

На правах рукописи

**Геньш Константин Викторович**

**Равновесные состояния органических электролитов в  
бинарном дифференцирующем растворителе  
ацетонитрил – диметилсульфоксид**

Специальности

02.00.04 – Физическая химия,

02.00.03 – Органическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург  
2012

Работа выполнена на кафедре теоретической и прикладной химии ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Новосёлов Николай Петрович**

Научный консультант: доктор химических наук  
**Зевацкий Юрий Эдуардович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Пахомов Павел Михайлович**

доктор химических наук, профессор  
**Рамш Станислав Михайлович**

Ведущая организация: Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова,  
г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Защита состоится 28 февраля 2012 г. в \_\_\_ часов на заседании совета Д 212.236.03 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» по адресу: Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2012 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Е.С. Сашина

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Исследование неводных растворов электролитов имеет большое значение для построения общей теории растворов. К настоящему времени накоплено большое количество данных о поведении кислот и солей в органических растворителях. Огромный вклад в развитие данного направления внесли Райхардт К., Измайлов Н.А., Александров В.В. и другие ученые. Проблема заключается в том, что по литературным данным наблюдаются существенные различия в значениях констант диссоциации как органических, так и неорганических кислот, полученных разными авторами. Это обусловлено трудностями при реализации даже таких стандартных методов исследования, как кондуктометрия, потенциометрия и спектрофотометрия при изучении ионных равновесий в органических растворителях, особенно в дипольных апротонных. Главной причиной указанных экспериментальных проблем являются ион-молекулярные взаимодействия, не укладывающиеся в простую схему диссоциации, а также неконтролируемое влияние естественных следов воды в органических растворителях. Поэтому поиск новых подходов к исследованию ионных равновесий в неводных средах продолжает быть актуальным до сих пор.

Смеси неводных растворителей неоднократно изучались как среды для проведения реакций с участием соединений обладающих выраженными кислотно-основными свойствами в воде. Для таких соединений, протонирование или депротонирование является зачастую лимитирующей стадией химического процесса и определяет эффективность кислотного катализа. Знание величин констант кислотности ( $pK_a$ ) позволяет оценить реальное состояние субстрата и реагентов в реакционной среде. Таким образом, протолитические взаимодействия можно рассматривать как модель для исследования влияния структуры соединения и среды на реакцию с реагентами более сложными, чем протон.

Наиболее интересными являются органические растворители относящиеся к апротонным, так как обладают заметным дифференцирующим действием по отношению к силе кислот. Из них особо ценные – протофобные, так как способны подавлять диссоциацию и повышать активность протона.

Наиболее изученным апротонным протофобным растворителем является ацетонитрил. Однако его гигроскопичность и слабая основность приводят к тому, что даже небольшие примеси воды сильно влияют на кислотно-основные равновесия в нем.

В случае небольшой добавки протофильного растворителя к протофобному будет наблюдаться полная сольватация протона протофильным растворителем. В литературе влияние небольших концентраций протофильных дипольных апротонных растворителей (диметилсульфоксида (ДМСО), N,N-диметилформамида (ДМФА) и прочих) на состояние кислотно-основных равновесий в присутствии небольших количеств воды не достаточно изучено.

В настоящей работе для исследования кислотно-основных равновесий органических кислот и индикаторов в апротонной протофобной среде

предлагается бинарный растворитель ацетонитрил с добавкой небольшого количества ДМСО. Умеренная добавка ДМСО позволяет сохранить дифференцирующее действие ацетонитрила и контролировать влияние содержания воды на измеряемые величины констант ионизации ( $pK_a$ ), так как вследствие своей высокой основности ДМСО способен полностью вытеснить воду из сольватных оболочек протона. В результате получаем принципиально новый, с точки зрения кислотно-основных равновесий растворитель, ионом лиония которого является протонированный ДМСО, в то время как другие участники кислотно-основных процессов, вероятно, сольватированы преимущественно ацетонитрилом.

#### **Цель и задачи исследования.**

**Целью** исследования являлось: построить шкалу кислотности в бинарном растворителе ацетонитрил с добавкой диметилсульфоксида, количественно исследовать протолитические равновесия различных органических соединений в данном растворителе с использованием стандартных методик, оценить применимость стандартных методик в данной среде.

