

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ
ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N'-БИС(α -ПРОПИОНОВОЙ)
И ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N'-БИС(β -ГИДРОКСИ- α -ПРОПИОНОВОЙ)
КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. С. Н. Гридчин^{а,*}, В. М. Никольский^б

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

^бТверской государственный университет, Тверь, Россия

*e-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

После доработки 31.01.2022 г.

Принята к публикации 01.02.2022 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы ступенчатой диссоциации этилендиамин-N,N'-бис(α -пропионовой) и этилендиамин-N,N'-бис(β -гидрокси- α -пропионовой) кислот при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0 (KNO₃). Полученные данные экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром, и рассчитаны величины термодинамических констант диссоциации.

Ключевые слова: комплексоны, цвиттер-ионы, константы диссоциации, ионная сила, потенциометрический метод

DOI: 10.31857/S0044453722090138

В различных областях химии и химической технологии широко используются этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота и ее аналоги [1]. Комплексообразующие свойства этих соединений определяются комбинацией образуемых ими хелатных циклов и особенностями взаимодействия пространственно разделенных носителей положительных (⁺HNRR'R'') и отрицательных зарядов (COO⁻). Перспективное направление модификации аминополикарбоксилатов – замена иминодиацетатных фрагментов на остатки так называемых незаменимых аминокислот. Соответствующие производные, сохраняя хелатообразующие свойства классических комплексонов, обладают способностью к разложению в обычных природных условиях [2–6], что определяет возможность их практического применения, например, в гальванотехнике для повышения эффективности и экологической безопасности технологических процессов электроосаждения металлов и их сплавов при получении функциональных покрытий различного назначения. Комплексообразующие и буферные свойства таких соединений позволяют использовать их, в частности, в составе новых перспективных электролитов для замены традиционно используемых трилонатных электролитов [7–15].

Ранее в нашей лаборатории были исследованы [16–27] протолитические и координационные равновесия в водных растворах некоторых диаминных комплексонов, производных аспарагиновой и глутаминовой кислот. Объекты настоящего исследования – комплексоны, содержащие остатки α -аланина и серина: этилендиамин-N,N'-бис(α -пропионовая) (ЭДДП, H₂L) и этилендиамин-N,N'-бис(β -гидрокси- α -пропионовая) (ЭДДОП, H₂L) кислоты.

Константы диссоциации этих комплексонов были опубликованы рядом авторов [28–33]. Полученные ими значения рК приведены в табл. 1 (величины рК₀₀ и рК₀ соответствуют диссоциации протонированных форм комплекса H₄L²⁺ и H₃L⁺, рК₁ – диссоциации цвиттер-иона H₂L, рК₂ – диссоциации аниона HL⁻). Однако, в указанных работах не рассматривалось влияние ионной силы на протолитические равновесия ЭДДП и ЭДДОП. В то же время информация о зависимости констант диссоциации от ионной силы имеет первостепенное значение для описания равновесий в растворах алкилендиаминполикарбонатовых кислот, образующих сложные цвиттер-ионные структуры. Поэтому цель настоящей работы – потенциометрическое исследование протолитических равновесий в растворах этилендиамин-

Таблица 1. Данные литературы о константах диссоциации ЭДДП и ЭДДОП

pK_{00}	pK_0	pK_1	pK_2	I	T, K	Ссылка
этилендиамин-N,N'-бис(α-пропионовая) кислота						
—	—	6.74	9.85	0.1 (KNO ₃)	298.15	[28]
—	—	6.69	9.58	0.1 (KCl)	293.15	[29]
—	—	6.59	9.48	0.1 (KNO ₃)	293.15	[30]
2.08	2.48	6.61	9.56	0.1 (KNO ₃)	298.15	[31]
этилендиамин-N,N'-бис(β-гидрокси-α-пропионовая) кислота						
1.82	2.35	6.09	9.22	0.1 (KNO ₃)	298.15	[31]
1.6	2.1	6.07	9.20	0.1 (KNO ₃)	293.15	[32]
—	—	6.25	9.18	1.0 (KCl)	293.15	[33]

