

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ  
(ДАТА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ: 13.09.2024)

## Изучение кинетики реакции азосочетания методом спектрофотометрии

выполнили студенты группы Б04-202

Гомзин Александр

Горячев Арсений

Игумнов Дмитрий

## Содержание

<b>1</b>	<b>Аннотация</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Теоретические сведения</b>	<b>2</b>
2.1	Кинетика реакции азосочетания . . . . .	2
<b>3</b>	<b>Методика измерений</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Используемое оборудование и материалы</b>	<b>4</b>
<b>5</b>	<b>Результаты измерений</b>	<b>5</b>
5.1	Первичные данные экспериментов . . . . .	6
<b>6</b>	<b>Обработка данных</b>	<b>7</b>
<b>7</b>	<b>Обсуждение результатов</b>	<b>10</b>

# 1 Аннотация

**Азосоединения** — органические соединения, содержащие в своем составе одну или несколько азогрупп ( $-\text{N}=\text{N}-$ ). На основе азосоединений производят один из важнейших классов красителей — *азокрасители*, имеющие самый широкий круг применений.

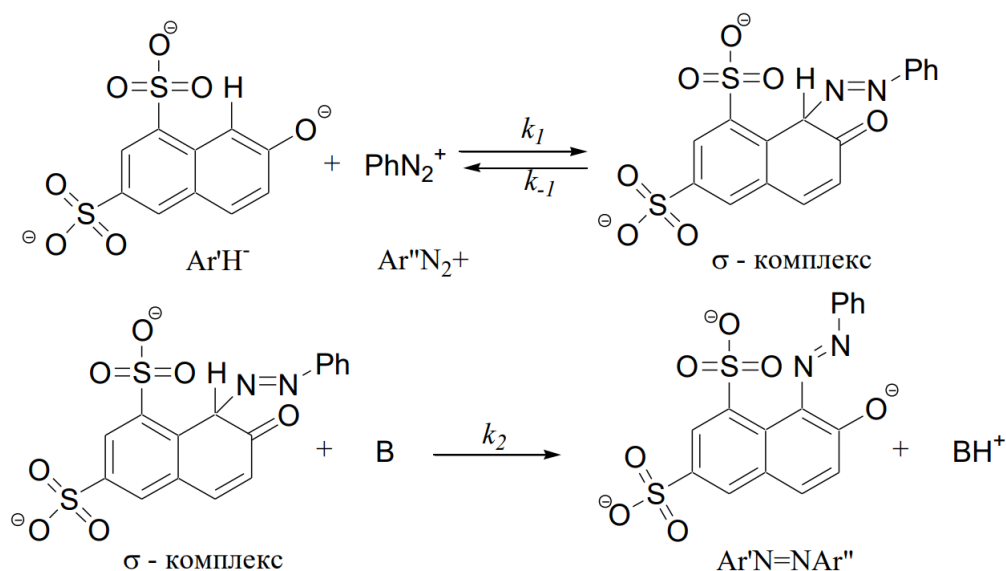
Получают их обычно путем диазотирования соответствующих аминов с последующим азосочетанием. Этот способ применяется и в данной работе. Считается, что первой стадией процесса азосочетания является образование так называемого  $\sigma$ -комплекса, от которого затем относительно медленно отрывает протон органическое основание или вода, выступающая в качестве растворителя. В данной работе на основании спектрофотометрических измерений будет продемонстрирована зависимость концентрации красителя от времени при разных начальных данных, а также исследованы кинетические характеристики, описывающие процесс в целом и две его возможные медленные стадии.

**Цель работы:** расчет констант  $k_{eff}$ ,  $k'_2$ ,  $k'_3$ , а также оценка константы скорости  $k_1$ , где  $k_{eff}$  — эффективная константа скорости суммарной реакции азосочетания, а  $k'_2$  и  $k'_3$  — эффективные скорости образования продукта при реакции с органическим основанием (триэтиламино) и с водой соответственно.

## 2 Теоретические сведения

### 2.1 Кинетика реакции азосочетания

На *рис. 1* представлен предполагаемый механизм азосочетания дикалиевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты  $\text{Ar}'\text{H}^-$  с солью диазония  $\text{Ar}''\text{N}_2^+$ , полученной из анилина (или параброманилина). На первой стадии обратимо протекает образование  $\sigma$ -комплекса, который во второй стадии взаимодействует с основанием (В). В результате взаимодействия образуется продукт азосочетания  $\text{Ar}'\text{N}=\text{NAr}''$  и протонированная форма основания  $\text{BH}^+$ .

