

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА КОНСТАНТ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ИЗОПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ

© 2021 г. С. С. Лысова^{a,b,*}, Т. А. Скрипникова^{a,b}, Ю. Э. Зевацкий^{a,b,c}

^aСанкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, Санкт-Петербург, Россия

^bАО “Новбытхим”, 188300, Ленинградская область, г. Гатчина, Россия

^cСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: lusovass@mail.ru

Поступила в редакцию 09.12.2020 г.

После доработки 09.12.2020 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Разработан алгоритм расчета констант диссоциации слабых органических кислот в изопропиловом спирте на основе спектрофотометрических данных в УФ- и видимой областях без измерений рН среды и без использования буферных растворов. Предложен новый способ определения аналитических длин волн в спектрофотометрии. Предлагаемый алгоритм апробирован экспериментально для семи органических кислот различной силы; относительная погрешность определения констант диссоциации не превышает 1%.

Ключевые слова: термодинамические константы диссоциации, УФ/вид спектрофотометрия, слабые органические кислоты, изопропиловый спирт, неводные среды

DOI: 10.31857/S0044453721090144

Ранее нами были предложены новые алгоритмы расчета термодинамических констант диссоциации для слабых органических кислот, оснований [1], амфолитов [2] и более сложных объектов [3, 4] в водных растворах с использованием концентрационной УФ/вид-спектрофотометрии. По сравнению со стандартными методиками спектрофотометрического и потенциометрического рН-титрования, этот метод не требует измерений значений рН среды и использования буферных растворов с постоянной ионной силой, что является существенной проблемой в неводных средах.

В настоящей работе мы расширили возможности данного подхода и применили его к неводным средам для определения точных значений термодинамических констант диссоциации pK_a органических кислот различной силы. В качестве неводной среды был выбран изопропиловый спирт – один из наиболее используемых в титрованиях растворитель [5]. Благодаря своей дешевизне и низкой полярности он позволяет эффективно растворять большинство органических соединений. Кроме того, изопропиловый спирт имеет подходящие спектральные характеристики.

Известно, что чувствительность и погрешность спектрофотометрического определения зависят от аналитической длины волны, при которой проводятся измерения. Традиционно аналитическую длину волны выбирают таким образом, чтобы она соответствовала наибольшей разности между оптическими плотностями растворов крайних прототропных форм [6, 7]. В настоящей работе мы предложили новый способ определения оптимальной длины волны без использования концентрированных растворов сильных кислот и оснований.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве первичных экспериментальных данных использовали зависимости D (оптическая плотность) – C (концентрация исследуемого вещества), которые получали с помощью УФ-спектров исследуемой органической кислоты при различных концентрациях в изопропиловом спирте с добавлением гидроксида натрия. Оптимальную концентрацию гидроксида натрия определяли по методике, описанной в [1]. Концентрация гидроксида натрия – постоянная величина и, как правило, на порядок меньше концентрации исследуемой кислоты (не превышает значений 10^{-3} моль/л). В таких

растворах с очень низкой ионной силой ($I \rightarrow 0$) можно пренебречь межмолекулярными взаимодействиями и ассоциацией, считая их близкими к идеальным, что приводит к совпадению значений концентрационных констант с термодинамическими.

Общая схема процессов диссоциации слабой кислоты АН в присутствии гидроксида натрия и образующейся соли NaA, а также воды, содержащейся в изопропиловом спирте, описывается равновесиями:



Согласно закону действующих масс, константы равновесий этих процессов выражаются через равновесные концентрации соответствующих частиц:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}, \quad (1)$$

$$K_b = \frac{[\text{Na}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NaOH}]}, \quad (2)$$

$$K_s = \frac{[\text{Na}^+][\text{A}^-]}{[\text{NaA}]}, \quad (3)$$

$$K_i = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad (4)$$

где K_a и K_s – константы диссоциации слабой кислоты АН и ее соли NaA в изопропиловом спирте соответственно; K_b – константа основности гидроксида натрия в изопропиловом спирте (значение $pK_b = 4.59$ определено кондуктометрическим титрованием при помощи методики, описанной в [8]); K_i – ионное произведение воды в изопропиловом спирте.

