

УДК 547.582:542.61:547.262

**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИГИДРАЗИДА
АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
ВОДА – АПРОТОННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ
(ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД, ДИМЕТИЛФОРМАМИД,
1,4-ДИОКСАН)**

Т.И. Бычкова, Г.В. Афанасьева

Аннотация

Методами рН-метрического титрования изучены протолитические равновесия дигидразида адипиновой (L) кислоты в водно-органических средах (диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диоксане) при мольной доле органического растворителя 0–0.68. Определены константы диссоциации дипротонированной и монопротонированной форм дигидразида.

В водных растворах апротонных растворителей зависимость pK_a от содержания органического компонента носит экстремальный характер. Показано, что в водно-органических средах дипротонированная форма дигидразида более стабилизирована по сравнению с монопротонированной, а монопротонированная – более сольватирована относительно молекулярной.

Ключевые слова: рН-метрическое титрование, математическое моделирование, константы диссоциации, дигидразид адипиновой кислоты, водно-органические среды (диметилсульфоксид, диметилформамид, 1,4-диоксан).

Введение

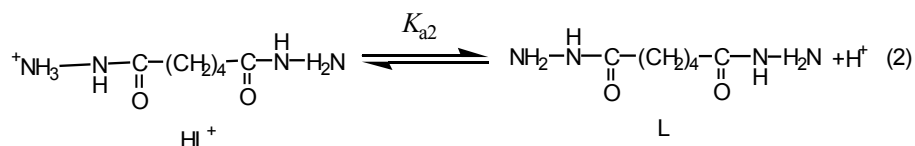
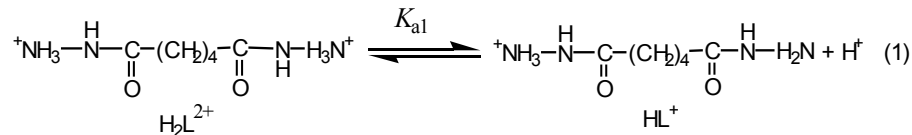
В настоящее время активно развиваются исследования комплексных соединений биологически важных металлов с N,O-донорными лигандами (аминокислоты, гидразиды, дигидразиды и т. д.) в растворах. Такой интерес со стороны исследователей обусловлен как необходимостью решения ряда практических задач, так и настоятельной потребностью детального понимания процессов в подобных системах, до некоторой степени моделирующих биологические объекты. Гидразиды кислот обладают кислотно-основными свойствами, и изучение процессов комплексообразования с ними предполагает знание констант диссоциации.

Гидразиды кислот недостаточно хорошо растворяются в воде, в связи с этим для исследования их в растворенном состоянии необходимо использовать водно-органические среды с различными растворителями, применение которых дает возможность выявить влияние природы растворителя на процессы кислотно-основного взаимодействия.

В настоящей работе изучение протолитических свойств дигидразида адипиновой кислоты проводили рН-метрическим методом с использованием водно-органических сред (диметилсульфоксид, диметилформамид, 1,4-диоксан).

Результаты

Диссоциацию дигидразида адипиновой кислоты в кислой области можно представить следующими уравнениями:



На рис. 1 в качестве примера приведены кривые титрования дигидразида адипиновой кислоты в водно-диметилсульфоксидных средах. Форма кривой образования с отсутствием изгиба в средней точке свидетельствует о малом отличии последовательных констант диссоциации.

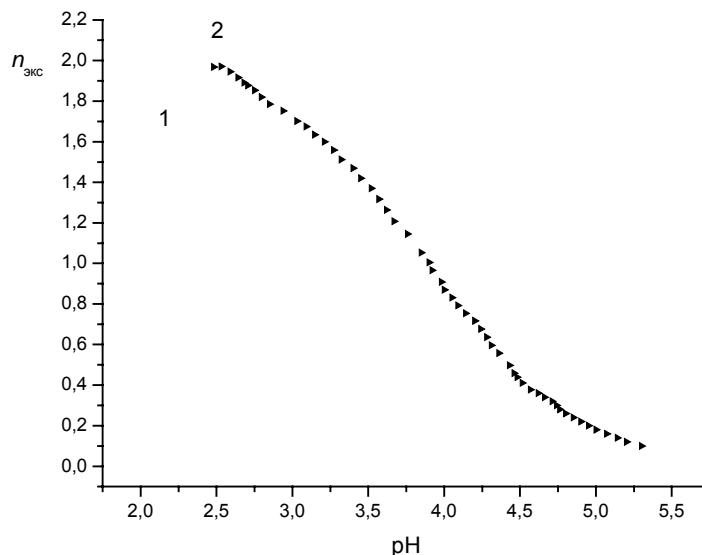


Рис. 1. Зависимости функции Бьеррума (n) от pH для системы дигидразид адипиновой кислоты (L) – вода – ДМСО; 1) $c_L = 6 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{HCl}} = 3 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{NaNO}_3} = 0.01$ М, 0.06 мол. д. ДМСО; 2) $c_L = 6 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{HCl}} = 3 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{NaNO}_3} = 0.01$ М, 0.68 мол. д. ДМСО; $T = 298$ К