N,N'-бис(α-пропионовой) и этилендиамин-N,N'-бис(β-гидрокси-α-пропионовой) кислот при нескольких значениях ионной силы и определение значений термодинамических констант соответствующих реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протолитические равновесия в растворах ЭДДП и ЭДДОП исследовали методом потенциометрического титрования при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.5 и 1.0 моль/л. В качестве “фонового” электролита использовали нитрат калия. Точный объем раствора комплексона с заданным значением ионной силы помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальную концентрацию комплексона варьировали в интервале 0.0047–0.0108 моль/л. Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия (для определения констант диссоциации частиц H₂L и HL⁻) и азотной кислоты (для определения констант диссоциации частиц H₄L²⁺ и H₃L⁺), содержащими соответствующий “фоновый” электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента использовали рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ±0.1 мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью ±0.05 К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HNO₃ и KOH, содержащими “фоновый” электролит для создания необходимой ионной силы.

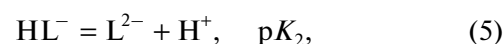
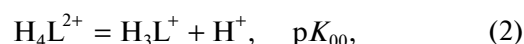
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета констант ступенчатой диссоциации ЭДДП и ЭДДОП использовали специальную программу [34, 35], которая по модифицированному алгоритму Хука–Дживса [36] осуществляет минимизацию целевой функции:

$$F = \sum (\lg[H^+]_{i,exp} - \lg[H^+]_{i,calc})^2, \quad (1)$$

где $\lg[H^+]_{i,exp}$, $\lg[H^+]_{i,calc}$ – десятичные логарифмы равновесных концентраций ионов водорода, измеренные экспериментально и рассчитанные при варьируемых значениях констант диссоциации комплексонов. Для расчета равновесных концентраций использовали метод Бринкли [37, 38].

В исследуемых системах возможна реализация следующих равновесий:



Константы ступенчатой диссоциации pK_1 и pK_2 исследуемых комплексонов определяли по результатам отдельных титрований растворов комплексонов растворами гидроксида калия при фиксированных значениях ионной силы 0.1, 0.5 и 1.0 (KNO₃), а константы ступенчатой диссоциации pK_{00} и pK_0 – по результатам титрований растворами азотной кислоты при тех же значениях ионной силы. Полученные значения pK приведены в табл. 2 в виде средних величин из 9–15 независимо полученных кривых титрования при соответствующих значениях ионной силы. На рис. 1 приведены диаграммы, иллюстрирующие исследованные процессы кислотно-основного взаимодействия в растворах ЭДДП и ЭДДОП.

Таблица 2. Величины термодинамических ($I = 0.0$) и концентрационных (при $I = 0.1, 0.5, 1.0$ (KNO_3)) констант ступенчатой диссоциации комплексонов при 298.15 К

Равновесие:	pK°		pK	
	$I = 0.0$	$I = 0.1$	$I = 0.5$	$I = 1.0$
этилендиамин- N,N' -бис(α -пропионовая) кислота (ЭДДП), $^-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{CH}^+\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-^+\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$				
$\text{H}_4\text{L}^{2+} = \text{H}_3\text{L}^+ + \text{H}^+$	1.56 ± 0.14	1.75 ± 0.14	1.83 ± 0.11	1.78 ± 0.13
$\text{H}_3\text{L}^+ = \text{H}_2\text{L} + \text{H}^+$	2.39 ± 0.04	2.39 ± 0.04	2.46 ± 0.04	2.49 ± 0.04
$\text{H}_2\text{L} = \text{HL}^- + \text{H}^+$	6.83 ± 0.04	6.64 ± 0.04	6.67 ± 0.04	6.75 ± 0.04
$\text{H L}^- = \text{L}^{2-} + \text{H}^+$	9.99 ± 0.05	9.58 ± 0.04	9.56 ± 0.05	9.61 ± 0.04
этилендиамин- N,N' -бис(β -гидрокси- α -пропионовая) кислота (ЭДДОП), $^-\text{OOC}(\text{HOCH}_2)\text{CH}^+\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-^+\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COO}^-$				
$\text{H}_4\text{L}^{2+} = \text{H}_3\text{L}^+ + \text{H}^+$	1.43 ± 0.12	1.68 ± 0.12	1.65 ± 0.12	1.77 ± 0.12
$\text{H}_3\text{L}^+ = \text{H}_2\text{L} + \text{H}^+$	2.28 ± 0.04	2.29 ± 0.04	2.37 ± 0.04	2.42 ± 0.04
$\text{H}_2\text{L} = \text{HL}^- + \text{H}^+$	6.27 ± 0.05	6.08 ± 0.04	6.13 ± 0.04	6.21 ± 0.05
$\text{H L}^- = \text{L}^{2-} + \text{H}^+$	9.63 ± 0.04	9.22 ± 0.04	9.16 ± 0.04	9.20 ± 0.04