Решая совместно уравнения материального баланса:

$$C_i = [\text{A}^-] + [\text{AH}] + [\text{NaA}], \quad (5)$$

$$C_b = [\text{Na}^+] + [\text{NaOH}] + [\text{NaA}], \quad (6)$$

и электронейтральности:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-], \quad (7)$$

где C_i – экспериментальное значение молярной концентрации i -го раствора исследуемой кислоты, C_b – молярная концентрация гидроксида натрия в растворе, с уравнениями (1)–(4), получили

выражение для нахождения концентрации ионов водорода в растворе:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - \frac{K_i}{[\text{H}^+]} - \frac{C_i}{1 + \frac{[\text{Na}^+]}{K_s} + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} = 0, \quad (8)$$

где

$$[\text{Na}^+] = -\frac{b^2}{2} \pm \sqrt{\frac{b^2}{4} + K_s C_b},$$

$$b = K_s + [\text{H}^+] + \frac{K_i}{[\text{H}^+]} \left(\frac{K_s}{K_b} - 1 \right).$$

Для нахождения $[\text{H}^+]$ решали уравнение (8) с использованием программного пакета MATCAD 15 (функция *root*) [9]. Далее для нахождения равновесных концентраций частиц A^- , АН и NaA использовали уравнения:

$$[\text{A}^-] = \frac{C_i}{1 + \frac{[\text{Na}^+]}{K_s} + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}, \quad (9)$$

$$[\text{AH}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{K_a}, \quad (10)$$

$$[\text{NaA}] = \frac{[\text{Na}^+][\text{A}^-]}{K_s}. \quad (11)$$

Значение оптической плотности D_i^{th} i -го раствора исследуемой кислоты рассчитывали по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$\frac{D_i^{\text{th}}}{l} = \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-] + \varepsilon_{\text{АН}}[\text{АН}] + \varepsilon_{\text{NaA}}[\text{NaA}],$$

где ε_{A^-} , $\varepsilon_{\text{АН}}$ и ε_{NaA} – молярные коэффициенты поглощения анионной, нейтральной форм кислоты и молярный коэффициент поглощения ее соли, соответственно; l – длина оптического слоя, см. Неизвестные значения K_a , K_i , K_s , ε_{A^-} , $\varepsilon_{\text{АН}}$, ε_{NaA} и C_b находили численно путем минимизации суммы квадратов относительных отклонений S расчетных значений оптической плотности D_i^{th} от соответствующих экспериментальных значений оптической плотности D_i исследуемой кислоты:

$$S(K_a, K_i, K_s, \varepsilon_{\text{A}^-}, \varepsilon_{\text{АН}}, \varepsilon_{\text{NaA}}, C_b) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{D_i^{\text{th}}}{D_i} - 1 \right)^2 \rightarrow \min,$$

где N – количество спектров исследуемой кислоты при различных концентрациях. Минимизацию функции $S(K_a, K_i, K_s, \varepsilon_{\text{A}^-}, \varepsilon_{\text{АН}}, \varepsilon_{\text{NaA}}, C_b)$ осуществляли с использованием программного пакета MATCAD 15 (функция *Minimize*) [9].

Оптимальную аналитическую длину волны $\lambda_{\text{опт}}$ определяли следующим образом. В рабочем диапазоне оптической плотности (D от 0.2 до 2) снимали спектры исследуемой кислоты при двух разных концентрациях C_{min} ($D = 0.2$) и C_{max} ($D = 2$). Рассчитывали молярные коэффициенты поглощения при C_{min} и C_{max} на всех длинах волн. Оптимальной аналитической длиной волны $\lambda_{\text{опт}}$ будет та, при которой максимально различаются молярные коэффициенты поглощения при C_{min} и C_{max} .

Если имеется несколько равноценных, с этой точки зрения длин волн, предпочтение следует отдать той из них, которая расположена в длинноволновой области. Все дальнейшие измерения проводили при одной оптимальной длине волн.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Пикриновую кислоту, 4-нитробензойную кислоту, 3,5-динитробензойную кислоту, 3-нитрофенол и 4-нитрофенол квалификации “ч.д.а.” использовали без дополнительной очистки. Бензойную кислоту и фенол квалификации “х.ч.” очищали возгонкой при атмосферном давлении. Чистоту веществ контролировали по температуре плавления. Изопропиловый спирт квалификации “ос.ч.” использовали без дополнительной очистки. Чистоту контролировали по УФ-спектрам поглощения.