Для определения констант диссоциации протонированных форм дигидразида готовили водно-органические растворы дигидразида (25 мл) с определенной концентрацией (0.006 М) и титровали водно-органическим раствором хлороводородной кислоты (0.030 М). Стекланный электрод предварительно выдерживали в течение суток в растворе с определенным содержанием растворителя, а затем калибровали по растворам хлороводородной кислоты [1]. Все измерения проводились при 298 К (термостатирование).

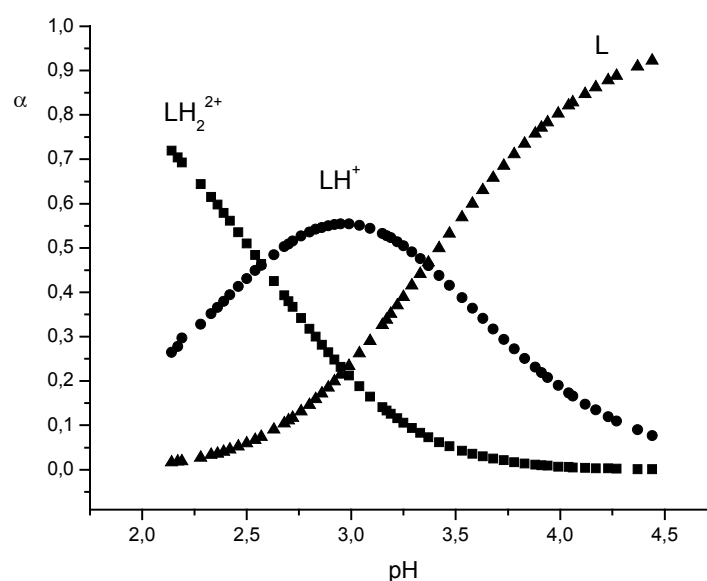


Рис. 2. Диаграмма долевого распределения протонированных и молекулярных форм в системе дигидразид адипиновой кислоты (L) – вода – ДМСО (0.06 мол. д.): $c_L = 6 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{HCl}} = 3 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{NaNO}_3} = 0.01$ М, $T = 298$ К

В исследуемых водно-органических растворителях воспроизводимые значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в течение 1–10 мин. В качестве солевого фона использовали раствор нитрата натрия (0.01 М).

Близость констант диссоциации при титровании растворов дигидразида с различной концентрацией свидетельствует об отсутствии каких-либо иных равновесий в водно-органических растворах дигидразида, кроме (1) и (2). Форма кривых титрования дигидразида адипиновой кислоты в других водно-органических растворителях с диметилформамидом и диоксаном аналогична. Из подобных зависимостей путем компьютерного моделирования по программе SPESSP [2] рассчитаны схемы и константы протолитических равновесий.

На рис. 2 в качестве примера приведено доленое распределение протонированных и молекулярной форм дигидразида адипиновой кислоты от pH в водно-диметилсульфоксидных растворах.

Доля накопления дипротонированной формы дигидразида (H_2L^{2+}) во всем изученном диапазоне концентраций органических растворителей имеет широкий диапазон максимальных значений (0.22–0.90). Для диметилсульфоксида доля формы H_2L^{2+} колеблется от 0.35 до 0.90 во всем изученном диапазоне составов среды. В водно-диметилформамидных средах максимальная доля накопления этой формы составляет 0.22–0.72, в водно-диоксановых средах – 0.29–0.87. Максимальная доля накопления формы LH^+ для всех трех растворителей составляет 0.40–0.77. В случае диметилсульфоксида максимальная доля накопления колеблется в пределах 0.54–0.70, диметилформамида – 0.40–0.77, диоксана – 0.47–0.69. Следует отметить, что доли накопления различных форм дигидразида в разных водно-органических средах близки.