В связи с этим необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить оптимальный состав растворителя ацетонитрил – ДМСО.
2. Определить константы ассоциации солей, входящих в состав буферных растворов для построения шкалы кислотности, в растворителе ацетонитрил – ДМСО с оптимальным составом.
3. Определить константы ионизации кислот, входящих в состав буферных растворов для построения шкалы кислотности, в растворителе ацетонитрил – ДМСО с оптимальным составом.
4. Количественно изучить процессы ион-молекулярной ассоциации для органических кислот в растворителе ацетонитрил – ДМСО с оптимальным составом.
5. Провести калибровку стеклянного электрода в растворителе ацетонитрил – ДМСО с оптимальным составом.
6. Количественно исследовать протолитические равновесия кислотно-основных индикаторов классическим спектрофотометрическим методом в растворителе ацетонитрил – ДМСО с оптимальным составом.

**Объект исследования:** протолитические равновесия органических электролитов в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4).

**Предмет исследования:** шкала кислотности и влияние протофильного растворителя ДМСО (4 % масс.) в ацетонитриле на количественные характеристики ионных равновесий и дифференцирующее действие ацетонитрила.

**Методы исследования.** Для определения характеристик кислотно-основных равновесий органических кислот и кислотно-основных индикаторов применялись спектрофотометрический, потенциометрический и кондуктометрический методы исследования.

### **Научная новизна полученных результатов:**

1. Предложен бинарный растворитель ацетонитрил – ДМСО (массовое соотношение 96 : 4), позволяющий моделировать протолитические процессы в чистом ацетонитриле без специальных условий доступными инструментами.

2. Показано, что введение четырех массовых процентов протофильного ДМСО в протофобный ацетонитрил снижает значение  $pK_a$  пикриновой кислоты на шесть единиц, позволяет существенно ослабить процесс гомоассоциации кислот и подавить влияние небольших примесей воды на кислотно-основные равновесия в этой среде.

3. Получены значения констант ионной ассоциации солей (бензойной, салициловой, пикриновой кислот, 2,4- и 2,6-динитрофенолов) кондуктометрическим методом, констант ионизации кислот (бензойной, салициловой, пикриновой, 2,4- и 2,6-динитрофенолов) потенциометрическим методом и кислотно-основных индикаторов (сульфопфталеинового ряда: бромтимоловый синий, бромфеноловый синий, бромкрезоловый пурпурный; нитроиндикаторы: 2-, 4-нитрофенолы, 2,4- и 2,6-динитрофенолы) стандартным спектрофотометрическим методом в растворителе ацетонитрил – ДМСО (массовое соотношение 96:4).

4. Построена шкала кислотности в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (массовое соотношение 96:4) в интервале  $pa_H^*$  3,3 – 13,7 лог. ед. Проведена калибровка стеклянного электрода в интервале  $pa_H^*$  2,5 – 15,5 лог. ед.

5. На основании полученного массива экспериментальных значений  $pK_a$ , с использованием принципа линейности свободных энергий получены линейные зависимости, позволяющие спрогнозировать силу кислот в чистом ацетонитриле, для которых литературные данные отсутствуют.

**Личный вклад соискателя.** Все экспериментальные данные получены лично соискателем. Участвовал в обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных. Вклад автора в публикациях состоит в выполнении основной экспериментальной части, обработке данных, участии в написании статей.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на XI международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2011), XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2011), XIV молодежной конференции по органической химии (Екатеринбург, 2011), International scientific conference “Current Topics in Organic Chemistry” (Novosibirsk, 2011), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), XI международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011).

**Публикации:** По теме диссертации опубликовано 3 статьи в российских рецензируемых научных журналах, 6 тезисов докладов в сборниках трудов международных и всероссийских научных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 99 страницах, содержит 20 рисунков, 35 таблиц и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 78 наименований.

## Содержание диссертации

Во **введении** обоснована актуальность работы, определены цель и задачи; дана общая характеристика работы, включая научную новизну.

В **первой главе** представлен литературный обзор, рассмотрены известные теории кислотно-основных равновесий, классификации растворителей, методы определения кислотности в неводных растворителях.

Во **второй главе** описаны характеристики используемых в работе реактивов, методика приготовления бинарного растворителя ацетонитрил – ДМСО, методики определения физико-химических параметров исследуемого растворителя, методики кондуктометрических, потенциометрических и спектрофотометрических измерений, а также оригинальная конструкция потенциометрической ячейки.

В **третьей главе** представлены результаты установления стехиометрии и оптимального состава бинарного растворителя ацетонитрил – ДМСО, электрометрического определения констант ионизации электролитов.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования ионных равновесий кислотно-основных индикаторов.

В **пятой главе** проведен анализ и сопоставление значений параметров ионных равновесий в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО со значениями в других НДВС-растворителях.