Концентрационная УФ/вид-спектрофотометрия

Серию рабочих растворов с различной концентрацией исследуемой кислоты готовили весовым методом разбавления. Навеску исходного вещества и его растворы взвешивали на аналитических весах МВА210-А с точностью ± 0.1 мг. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu 2700, используя кварцевые кюветы размером 0.1 и 1 см. Контроль температуры исследуемого раствора и кюветы сравнения осуществляли с помощью держателя кювет Shimadzu TCC-100 с термоэлектрическим контролем температуры с точностью ± 0.1 К. Все измерения проводили при температуре 25°C.

Значения плотности рабочих растворов исследуемых кислот измеряли с помощью ультразвукового плотномера DMA-5000 с абсолютной погрешностью измерений $\pm 5 \times 10^{-6}$ г/см³. Встроенный термостат позволял проводить определения плотности растворов при 25°C. Точность поддержания температуры составляла ± 0.01 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предлагаемый алгоритм апробирован экспериментально для пикриновой кислоты, бензойной кислоты, 3,5-динитробензойной кислоты, 4-нитробензойной кислоты, фенола, 3-нитрофенола и 4-нитрофенола. Мы анализировали спектры поглощения исследуемых веществ при различных концентрациях, используя концентрационную УФ/вид-спектрофотометрию.

На рис. 1 представлены спектры поглощения 4-нитрофенола при различных концентрациях в присутствии гидроксида натрия с постоянной концентрацией. Оптимальную длину волны выбирали по максимальной разности молярных коэффициентов поглощения 4-нитрофенола при двух различных концентрациях, как показано на рис. 2. Обработывая по предлагаемому алгоритму первичные данные D_i (оптическая плотность) — C_i (концентрация 4-нитрофенола) при одной оптимальной длине волны $\lambda_{\text{опт}}$, определяли неизвестные значения pK_a , pK_i , pK_S , ϵ_{A^-} , ϵ_{HA} , ϵ_{NaA} и C_b .

Погрешность определения термодинамической константы диссоциации pK_a^T для 4-нитрофенола определяли по нормальному закону распределения, как показано на рис. 3, где σ — средняя квадратическая относительная погрешность:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \left(\frac{D_i^{\text{th}}}{D_i} - 1 \right)^2.$$

Аналогично рассчитывали неизвестные значения термодинамических констант диссоциации pK_a^T для других кислот.

В табл. 1 представлены значения pK_a^T кислот в изопропиловом спирте в сравнении с литературными данными pK_a (лит.), а также длина волны λ , количество обработанных спектров N , диапазон концентраций исследуемой кислоты C_i , концентрация гидроксида натрия C_{NaOH} , константа автопротолиза воды в изопропиловом спирте pK_i , константа диссоциации соли pK_S и значения молярных коэффициентов поглощения нейтральной частицы ϵ_{AH} , анионной ϵ_{A^-} и соли ϵ_{NaA} . Относительная погрешность определения констант диссоциации для всех кислот по предлагаемому алгоритму не превышает 1%.

Следует отметить, что концентрационная УФ/вид-спектрофотометрия позволяет получить значения крайних прототропных форм без использования концентрированных растворов сильных кислот и сильных оснований. Это расширяет возможности спектрофотометрического метода и может быть полезно, когда полный перевод вещества в одну из прототропных форм в неводном растворителе невозможен. Новые ис-