Табл. 1

Константы диссоциации протонированных форм дигидразида адипиновой кислоты в водно-диметилсульфоксидных средах (298 К, 0.01 М NaNO₃)

pK_a	Содержание диметилсульфоксида, мол. д.								
	0	0.06	0.10	0.14	0.20	0.26	0.36	0.48	0.68
pK_{a1} ± 0.03	2.93	2.47	2.40	2.38	2.48	2.65	2.79	3.07	3.47
pK_{a2} ± 0.01	3.61	3.51	3.53	3.43	3.48	3.43	3.63	3.97	4.31
	Содержание диметилформаида, мол. д.								
	0	0.06	0.09	0.13	0.18	0.25	0.33	0.45	0.64
pK_{a1} ± 0.03	2.93	2.79	2.67	2.70	2.70	2.73	2.76	2.99	3.49
pK_{a2} ± 0.01	3.61	3.30	3.20	3.19	3.21	3.24	3.26	3.46	3.77
	Содержание диоксана, мол. д.								
	0	0.05	0.08	0.12	0.17	0.23	0.32	0.45	
pK_{a1} ± 0.03	2.93	2.29	2.23	2.28	2.36	2.46	2.81	3.28	
pK_{a2} ± 0.01	3.61	3.44	3.36	3.37	3.32	3.33	3.46	3.79	

Табл. 2

Константы диссоциации протонированных форм дигидразида адипиновой кислоты в водно-диметилсульфоксидных средах в шкале мол. д. (298 К, 0.01 М NaNO₃)

pK_a	Содержание диметилсульфоксида, мол. д.								
	0	0.06	0.10	0.14	0.20	0.26	0.36	0.48	0.68
pK_{a1}	4.67	4.14	4.04	3.98	3.99	4.15	4.23	4.43	4.74
pK_{a2}	5.35	5.18	5.17	5.03	4.99	4.93	5.07	5.33	5.58
	Содержание диметилформаида, мол. д.								
	0	0.06	0.09	0.13	0.18	0.25	0.33	0.45	0.64
pK_{a1}	4.67	4.47	4.30	4.30	4.25	4.23	4.19	4.35	4.75
pK_{a2}	5.35	5.07	4.83	4.79	4.76	4.74	4.69	4.82	5.03
	Содержание диоксана, мол. д.								
	0	0.05	0.08	0.12	0.17	0.23	0.32	0.45	
pK_{a1}	4.67	3.97	3.86	3.80	3.90	3.94	4.22	4.60	
pK_{a2}	5.35	5.12	4.99	4.94	4.86	4.81	4.87	5.11	

Значения констант диссоциации протонированных форм дигидразида адипиновой кислоты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, зависимости величин pK_{a1} и pK_{a2} от мольной доли органического растворителя носят заметный экстремальный характер.

С целью сопоставления кислотных свойств протонированных форм дигидразида в различных средах экспериментально определенные значения pK_{a1} и pK_{a2} переводили в «унитарные константы» (шкала мольных долей) [3]. «Унитарные константы» представлены в табл. 2.

Согласно данным табл. 2 кислотные свойства протонированных форм дигидразида в водно-органических средах с увеличением органической добавки усиливаются вплоть до 0.2–0.3 мол. д. При дальнейшем увеличении концентрации органического компонента кислотные свойства дипротонированной и монопротонированной форм несколько ослабевают.

При высокой концентрации диметилсульфоксида (0.68 мол. д.) эти формы становятся более слабыми кислотами по сравнению с водным раствором. При содержании диметилформамида (0.64 мол. д.) монопротонированная форма дигидразида является более сильной катионной кислотой по сравнению с водным раствором (табл. 2).

Согласно данным табл. 2 кислотные свойства протонированных форм дигидразида в водном диоксане, выраженные в шкале мол. д., повторяют ход зависимостей, выраженных в молярной шкале (табл. 1). В водно-диоксановых средах с увеличением органической добавки, вплоть до 0.17 мол. д., кислотные свойства протонированных форм усиливаются, а при дальнейшем повышении концентрации диоксана сила катионных кислот уменьшается.

Экстремальная зависимость от содержания апротонных диполярных растворителей (диметилсульфоксид, диметилформамид) характерна и для величин pK_a моногидразидов бензойной и некоторых замещенных бензойных кислот [4, 5].