Величины термодинамических констант диссоциации исследуемых комплексонов определяли экстраполяцией соответствующих концентрационных констант диссоциации на нулевое значение ионной силы (рис. 2) в соответствии с рекомендациями [39] по уравнению:

$$pK(I) + A\Delta z^2 I^{1/2} / (1 + 1.6I^{1/2}) = pK^\circ - bI, \quad (7)$$

где $pK(I)$ – отрицательные десятичные логарифмы константы диссоциации при значениях ионной силы 0.1, 0.5 и 1.0 (KNO_3); pK° – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации при нулевом значении ионной силы; A – постоянная теории Дебая–Хюккеля; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц; I – ионная сила раствора;

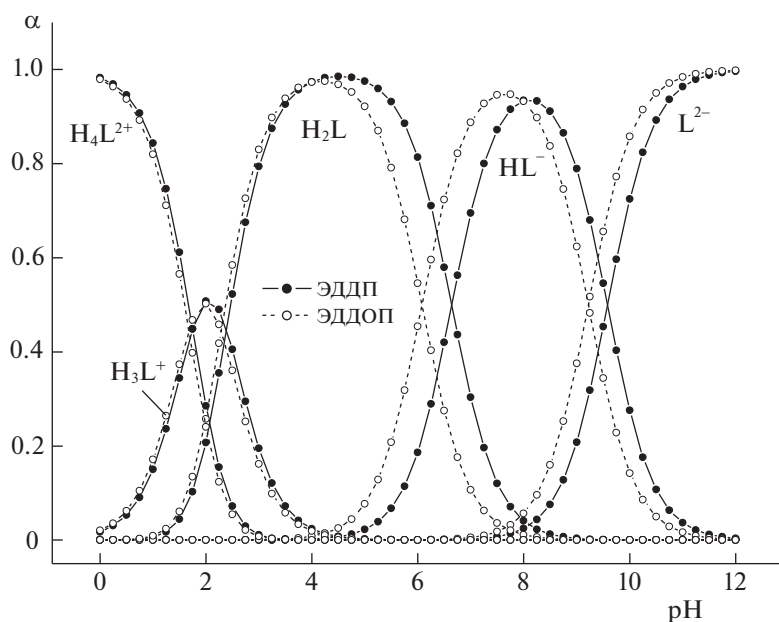


Рис. 1. Диаграммы протолитических равновесий ЭДДП и ЭДДОП, рассчитанные с использованием полученных в настоящей работе значений pK при 298.15 К и $I = 0.1$ (KNO_3), α – доля соответствующей частицы при соответствующем значении pH .