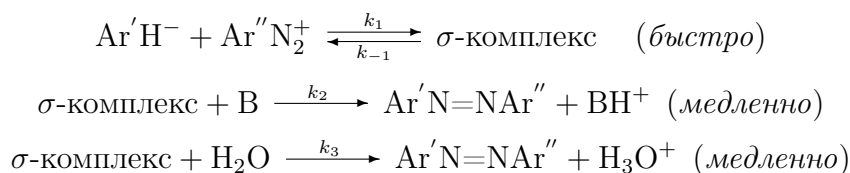


**Рис. 1:** Механизм реакции азосочетания в присутствии основания.

В качестве основания могут выступать органические основания, такие как триэтиламин или 2,6-лутидин. Кроме основного канала реакции, образование продукта также происходит при взаимодействии  $\sigma$ -комплекса с водой.

Лимитирующей стадией является (согласно данным литературы) стадия разрыва связи С–Н в  $\sigma$ -комплексе. В качестве доказательства можно привести наличие *кинетического изотопного эффекта*.

*Схема реакции* в присутствии органического основания и воды:



При быстром установлении равновесия в *реакции 1* устанавливается так называемый *квазиравновесный режим*. В этом случае концентрацию  $\sigma$ -комплекса можно оценить из константы равновесия первой стадии:

$$\begin{aligned} K &= \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\sigma]}{[\text{Ar}'\text{H}^-][\text{Ar}''\text{N}_2^+]} \\ [\sigma] &= \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\text{Ar}'\text{H}^-][\text{Ar}''\text{N}_2^+] \end{aligned}$$

Суммарная скорость образования продукта в двух параллельных реакциях:

$$\begin{aligned} W &= \frac{d[\text{Ar}'\text{N}=\text{NAr}'']}{dt} = (k_2[\text{B}] + k_3[\text{H}_2\text{O}]) \cdot [\sigma] = \\ &= (k_2[\text{B}] + k_3[\text{H}_2\text{O}]) \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Ar}'\text{H}^-][\text{Ar}''\text{N}_2^+] = \left( \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} [\text{B}] + \frac{k_1 \cdot k_3}{k_{-1}} [\text{H}_2\text{O}] \right) \cdot [\text{Ar}'\text{H}^-][\text{Ar}''\text{N}_2^+] = \\ &= (k'_2[\text{B}] + k'_3) \cdot [\text{Ar}'\text{H}^-][\text{Ar}''\text{N}_2^+] \end{aligned}$$

Считается, что концентрация воды, находящейся в большом избытке, постоянна. А также при небольших степенях превращения, т.е. на начальных участках кривых, считается постоянной концентрация основания  $[\text{B}]$ . Можно определить следующую величину:

$$k_{eff} = k'_3 + k'_2[\text{B}]$$

вычисляемую из экспериментальных данных.

Теперь перепишем уравнение, описывающее кинетику образования азокрасителя, в более компактных обозначениях и получим его решение:

$$\frac{dx}{dt} = k_{eff}(c_{\Gamma} - x)(c_{\Delta} - x)$$

где  $x$  — текущая концентрация азокрасителя, а  $c_{\Gamma}$  и  $c_{\Delta}$  — начальные концентрации  $\Gamma$ -соли и соли диазония соответственно.

$$\begin{aligned} \frac{dx}{(c_{\Gamma} - x)(c_{\Delta} - x)} &= \frac{1}{c_{\Gamma} - c_{\Delta}} \cdot \left[ \frac{dx}{c_{\Delta} - x} - \frac{dx}{c_{\Gamma} - x} \right] = k_{eff} dt \\ \frac{1}{c_{\Gamma} - c_{\Delta}} \cdot \left[ \int \frac{d\left(\frac{x}{c_{\Delta}}\right)}{1 - \frac{x}{c_{\Delta}}} + \int \frac{d\left(-\frac{x}{c_{\Gamma}}\right)}{1 - \frac{x}{c_{\Gamma}}} \right] &= \frac{1}{c_{\Gamma} - c_{\Delta}} \cdot \left[ \int \frac{d\left(1 - \frac{x}{c_{\Gamma}}\right)}{1 - \frac{x}{c_{\Gamma}}} - \int \frac{d\left(1 - \frac{x}{c_{\Delta}}\right)}{1 - \frac{x}{c_{\Delta}}} \right] = \\ \boxed{\frac{1}{c_{\Gamma} - c_{\Delta}} \cdot \ln \left[ \frac{1 - \frac{x}{c_{\Gamma}}}{1 - \frac{x}{c_{\Delta}}} \right]} &= k_{eff} \cdot t \end{aligned}$$

### 3 Методика измерений

По закону Бугера – Ламберта – Бера при концентрации азокрасителя  $x$  оптическая плотность  $D = \varepsilon l x$ . Пусть  $D_\infty$  — оптическая плотность при полном израсходовании соли диазония, тогда  $x_\infty = c_d$ . Отсюда:

$$D_\infty = \varepsilon l x; \quad x = \frac{D}{\varepsilon l} = \frac{D}{D_\infty} \cdot c_d$$