Полное представление о влиянии растворителя на величины констант диссоциации можно получить, зная термодинамические характеристики сольватации всех участников процесса диссоциации. Поскольку в литературе отсутствуют такие данные для протонированных и молекулярной форм дигидразида адипиновой кислоты в водно-органических средах, представляло интерес оценить разности изменений свободных энергий переноса из воды в водно-органические среды для равновесий (1) и (2). Расчет выполнен с использованием следующих соотношений:

$$\Delta_{\text{tr}}G = \Delta G_S - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = 5.69(pK_S^{\text{N}} - pK_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{N}}), \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G(\text{HL}^+) - \Delta_{\text{tr}}G(\text{L}) = \Delta_{\text{tr}}G(\text{H}^+) - \Delta_{\text{tr}}G, \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G(\text{H}_2\text{L}^{2+}) - \Delta_{\text{tr}}G(\text{HL}^+) = \Delta_{\text{tr}}G(\text{H}^+) - \Delta_{\text{tr}}G. \quad (5)$$

Здесь pK_S^{N} , $pK_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{N}}$ – константы диссоциации протонированных форм дигидразида (шкала мол. д.) в водно-органическом и водном растворах соответственно, $\Delta_{\text{tr}}G(\text{H}^+)$ – изменение свободной энергии при переносе протона из воды в водно-органические среды (шкала мол. долей) [6–8]. $\Delta_{\text{tr}}G(\text{H}_2\text{L}^{2+})$, $\Delta_{\text{tr}}G(\text{HL}^+)$, $\Delta_{\text{tr}}G(\text{L})$ – изменение свободной энергии при переносе дипротонированной, монопротонированной и молекулярной форм соответственно из воды в водно-органические среды. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Табл. 3

Сольватационные характеристики процессов (1), (2) в средах вода – апротонный растворитель (диоксан, диметилсульфоксид, диметилформамид) дигидрида адипиновой кислоты

N, мол. д. растворителя	$\Delta_{\text{r}}G(\text{H}^+)$, кДж/моль	$\Delta_{\text{r}}G^1$, кДж/моль	$\Delta_{\text{r}}G^2$, кДж/моль	Y^1 , кДж/моль	Y^2 , кДж/моль
диоксан					
0.05	-5.2	-4.0	-1.3	-1.2	-3.9
0.08	-7.1	-4.6	-2.1	-2.5	-5.0
0.12	-8.3	-5.0	-2.3	-3.3	-6.0
0.17	-8.1	-4.4	-2.8	-3.7	-5.3
0.23	-6.7	-4.2	-3.1	-2.5	-3.6
0.32	-4.1	-2.6	-2.7	-1.5	-1.4
0.45	–	-0.4	-1.4	-0.6	-0.4
диметилсульфоксид					
0.06	-3.10	-3.0	-1.0	-0.1	-2.1
0.10	-4.30	-3.6	-1.0	-0.7	-3.3
0.14	-7.82	-3.9	-1.8	-3.9	-6.0
0.20	-10.67	-3.9	-2.1	-6.8	-8.6
0.26	-14.05	-3.0	-2.4	-11.1	-11.7
0.36	-19.30	-2.5	-1.6	-16.8	-17.7
0.48	-24.12	-1.4	-0.1	-22.8	-24.0
0.68	-26.05	0.4	1.3	-26.5	-27.4
диметилформамид					
0.06	-2.8	-1.14	-2.2	-1.7	-0.6
0.09	-4.0	-2.1	-3.0	-3.8	-2.9
0.13	-9.0	-2.3	-2.8	-6.7	-6.2
0.18	-12.4	-2.4	-3.4	-10.0	-9.0
0.25	-15.2	-2.7	-3.4	-12.5	-11.8
0.33	-17.4	-2.6	-4.1	-14.8	-13.3
0.45	-18.4	-0.8	-3.2	-17.6	-15.2
0.64	-18.4	0.5	-1.8	-18.9	-16.6

$$Y^1 = [\Delta_{\text{r}}G(\text{H}_2\text{L}^{2+}) - \Delta_{\text{r}}G(\text{HL}^+)] \text{ кДж/моль}$$

$$Y^2 = [\Delta_{\text{r}}G(\text{HL}^+) - \Delta_{\text{r}}G(\text{L})] \text{ кДж/моль}$$