### *1 Установление оптимального состава бинарного растворителя ацетонитрил – ДМСО*

Для исследования протолитических равновесий в среде бинарного растворителя ацетонитрил – ДМСО необходимо было установить его оптимальный состав, в котором содержание ацетонитрила (определяющего сольватацию ионов, кроме протона) максимально, а содержание ДМСО достаточно, для обеспечения стабильности значений  $pK_a$  при содержании небольших количеств воды. Было принято, что стабильной по отношению к примесям воды можно считать систему, в которой изменение значения  $pK_a$  тестовой кислоты не должно превышать погрешность определения, которая составляет 0,05 лог. ед.

Проведено изучение зависимости значения  $pK_a$  пикриновой кислоты от содержания ДМСО в смеси от 0,18 до 6 массовых %. Выбор пикриновой кислоты в качестве тестовой обусловлен тем, что для нее по причине пространственных затруднений и делокализованности заряда в анионе пикрата гомоассоциация в полярных НДВС-растворителях выражена минимально.

Важным аргументом в пользу пикриновой кислоты была возможность применения спектрофотометрического безбуферного метода разбавления для определения значения  $pK_a$ . Для применения метода необходимо чтобы изучаемая кислота была достаточно сильной (значение  $pK_a$  в изучаемой смеси не более 5) и спектры прототропных форм хорошо различимы.

Суть метода состоит в том, что кислотность среды создается изучаемой кислотой. Увеличение содержания кислоты изменяет соотношение протонированной и депротонированной форм в пользу первой. Величина ионизационного соотношения определяется непосредственно спектрофотометрическим методом и используется дальше в расчетах значений  $pK_a$ . Принципиально то, что для применения данного метода не требуется знание шкалы кислотности в выбранном растворителе.

Таблица 1. Термодинамические значения  $pK_a$  пикриновой кислоты в смесях ацетонитрила с ДМСО при 25°C, найденные спектрофотометрическим методом разбавления

| $w$ (DMSO), масс. % | $x$ (DMSO), мольн. % | $pK_a$ (HPic) |
|---------------------|----------------------|---------------|
| 0,18                | 0,097                | 5,81±0,09     |
| 0,50                | 0,26                 | 4,72±0,08     |
| 1,00                | 0,53                 | 4,36±0,09     |
| 2,00                | 1,06                 | 3,75±0,03     |
| 3,00                | 1,60                 | 3,38±0,09     |
| 4,00                | 2,14                 | 3,30±0,09     |
| 5,00                | 2,69                 | 3,24±0,15     |
| 6,00                | 3,24                 | 3,22±0,04     |

Таблица 2.  $pK_a$  пикриновой кислоты в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (массовое соотношение 96:4) в зависимости от общего содержания воды.

| $w$ (H <sub>2</sub> O), % | $pK_a$ (HPic) |
|---------------------------|---------------|
| 0,033                     | 3,30±0,09     |
| 0,13                      | 3,27±0,09     |
| 0,23                      | 3,23±0,04     |
| 0,50                      | 3,08±0,12     |

На основании анализа зависимости полученных значений  $pK_a$  пикриновой кислоты от содержания ДМСО в исследуемой смеси (таблица 1) в качестве оптимального состава выбран растворитель ацетонитрил – ДМСО с массовым соотношением 96:4. Массовая доля воды в очищенных растворителях не превышала 0,033% (титрование по К. Фишеру).

Так как используемые растворители гигроскопичны, то нельзя исключать, что в лабораторных условиях содержание воды в них может меняться. Для оценки влияния примесей воды на параметры ионных равновесий, проводили измерения константы ионизации пикриновой кислоты для растворителя выбранного состава с содержанием воды 0,13; 0,23 и 0,50 масс. %.

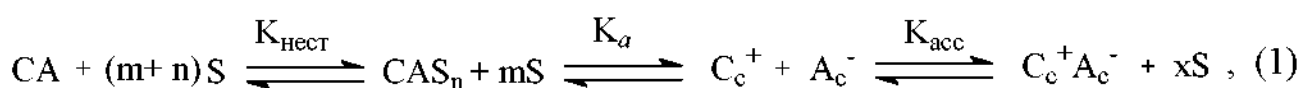
Из анализа полученных результатов (таблица 2), установили что бинарный растворитель ацетонитрил – ДМСО (96:4) удовлетворяет выбранному критерию стабильности при общем содержании воды 0,13 % масс.