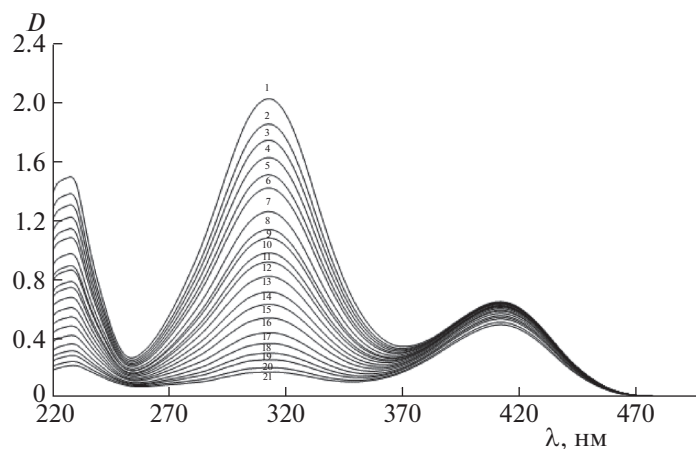


Рис. 1. Спектры поглощения 4-нитрофенола при различных концентрациях с добавлением NaOH ($C_b = 2.0 \times 10^{-4}$ моль/л) в изопропиловом спирте; C_1 (моль/л): 1 – 2.0×10^{-3} , 2 – 1.9×10^{-3} , 3 – 1.8×10^{-3} , 4 – 1.7×10^{-3} , 5 – 1.6×10^{-3} , 6 – 1.5×10^{-3} , 7 – 1.4×10^{-3} , 8 – 1.3×10^{-3} , 9 – 1.2×10^{-3} , 10 – 1.1×10^{-3} , 11 – 1.0×10^{-3} , 12 – 9.5×10^{-4} , 13 – 8.5×10^{-4} , 14 – 7.7×10^{-4} , 15 – 6.9×10^{-4} , 16 – 5.9×10^{-4} , 17 – 5.3×10^{-4} , 18 – 4.6×10^{-4} , 19 – 4.2×10^{-4} , 20 – 3.6×10^{-4} , 21 – 3.3×10^{-4} .

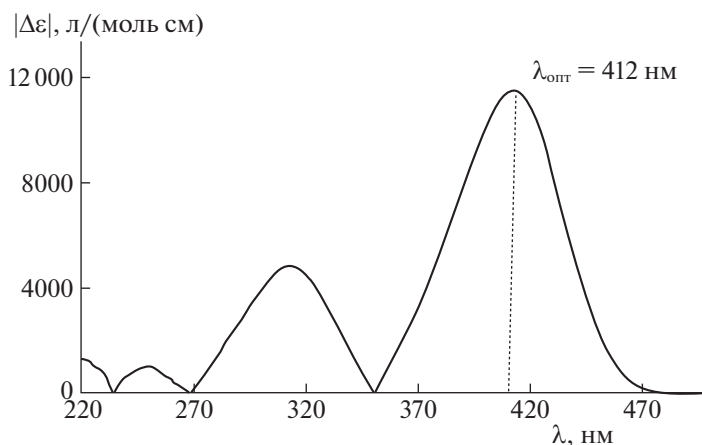


Рис. 2. Выбор оптимальной длины волны $\lambda_{\text{опт}}$ по разности молярных коэффициентов поглощения 4-нитрофенола при концентрациях $C_{\text{max}} = 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л и $C_{\text{min}} = 3.3 \times 10^{-4}$ моль/л с добавлением NaOH ($C_b = 2.0 \times 10^{-4}$ моль/л) в изопропиловом спирте.

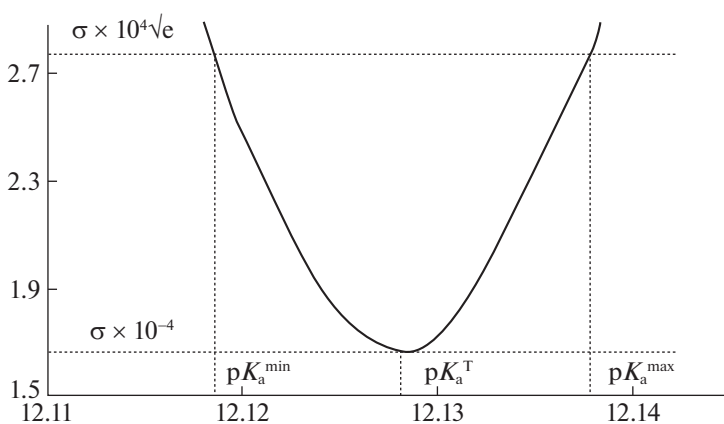


Рис. 3. Определение погрешности термодинамической константы диссоциации для 4-нитрофенола в изопропиловом спирте ($pK_a^T = 12.13 \pm 0.01$).

