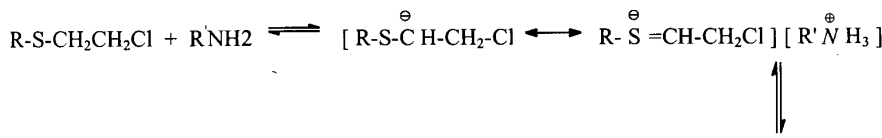
	DMFA		DMSO	DETA
	$pK'_1$	$pK'_2$	$pK'_2$	$pK'_2$
2,2'-dihlordietilsulfid	11,51	12,49	12,43	9,09
2,2'-dihlordietilsulfoksid	9,78	11,64	11,45	8,90
2,2'-dihlordietilsulfon	6,99	10,21	10,73	8,34

Kao što se vidi iz table 1, kiselost ispitivanih CH-kiselina se povećava u nizu sulfid-sulfoksid-sulfon. DMFA, kao rastvarač sa slabije izraženim baznim svojstvima, pojačava kiselost svojstva ispitivanih CH-kiselina ali obezbeđuje i diferenciranu titraciju slabijih višebaznih kiselina. DMSO prvenstveno iskazuje svoja bazna svojstva i sposoban je da stupa u kiselobazne interakcije, što kao posledicu ima pojačavanje kiselih svojstava ispitivanih jedinjenja i njihovo uspešno titrisanje. U svakom slučaju DETA predstavlja jako bazni rastvarač koji pojačava kiselost svojstva ispitivanih supstrata (CH-kiselina), tako da se sva tri ispitivana jedinjenja ponašaju kao jednobazne kiseline.

Međutim, karakteristika amina tipa DETA je da u njima elektroliti slabo disosuju, tako da se njihove kiseline u njima menja ne u saglasnosti s promenom njihovog stepena disocijacije, već je određena stepenom jonizacije nastalog produkta, tj. kompleksa DETA i ispitivanih slabokiselih supstrata [10]. činjenica da navedeni rastvarači ubrzavaju reakciju ispitivanih kiselih supstrata s jakim bazama, obezbeđuju u njihovu brzu razgradnju do eliminacionih produkata, može se objasniti elektrondonorskom sposobnošću ovih rastvarača da grade komplekse s kiselim supstratima posredstvom vodonične veze. U tim kompleksima ovi rastvarači su akceptori "pokretnih" atoma vodonika iz molekula supstrata. Ovakva svojstva se ostvaruju s DMFA i DMSO preko atoma kiseonika a s DETA preko atoma azota.

Stanje solvatsanog -protona 2,2'-dihlordietilsulfida, 2,2'-dihlordietilsulfoksida i 2,2'-dihlordietilsulfona, prethodi delovanju alkosidnog anjona, olakšavajući taj način kidanje C-H veze. Polazeći od svojstva atoma sumpora u molekulu sulfida, sulfoksida odnosno sulfona, da preko 3d-orbitalne rezonancije stabilizuje prelazno stanje karbanjonskog tipa i pretpostavke o interakciji protona s aminima DMFA, DMSO i jedinjenjima s njim karakteristika (krown-etri, kriptandi...), šema reakcije 2,2'-dihlordietilsulfida i alkosidnog jona u prisustvu amina da se prikaže u obliku:

Na osnovu ovih podataka i činjenice o efektu kompleksiranja katjona  $\text{Na}^{\oplus}$  molekulima amina, nepotvrđene teze o solvataciji oslobođenog anjona



molekulima amina preko vodone vezne [9,11], relativno malog uticaja dielektrične propustljivosti sredine na brzinu reakcije navedenog tipa, može se ista je solvatacija prelaznog stanja, iskazana preko specifične solvatacije pokretnog atoma vodonika u molekulu 2,2'-dihlordietilsulfida, 2,2'-dihlordietilsulfoksida i 2,2'-dihlordietilsulfona, molekulima DMFA, DMSO i aminima, dominantan faktor koji uslovljava ubrzavanje reakcije u razgradnji navedenih jedinjenja alkoholatima.

#### Zaključak

Razvijena je metoda za određivanje konstanti disocijacije odabranih supstrata u nevodenim rastvara