В ходе всех экспериментов содержание воды не превышало 0,04 % масс.

## 2 Электрометрические определения констант диссоциации электролитов

*Определение констант катион-анионной ассоциации  $K_{acc}$  электролитов кондуктометрическим методом*

Апротонные растворители характеризуются тем, что протолитические процессы в них протекают с образованием ассоциатов. Ассоциация обусловлена плохой сольватацией ионов, вследствие дефицита водородных связей в апротонных растворителях, при этом, в малополярных растворителях диссоциация солей протекает не полностью и определяется величиной константы ассоциации ( $K_{acc}$ ).



где  $K_{нест}$  – константа нестойкости. В связи с этим одним из этапов работы было определение констант ассоциации солей, входящих в состав буферных растворов, которые в дальнейшем использовались для построения шкалы кислотности.

Константы ассоциации пяти электролитов (пикрата тетраэтиламмония ( $Et_4NPic$ ), 2,4- и 2,6-динитрофенолята натрия (2,4-DNPhNa и 2,6-DNPhNa), салицилата натрия (NaSal) и бензоата тетраэтиламмония ( $Et_4NBenz$ )) и значения предельных молярных электропроводностей (табл. 3) рассчитаны по результатам кондуктометрических измерений их растворов в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4) с использованием расширенного уравнения Ли–Уитона и второго приближения Дебая–Хюккеля для расчета ионных коэффициентов активности.

Таблица 3. Рассчитанные константы ассоциации буферных солей ( $K_{acc}$ ) и предельные молярные проводимости ( $\Lambda_0$ ) в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4)

|   | $Et_4NPic$ | $Et_4NBenz$ | NaSal     | 2,6-DNPhNa | 2,4-DNPhNa |
|---|------------|-------------|-----------|------------|------------|
| $K_{acc}$                                 | 288±8      | 202±4       | 2870±125  | 3017±93    | 711±22     |
| $\Lambda_0$ ,<br>См·см <sup>2</sup> /моль | 169,1±0,6  | 171,0±0,4   | 173,4±2,3 | 180,2±1,8  | 135,3±0,8  |

*Потенциометрическое исследование буферных растворов в растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4) в концентрационной цепи с хингидронными электродами*

На основании полученных значений  $pK_a$  пикриновой кислоты и константы ассоциации пикрата тетраэтиламмония, вычислено значение  $p\alpha_H^*$  стандартного пикратного буферного раствора ( $HPic:Et_4NPic$  1:1) исходя из аналитических концентраций компонентов. Для этого итерационным методом решали систему уравнений материального баланса (2), электронейтральности



(3) и выражений для  $K_a$  и  $K_{acc}$  (4), (5) с учетом ионных коэффициентов активности.

$$\begin{aligned} \text{H}^+: C_a &= [\text{HA}] + [\text{H}^+] \\ \text{C}^+: C_s &= [\text{CA}] + [\text{C}^+] \end{aligned} \quad (2)$$

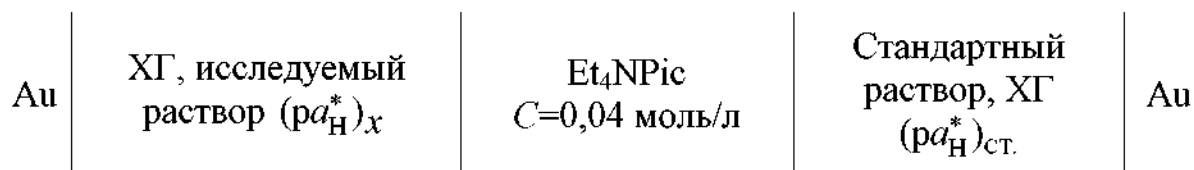
$$\begin{aligned} \text{A}^-: C_a + C_s &= [\text{HA}] + [\text{CA}] + [\text{A}^-] \\ [\text{H}^+] + [\text{C}^+] &= [\text{A}^-] \end{aligned} \quad (3)$$

$$K_a = [\text{H}^+] \cdot \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot f_{\pm}^2 \quad (4)$$

$$K_{acc} = \frac{[\text{CA}]}{[\text{C}^+][\text{A}^-] \cdot f_{\pm}^2} \quad (5)$$

На каждой стадии итерации рассчитывался новый равновесный состав смеси ( $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{HA}]$ ,  $[\text{A}^-]$ ,  $[\text{C}^+]$ ,  $[\text{CA}]$ ), ионная сила и ионный коэффициент активности по второму приближению Дебая–Хюккеля. Расчет проводился до постоянного значения  $\text{p}a_{\text{H}}^*$ , которое составило 3,27 лог. ед. Потенциометрические измерения проводили относительно этого раствора.