Исходя из этого перепишем формулу в рамке:

$$\frac{1}{c_r - c_d} \cdot \ln \left[ \frac{D_\infty - D \cdot \frac{c_d}{c_r}}{D_\infty - D} \right] = k_{eff} \cdot t$$

Спектрофотометрические измерения проводятся на 500 нм, при включенном термостате, с общим временем регистрации 10 мин и интервалом между точками 5 с. Реакция проводится в буферном растворе, и в качестве орг. основания используется триэтиламин ( $B \equiv NEt_3$ ). Измерения начинаются с базовой линии — сам буферный раствор. Затем измеряется раствор с максимальной концентрацией триэтиламина и после него — все прочее. В самом конце снова измеряется раствор с наибольшей концентрацией и оценивается величина  $D_\infty$ . Измерения оптических плотностей проводятся спустя 1 минуту после смешивания растворов, то есть спустя время, гипотетически достаточное для установления равновесия в первой стадии — образовании  $\sigma$ -комплекса.

### 4 Используемое оборудование и материалы

**Оборудование и материалы:**

- аналитические весы, секундомер;
- спектрофотометр;
- кювета толщиной 1 см;
- мерные колбы на 25 мл — 6 шт.;
- стаканчики на 50 мл — 3 шт.;
- автоматические пипетки на 0.1–1.0 и 1.0–5.0 мл;
- охлаждающая баня (емкость с мокрым снегом или тающим мелким льдом);
- 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты дикалиевая соль (торговое название — Г-соль);
- броманилин;
- нитрит натрия;
- триэтиламин;
- 1М раствор HCl;
- буферный раствор (pH = 7.0)

**Используемые готовые растворы:**

- [1] Фосфатный буферный раствор pH 7.0 (буфер Соренсена).

Буфер готовится смешением 39 мл раствора А ( $3.12 \text{ г NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды) и 61 мл раствора Б ( $7.17 \text{ г NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) +  $3.73 \text{ KCl}$ .

2 Раствор триэтиламина: 0.05 М в буферном растворе.

3 Раствор анилина (1.78 г) в 1 М соляной кислоте (30 мл).

#### Изготавливаемые растворы:

4 Раствор Г-соли: 0.05 М в буферном растворе.

Навеска Г-соли 0.95 г растворяется в буферном растворе в мерной колбе на 50 мл.

5 Раствор нитрита натрия: 0.035 г  $\text{NaNO}_2$  в 10 мл воды в стаканчике.

6 Диазониевый раствор: 0.02 М в воде, готовится при охлаждении ( $T = 0-5^\circ\text{C}$ ).

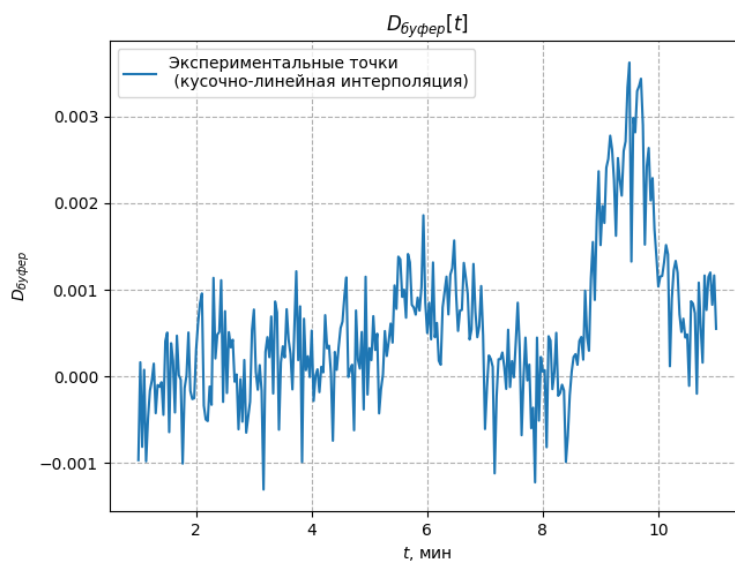
Стаканчик с 1.5 мл раствора анилина в соляной кислоте переносится в ледяную баню. К этому раствору медленно добавляются 10 мл охлажденного раствора  $\text{NaNO}_2$ . Полученную реакционную смесь переносят в 25 мл мерную колбу и доводят до 25 мл охлажденной дистиллированной водой. На всем протяжении лабораторной работы колба с полученным хранится в охлаждающей бане при  $0^\circ\text{C}$ .