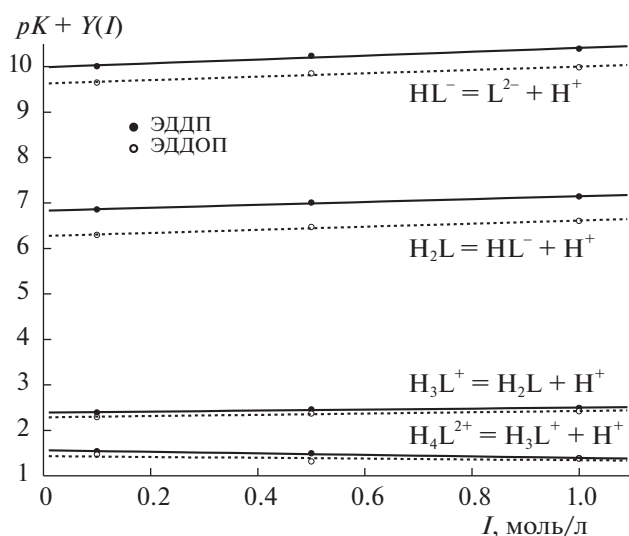


Рис. 2. Влияние ионной силы на константы ступенчатой диссоциации ЭДДП и ЭДДОП при 298.15 К, $Y(I) = \Delta\epsilon^2 I^{1/2} / (1 + 1.6I^{1/2})$ (“фоновый” электролит – нитрат калия).

b – эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов и ряд других эффектов [39].

Сравнение полученных данных с результатами [31] показывает, что величины констант ступенчатой диссоциации ЭДДОП хорошо согласуются для всех равновесий. К полученным результатам близки также значения pK_{00} [32], pK_1 [32, 33], pK_2 [32, 33] для ЭДДОП и pK_0 [31], pK_1 [29–31], pK_2 [29, 31] для ЭДДП. В качестве наиболее вероятных значений констант ступенчатой диссоциации ЭДДП и ЭДДОП следует принять полученные в настоящей работе, поскольку измерения выполнены при нескольких значениях ионной силы и охватывают интервал I от 0.1 до 1.0 моль/л. Это позволило получить надежные величины термодинамических констант диссоциации комплекса с помощью экстраполяции концентрационных констант диссоциации на нулевую ионную силу. Найденные значения pK позволяют выполнять строгие термодинамические расчеты равновесий с участием этилендиамин- N,N' -бис(α -пропионовой) и этилендиамин- N,N' -бис(β -гидрокси- α -пропионовой) кислот как в солевых растворах, так и при стандартных условиях ($I = 0$).

Этилендиамин- N,N' -бис(α -пропионовая) и этилендиамин- N,N' -бис(β -гидрокси- α -пропионовая) кислоты характеризуются сходными кислотно-основными свойствами. Высокие значения pK_1 и pK_2 , по-видимому, свидетельствуют о том, что диссоциация частиц H_2L и HL^- происходит в результате отщепления “бетаиновых” протонов комплексов. Соответственно, образова-

ние катион-кислот H_4L^{2+} и H_3L^+ возможно за счет протонирования α -карбоксилатных групп, которые изначально депротонированы при реализации цвиттер-ионного строения H_2L . Исследуемые комплексы имеют близкие значения pK_{00} и pK_0 диссоциации α -карбоксилатных групп. В то же время величины pK_1 и pK_2 , характеризующие реакции диссоциации “бетаиновых” групп этих соединений, существенно отличаются. Понижение основности атомов азота при переходе от ЭДДП к ЭДДОП, по-видимому, происходит в результате индуктивного эффекта находящихся в β -положении гидроксильных групп. Ослаблению связей $N-H$ может способствовать также образование внутримолекулярных водородных связей $N-H\cdots O$ между атомами кислорода указанных OH -групп и атомами водорода протонированных иминогрупп [40].