Для определения констант кислотности бензойной (HBenz) и салициловой кислот (HSal), 2,4- и 2,6-динитрофенолов (2,4-DNPh и 2,6-DNPh) были проведены потенциометрические измерения буферных растворов этих кислот в смеси с их солями в исследуемом растворителе. В связи с отсутствием шкалы кислотности для данного растворителя значения ЭДС регистрировали с использованием концентрационной цепи с переносом на основе двух хингидронных (ХГ) электродов:



Значения  $\text{p}a_{\text{H}}^*$  всех буферных растворов изучаемых кислот состава 1:1 рассчитывали по уравнению (6), считая, что для измерительного хингидронного электрода зависимость  $\text{p}a_{\text{H}}^*$  от ЭДС является строго линейной до значений  $\text{p}a_{\text{H}}^* \sim 10$  с теоретической (по Нернсту) величиной угла наклона.

$$\text{p}a_{\text{H}}^* = (\text{p}a_{\text{H}}^*)_{\text{ст.}} - \frac{\Delta E}{59.16}, \quad (6)$$

где  $(\text{p}a_{\text{H}}^*)_{\text{ст.}}$  – значение пикратного буферного раствора состава 1:1.

Таблица 4. Сводная таблица потенциометрических измерений калибровочных буферных растворов с хингидронным электродом

| Буферная система            | C кислота/соль,<br>моль/л | $\Delta E$ , мВ | $p\alpha_H^*$ |
|-----------------------------|---------------------------|-----------------|---------------|
| HPic/Et <sub>4</sub> NPic   | 0,003/0,003               | 0               | 3,27          |
|                             | 0,0003/0,003              | -62,0           | 4,32          |
| 2,6-DNPh/2,6-DNPhNa         | 0,0031/0,0031             | -292,1          | 8,21          |
|                             | 0,03/0,0003               | -197,0          | 6,60          |
| HSal/NaSal                  | 0,0031/0,0031             | -340,5          | 9,03          |
|                             | 0,05/0,007                | -245,0          | 7,41          |
| 2,4-DNPh/2,4-DNPhNa         | 0,00305/0,00305           | -300,6          | 8,35          |
| HBenz/Et <sub>4</sub> NBenz | 0,0033/0,0033             | -620,2          | 13,75         |

Используя полученные значения  $p\alpha_H^*$ , были рассчитаны значения  $pK_a$  бензойной и салициловой кислот, 2,4- и 2,6-динитрофенолов (табл. 5). Расчеты проводили аналогично вычислению  $p\alpha_H^*$  пикратного буферного раствора, решая обратную задачу.

Таблица 5. Значения показателей констант кислотности ( $pK_a$ ) буферных кислот в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4).

| Кислота | HPic | 2,4-DNPh | 2,6-DNPh | HSal | HBenz |
|---------|------|----------|----------|------|-------|
| $pK_a$  | 3,30 | 8,76     | 8,82     | 9,63 | 14,02 |

Важной особенностью полярных апротонных растворителей является выраженная гомоассоциация кислот и оснований с образованием ион-молекулярных ассоциатов типа  $A^- \cdots HA$  ( $[HA_2^-]$ ), что и определяет в большинстве случаев величину констант ионизации кислот.

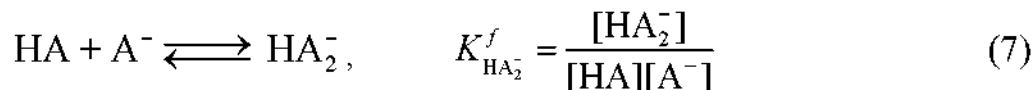
При расчетах  $pK_a$  кислот на основании значений  $p\alpha_H^*$  их буферных растворов состава 1:1 процесс гомоассоциации не учитывался, так как соответствующая константа равновесия ( $K'_{HA_2^-}$ ) не входит в расчетные уравнения для буферных растворов указанного состава.

#### *Исследование процессов гомоассоциации для салициловой и бензойной кислот*

Для расчета значения  $p\alpha_H^*$  салицилатных и бензоатных буферных растворов необходимо было принимать во внимание процессы гомоассоциации салициловой и бензойной кислоты с их анионами в исследуемом растворителе с буферным соотношением, отличным от 1:1. Для нахождения значений констант гомоассоциации  $K'_{HA_2^-}$  были проведены измерения ЭДС для серии салицилатных и бензоатных буферных растворов с постоянной концентрацией соли и переменной концентрацией кислоты в концентрационной цепи с двумя

хингидронными электродами относительно стандартного пикратного буферного раствора.