Далее приведем составы рабочих растворов, используемых в процессе измерений:

**Таблица 1.** Составы растворов для проведения экспериментов.

№ опыта	1	2	3	4	5
$V_{p-ра}([\text{Г-соль}] = 0.05 \text{ М}), \text{ мл}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$[\text{Г-соль}]_0, \text{ мМ}$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
$V_{p-ра}([\text{NEt}_3] = 0.05 \text{ М}), \text{ мл}$	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$[\text{NEt}_3]_0, \text{ мМ}$	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
$V_{p-ра}([\text{Ar}''\text{N}_2^+] = 0.02 \text{ М}), \text{ мл}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$[\text{Ar}''\text{N}_2^+]_0, \text{ мМ}$	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Общий объем раствора $V_\Sigma, \text{ мл}$	25	25	25	25	25

## 5 Результаты измерений



**Рис. 2:** Базовая линия (буферный раствор).

## 5.1 Первичные данные экспериментов

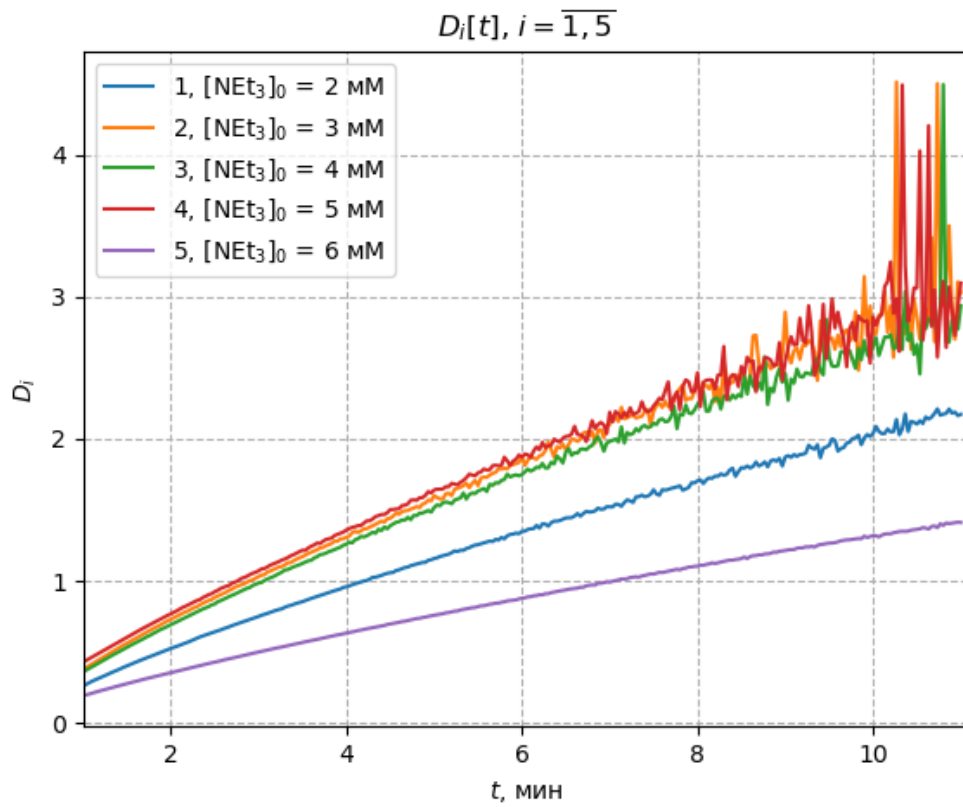


Рис. 3: Зависимости оптической плотности от времени для разных опытов.