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0009). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
2. Pinto I.S.S., Neto I.F.F., Soares H.M.V.M. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. № 20. P. 11893.
3. Bretti C., Cigala R.M., De Stefano C., Lando G. // Chemosphere. 2016. V. 150. P. 341.
4. Metsarinne S., Tuhkanen T., Aksela R. // Ibid. 2001. V. 45. № 6–7. P. 949.
5. Hyvonen H., Aksela R. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65. № 19. P. 3352.
6. Begum Z.A., Rahman I.M.M., Tate Y. et al. // J. Solut. Chem. 2012. V. 41. № 10. P. 1713.
7. Винокуров Е.Г., Бондарь В.В. Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов. М.: ВИНТИ РАН, 2009. 164 с.
8. Канагасабапати М., Джайакришнан С. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 1. С. 30.
9. Carvalho M.F., Barbano E.P., Carlos I.A. // Electrochim. Acta. 2013. V. 109. P. 798.
10. Carvalho M.F., Barbano E.P., Carlos I.A. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 262. P. 111.
11. De Almeida M.R.H., Barbano E.P., Zacarin M.G. et al. // Ibid. 2016. V. 287. P. 103.
12. Mech K. // Ibid. 2017. V. 315. P. 232.
13. Jung M., Lee G., Choi J. // Electrochim. Acta. 2017. V. 241. P. 229.
14. Ding L., Chen C., Dong Y. et al. // J. Appl. Electrochem. 2019. V. 49. № 7. P. 715.

15. *Ding L., Li Q., Cheng J. et al.* // *J. Appl. Electrochem.* 2021. V. 51. № 3. P. 473.
16. *Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф.* // *Журн. физ. химии.* 1987. Т. 61. № 5. С. 1429.
17. *Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1987. Т. 30. № 7. С. 20.
18. *Козловский Е.В., Леденков С.Ф., Васильев В.П.* // *Журн. неорган. химии.* 1990. Т. 35. № 1. С. 133.
19. *Васильев В.П., Зайцева Г.А., Сапронова Г.А.* // Там же. 1991. Т. 36. № 8. С. 2168.
20. *Васильев В.П., Зайцева Г.А.* // Там же. 1993. Т. 38. № 8. С. 1341.
21. *Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Ривера Ф., Никольский В.М.* // Там же. 2002. Т. 47. № 12. С. 2062.
22. *Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Румянцева И.А. и др.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2006. Т. 49. № 1. С. 118.
23. *Гридчин С.Н., Тукумова Н.В., Литвиненко В.Э. и др.* // Там же. 2007. Т. 50. № 10. С. 32.
24. *Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Никольский В.М., Гридчин С.Н., Литвиненко В.Э.* // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 5. С. 1059.
25. *Гридчин С.Н., Никольский В.М., Толкачева Л.Н.* // Там же. 2014. Т. 88. № 10. С. 1628.
26. *Гридчин С.Н., Никольский В.М., Толкачева Л.Н.* // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 3. С. 436.
27. *Гридчин С.Н., Никольский В.М.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 10. С. 1816.
28. *Felcman J., Frausto da Silva J.J.R.* // *Talanta.* 1983. V. 30. № 8. P. 565.
29. *Irving H., Shelton R., Evans R.* // *J. Chem. Soc.* 1958. P. 3540.
30. *Majer J., Kotoucek M., Dvorakova E.* // *Chem. Zvesti.* 1966. V. 20. № 4. P. 242.
31. *Рясенский С.С.* // *Проблемы химии комплексонов.* Калинин: Калининский гос. ун-т, 1984. С. 101.
32. *Dvorakova E., Kopecka B., Majer J. et al.* // *Chem. Zvesti.* 1972. V. 26. № 4. P. 316.
33. *Joszaí R., Kerekes I., Satoshi I. et al.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2006. P. 3221.
34. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // *Журн. неорган. химии.* 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
35. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // *Математические задачи химической термодинамики.* Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
36. *Химмельблау Д.* *Прикладное нелинейное программирование.* М.: Мир, 1975. 417 с.
37. *Бугаевский А.А., Дунай Б.А.* // *Журн. аналит. химии.* 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
38. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* *Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах.* М.: Высшая школа, 1993. 112 с.
39. *Васильев В.П.* *Термодинамические свойства растворов электролитов.* М.: Высшая школа, 1982. 320 с.
40. *Гридчин С.Н., Базанов М.И.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2008. Т. 51. № 6. С. 23.