Таблица 1. Термодинамические константы диссоциации кислот pK_a^T в изопропиловом спирте, полученные методом концентрационной УФ/вид спектроскопии в сравнении с литературными данными (ϵ_i , л/(моль см))

Кислота	pK_a (лит.)	pK_a^T	λ , нм	N	C_i , моль/л	C_b , моль/л	pK_i	pK_S	ϵ_{AH}	ϵ_{A^-}	ϵ_{NaA}
Пикриновая кислота	3.74 [10] 4.02 [11] 4.08 [12]	3.30 ± 0.01	362	15	1.5×10^{-3} – 4.3×10^{-4}	4.6×10^{-4}	15.01	1.67	354	18309	17526
Бензойная кислота	10.2 [13] 11.75 [14]	10.53 ± 0.05	280	16	3.2×10^{-3} – 2.3×10^{-4}	5.6×10^{-4}	15.12	6.92	705	121	124
3,5-Динитробензойная кислота	8.31 [10]	9.03 ± 0.05	250	23	1.2×10^{-3} – 2.1×10^{-4}	2.3×10^{-4}	10.26	7.25	10696	16884	19756
4-Нитробензойная кислота	9.6 [10]	10.62 ± 0.04	285	30	1.6×10^{-3} – 1.2×10^{-4}	3.7×10^{-5}	13.82	6.66	3877	30429	17876
Фенол	15.41 calc [15]	15.83 ± 0.07	241	20	5.5×10^{-3} – 1.6×10^{-4}	8.2×10^{-4}	15.91	7.81	100	24987	10294
4-Нитрофенол	11.19 [10] 12.45 [11]	12.13 ± 0.01	412	21	2.0×10^{-3} – 3.3×10^{-4}	2.0×10^{-4}	13.27	7.87	78	19071	3427
3-Нитрофенол	12.65 [10] 13.92 [14]	11.81 ± 0.08	298	12	1.4×10^{-3} – 2.3×10^{-4}	2.7×10^{-4}	15.56	7.19	1561	13608	2634

следования показали, что возможности использования концентрационной УФ/вид-спектроскопии еще далеко не исчерпаны и требуют дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lysova S.S., Skripnikova T.A., Zevatskii Yu.E.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 12. P. 2366. <https://doi.org/10.1134/S0036024417110139>
2. *Lysova S.S., Skripnikova T.A., Zevatskii Yu.E.* // Ibid. 2018. V. 92. № 5. P. 922. <https://doi.org/10.1134/S0036024418050229>
3. *Skripnikova T.A., Lysova S.S., Zevatskii Yu.E.* // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. № 8. P. 2400. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00308>
4. *Skripnikova T.A., Lysova S.S., Zevatskii Yu.E. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1154. № 15. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.004>
5. *Barbosa J., Bosch E., Suarez F.* // Analyst. 1985. V. 110. P. 1473. <https://doi.org/10.1039/AN9851001473>
6. *Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 200 с.
7. *Frans S.D., Harris J.M.* // Anal. Chem. 1985. V. 57. № 13. P. 2680. <https://doi.org/10.1021/ac00290a055>
8. *Selitrenikov A.V., Zevatskii Yu.E.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1134/S1070363215010028>
9. <http://old.exponenta.ru/soft/Mathcad/Mathcad.asp>
10. *Chantooni M.K., Kolthoff I.M.* // Anal. Chem. 1979. V. 51. № 1. P. 133. <https://doi.org/10.1021/ac50037a039>
11. *Barbosa J., Bosch C.M., Sanz-Nebot V.* // Microchimica Acta. 1992. V. 106. P. 327. <https://doi.org/10.1007/BF01242105>
12. *Rosés M., Rived F., Bosch E.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 1723. <https://doi.org/10.1039/FT9938901723>
13. *Mollin J., Pavelek Z., Navratilova J., Recmanova A.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1985. V. 50. P. 2670. <https://doi.org/10.1135/cccc19852670>
14. *Bosch E., Rafols C., Roses M.* // Anal. Chimica Acta. 1995. V. 302. № 1. P. 109. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00435-O](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00435-O)
15. *Penhoat M.* // Tetrahedron Letters. 2013. V. 54. P. 2571. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.02.110>