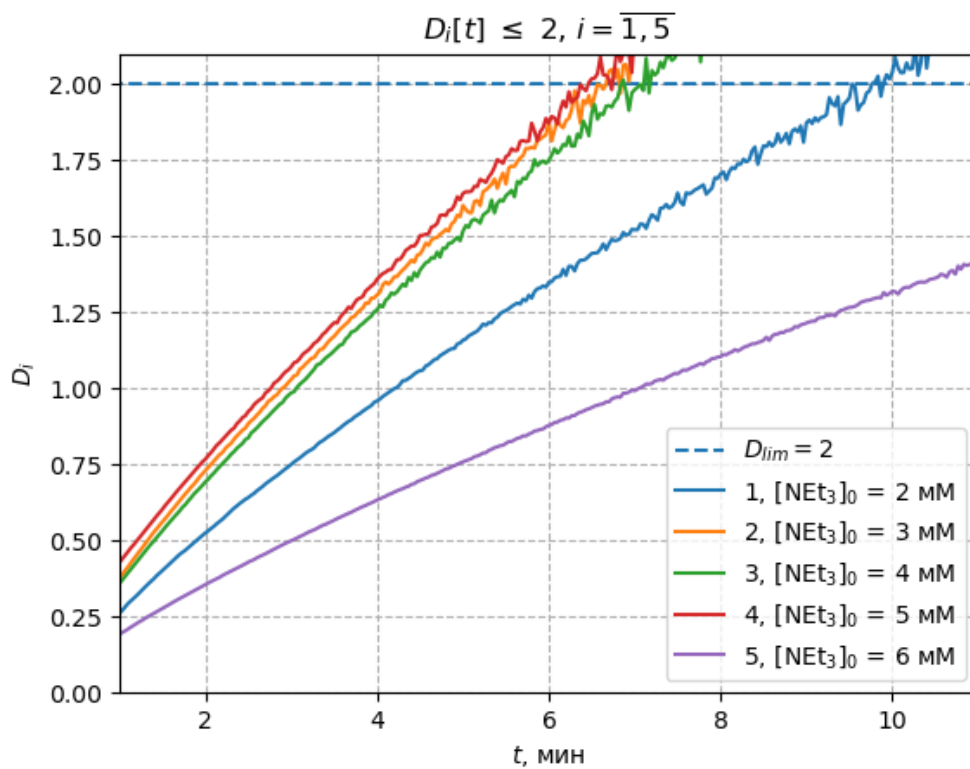


Рис. 4: Используемый диапазон первичных данных.

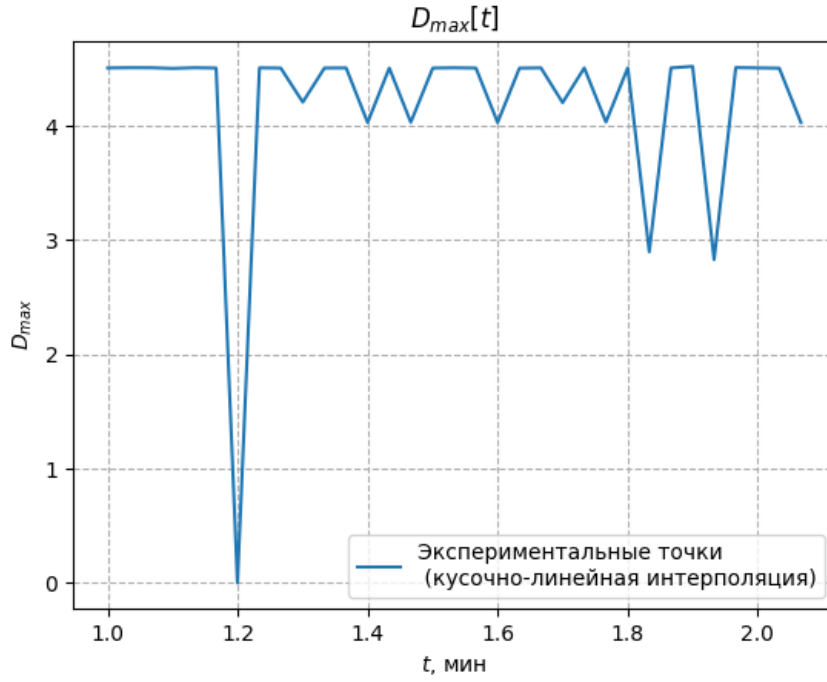


Рис. 5: Результаты опыта по определению  $D_\infty$ ,  $[\text{NEt}_3]_0 = 6$  мМ.

## 6 Обработка данных

Исходя из последнего графика, получим оценку:  $D_\infty = 4.5$ .

Далее перейдем к зависимостям  $\alpha_i[t] := \ln \frac{D_\infty - D_i[t] \cdot \frac{c_d}{c_r}}{D_\infty - D_i[t]}$ ,  $i = 1, 5$

Коэффициенты наклона зависимостей  $\frac{1}{c_r - c_d} \alpha_i[t]$  будут соответствовать константам  $k_{eff}$ .