Как видно из табл. 3, в случае водно-диметилсульфоксидных и водно-диметилформамидных растворов разности $[\Delta_{\text{r}}G(\text{H}_2\text{L}^{2+}) - \Delta_{\text{r}}G(\text{HL}^+)]$ становятся более отрицательными по мере увеличения содержания органического компонента, что может говорить об усилении сольватации дипротонированной формы дигидрида по сравнению с монопротонированной формой, то есть форма H_2L^{2+} более стабилизирована в водно-органических средах. Подобная тенденция наблюдается и в соотношении энергий сольватации моно- и депротонированной форм: разность $[\Delta_{\text{r}}G(\text{HL}^+) - \Delta_{\text{r}}G(\text{L})]$ с увеличением концентрации диметилсульфоксида и диметилформамида становится более отрицательной. Этот факт может указывать на то, что монопротонированная форма в водно-органических средах более сольватирована относительно молекулярной. Следует отметить,

что эти разности ($[\Delta_{tr}G(H_2L^{2+}) - \Delta_{tr}G(HL^+)]$, $[\Delta_{tr}G(HL^+) - \Delta_{tr}G(L)]$) наименьшие в водно-диметилсульфоксидных средах. Последнее обстоятельство свидетельствует о большей стабилизации ди- и монопротонированной форм в этих средах.

Экстремальной зависимостью от содержания органического растворителя характеризуются эти разности и для водно-диоксановой системы. Экстремум приходится на область составов органического растворителя, где наблюдается отклонение большинства свойств от аддитивности. Во всем концентрационном интервале органического растворителя разности имеют отрицательные значения, что может указывать на большую энергию сольватации дипротонированной формы дигидразида по сравнению с энергией сольватации монопротонированной формы и монопротонированной формы относительно молекулярной.

Для всех изученных водно-органических систем дигидразида адипиновой кислоты усиление сольватации протонированных форм дигидразида с ростом концентрации органического растворителя не коррелирует с ходом зависимостей « pK_a – мольная доля органического растворителя» (табл. 2).

Для более детального обсуждения влияния органического растворителя на величины констант диссоциации дигидразида необходимы термодинамические данные по свободным энергиям переноса молекулярной и протонированных форм из воды в водно-органические среды. Эта работа будет продолжена в дальнейшем.

Summary

T.I. Bychkova, G.V. Afanasieva. Protolytic Properties of Adipic Acid Dihydrazide in Mixed Solvents of Water and Aprotic Solvents (Dimethyl Sulfoxide, Dimethyl Formamide, 1,4-Dioxane).

Protolytic equilibrium of adipic acid dihydrazide (L) in water-organic media (dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide, 1,4-dioxane) with the mole fraction of organic solvent of 0–0.68 was studied using the methods of pH-metric titration and mathematical simulation. Dissociation constants for mono- and diprotonated dihydrazide forms were determined.

There is an extreme dependence of pK_a on the proportion of organic component in water solutions of aprotic solvents. It is shown that in water-organic media the diprotonated form of dihydrazide is more stabilized compared to the monoprotonated one, the latter being more solvated in relation to the molecular form.

Key words: pH-metric titration, mathematical simulation, dissociation constants, adipic acid dihydrazide, water-organic media (dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide, 1,4-dioxane).

Литература

1. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. – Харьков: Вища шк., 1981. – 152 с.
2. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
3. Ben-Naim A. Standart Thermodynamics of Transfer. Uses and Misuses // J. Phys. Chem. – 1978. – V. 82, No 7. – P. 792– 803.

4. *Боос Г.А., Бычкова Т.И., Закирова Э.Р.* Кислотно-основные свойства гидразида п-хлорбензойной кислоты в некоторых водно-органических средах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1987. – Т. 30, № 9. – С. 116–118.
5. *Бычкова Т.И., Боос Г.А., Аксенова Л.Ф.* Протолитические равновесия в водно-органических растворах гидразидов бензойной и изоникотиновой кислот // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 9. – С. 2412–2417.
6. *Wels C.F.* Ionic solvation in water + co-solvent mixtures // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1978. – V. 74, No 6. – P. 1569–1582.
7. *Kaushik D., Kumardev B., Kiron K.K.* Ion-solvent interactions in dimethylformamide + water mixtures // Electrochim. Acta. – 1981. – V. 26, No 4. – P. 479–485.
8. *Kim J.I., Goma E.A.*, Preferential solvation of single ions: the Ph₄A₃Ph₄B assumption, for single ion thermodynamics in mixed dimethylsulfoxide-water solventy // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1981. – V. 90, No 4. – P. 391–407.

Поступила в редакцию
25.06.09

Бычкова Тамара Ильинична – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: Tamara.Bychkova@ksu.ru

Афанасьева Гузель Витальевна – кандидат химических наук, начальник отдела продаж завода ООО СафПласт, Республика Татарстан.

E-mail: guzel@safplast.ru