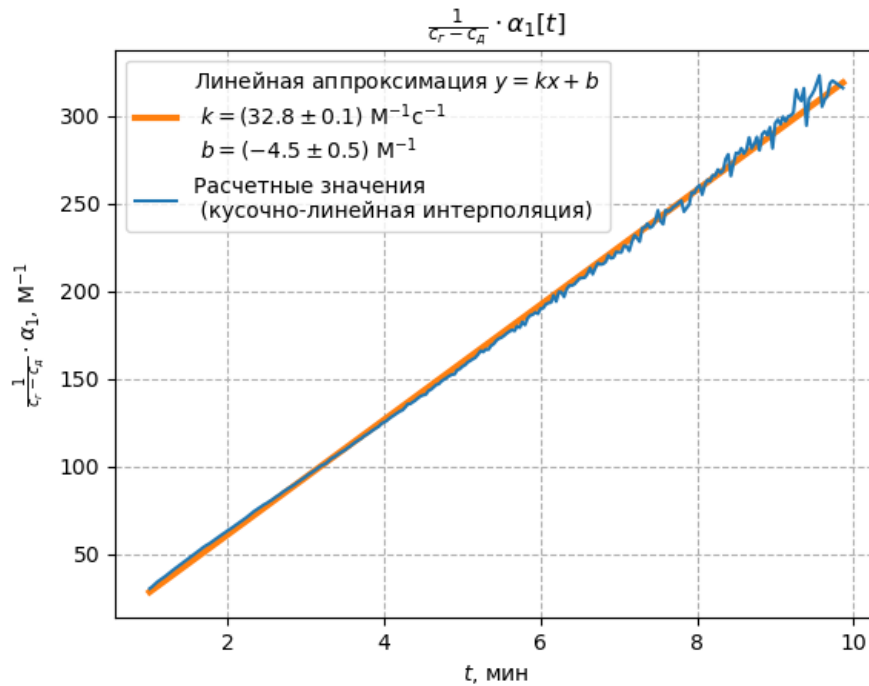


Рис. 6: График для определения  $k_{eff}$ ,  $[\text{NEt}_3]_0 = 2$  мМ.



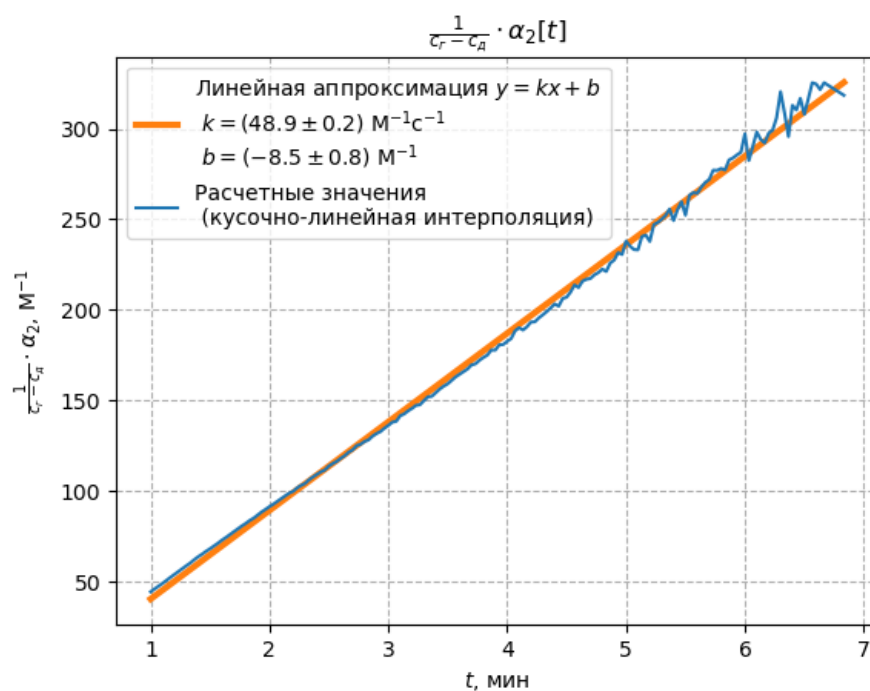


Рис. 7: График для определения  $k_{eff}$ ,  $[NEt_3]_0 = 3 \text{ mM}$ .

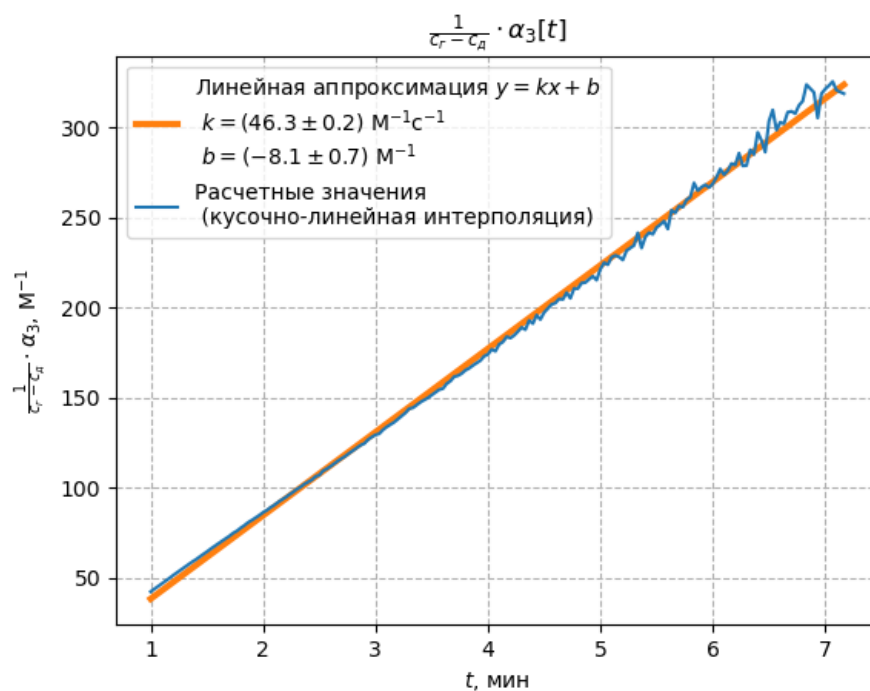


Рис. 8: График для определения  $k_{eff}$ ,  $[NEt_3]_0 = 4 \text{ mM}$ .

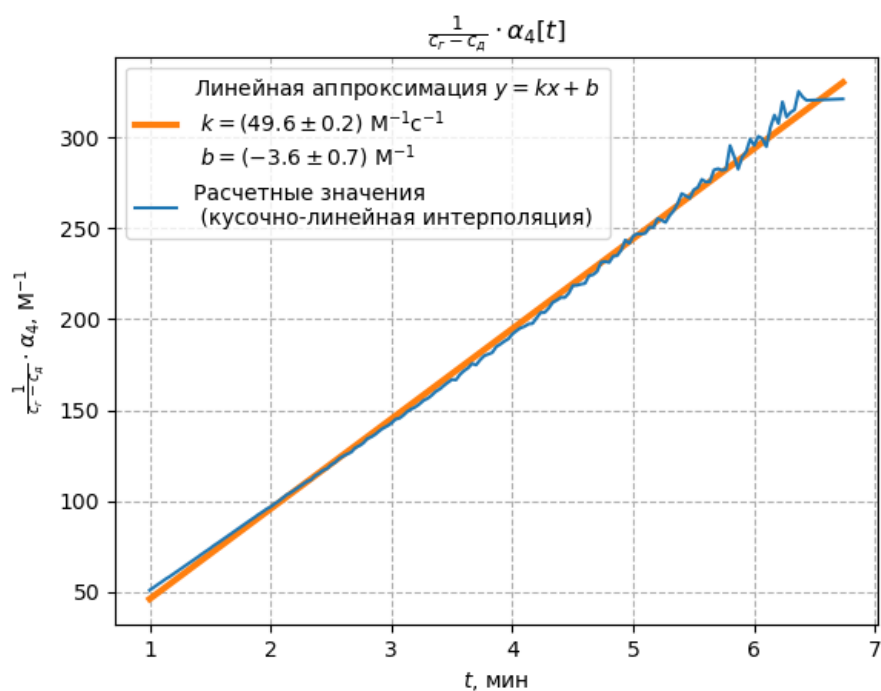


Рис. 9: График для определения  $k_{eff}$ ,  $[NEt_3]_0 = 5$  мМ.

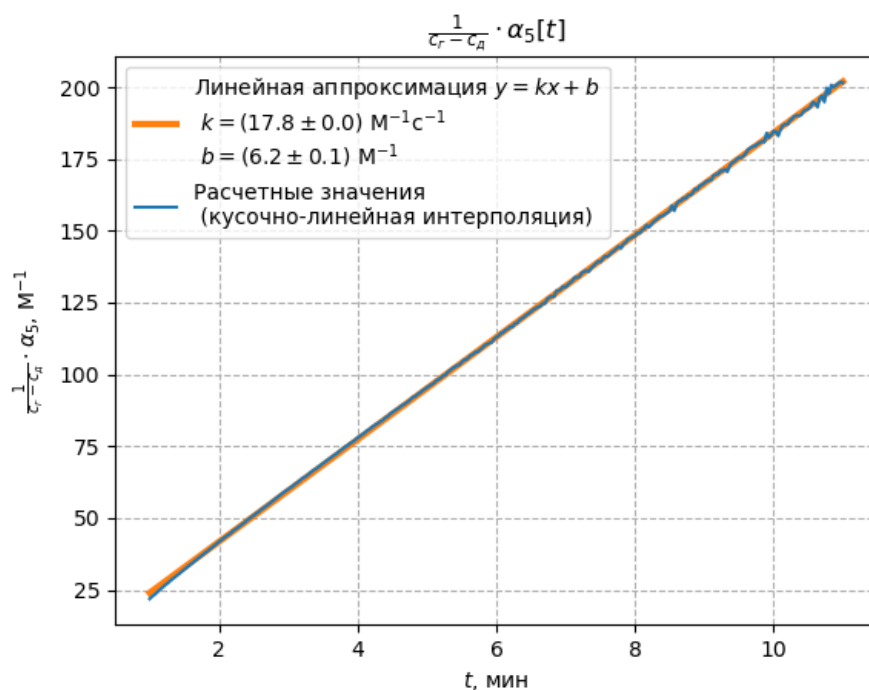


Рис. 10: График для определения  $k_{eff}$ ,  $[NEt_3]_0 = 6$  мМ.

Таблица 2. Расчитанные эффективные константы при разных концентрациях триэтиламина.

$V_{p-pa}([NEt_3] = 0.05 \text{ M}), \text{ мл}$	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$[NEt_3]_0, \text{ мМ}$	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
$k_{eff}, M^{-1} c^{-1}$	$32.8 \pm 0.1$	$48.9 \pm 0.2$	$46.3 \pm 0.2$	$49.6 \pm 0.2$	$17.80 \pm 0.01$

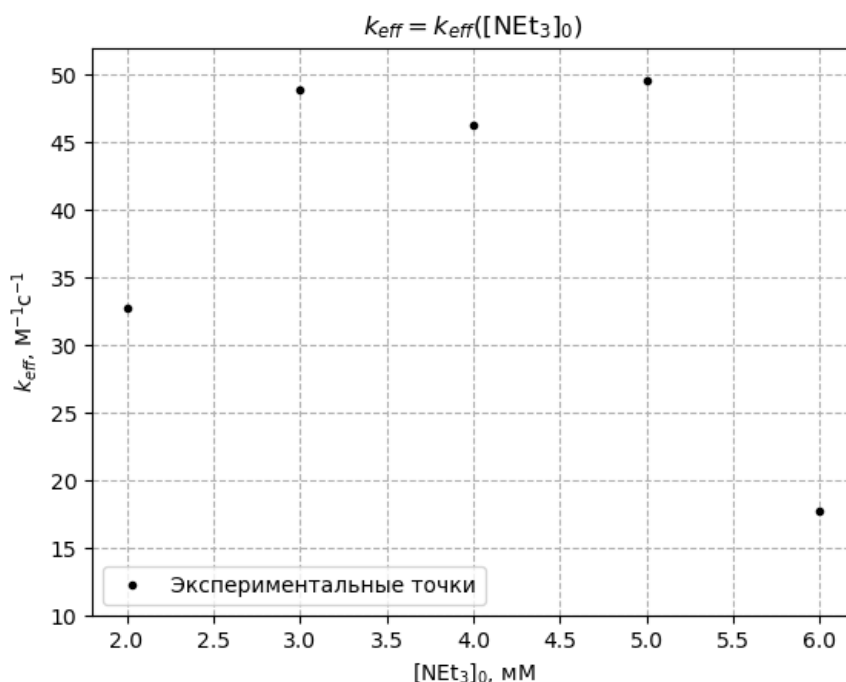


Рис. 11: Зависимость эффективной константы скорости от начальной концентрации основания.

## 7 Обсуждение результатов

Были рассчитаны эффективные константы скорости реакции азосочетания  $k_{eff}$  при разных начальных концентрациях органического основания триэтиламина (см. табл. 2 и рис. 11), однако полученные результаты не дают проследить какую-то тенденцию (напомним, что исходя из теоретической части зависимость должна быть линейной). Соответственно, оценка величин  $k'_2$  и  $k'_3$ , характеризующих скорости взаимодействия  $\sigma$ -комплекса с триэтиламином или водой, в таком методе оказывается невыполнимой.

Стоит отметить, что температура не была постоянной на протяжении всего опыта, а стала подниматься ближе к концу: от 27 до  $>29^\circ\text{C}$ , однако влияние этого фактора на результаты не должно быть существенным. На графиках из рис. 3 видно, что при значениях оптической плотности начиная от 2 – 2.5 показания спектрофотометра допускают уже очень существенные шумы (видны даже в логарифмическом масштабе). Этим был обусловлен выбор диапазона использования первичных экспериментальных данных. Однако в опыте по определению  $D_\infty$  этот порог был очень существенно превышен, поэтому оценку величины предельной оптической плотности (4.5) можно считать лишь условной. В действительности потребовалось бы использование разбавленного раствора или кюветы с меньшей толщиной.

Также могло произойти нарушение порядка измерений или составов растворов. Кроме того, можно заметить, что наиболее отклоняется от предполагаемой линейной зависимости точка, соответствующая максимальной концентрации триэтиламина. Это измерение проводилось сразу после буферного раствора и можно предположить, например, некие потери оптической плотности из-за влияния избыточного количества буферного раствора на стенках кюветы, то есть нарушение закона Бугера–Ламберта–Бэра в привычном его понимании.