Используя экспериментальные значения  $p\alpha_H^*$  салицилатных и бензоатных буферных растворов, получили зависимости, представленные на рисунках 1 и 2 соответственно. Значения констант гомоассоциации кислот получены в результате совместной обработки всех данных, путем итерационного расчета равновесного состава смеси (включая концентрацию  $[HA_2^-]$ )



при каждом значении  $p\alpha_H^*$  и соответствующем составе буферного раствора с учетом требования постоянства значения  $K_{HA_2^-}^f$  при всех составах принятых в расчет.

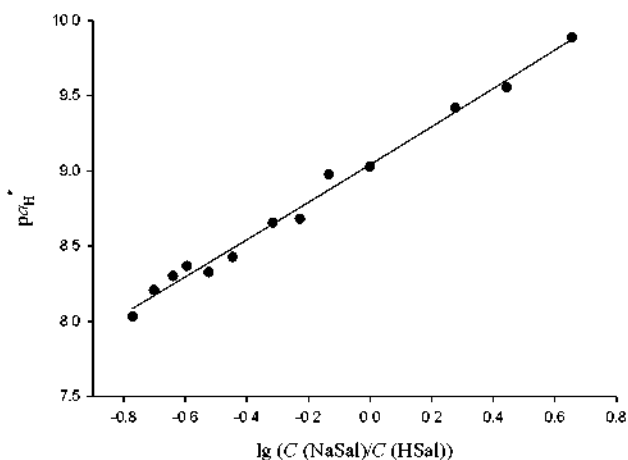


Рисунок 1. Зависимость  $p\alpha_H^*$

салицилатных буферных растворов от соотношения концентраций NaSal к HSal в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4).

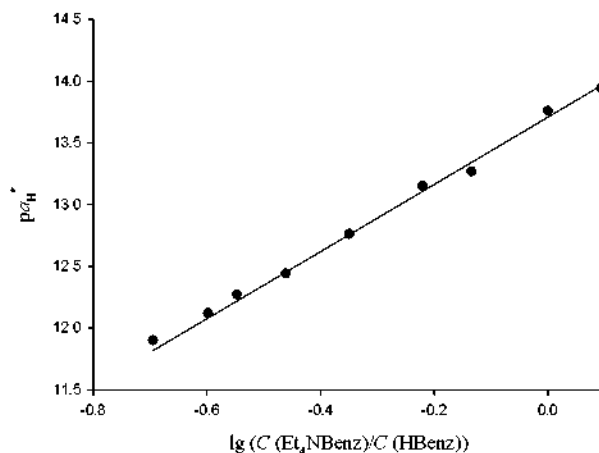


Рисунок 2. Зависимость  $p\alpha_H^*$  бензоатных

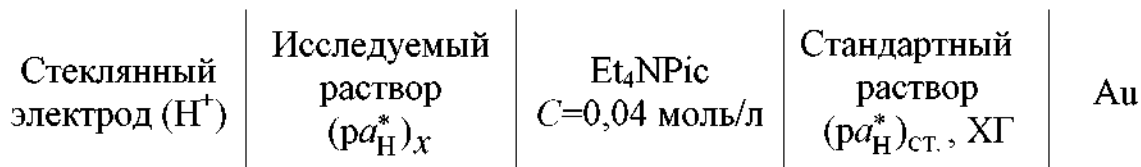
буферных растворов от соотношения концентраций Et<sub>4</sub>NBenz к HBenz в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4).

Полученные значения показывают ослабление ассоциативных процессов при переходе от ацетонитрила к бинарному растворителю ацетонитрил – ДМСО (96:4) для салициловой кислоты ( $K_{HA_2^-}^f = 115$  л/моль,  $K_{HA_2^-}^f$  (в MeCN) = 2000 л/моль) и незначительное ( $K_{HA_2^-}^f = 2250$  л/моль,  $K_{HA_2^-}^f$  (в MeCN) = 3980 л/моль) для бензойной, что свидетельствует о преимущественном влиянии специфической сольватации протофильным ДМСО, на процессы ион-молекулярной ассоциации в изучаемом растворителе.

*Исследование буферных растворов в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4) в концентрационной цепи со стеклянным электродом*

На втором этапе построения шкалы кислотности в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4) проводилась калибровка четырех

стеклянных электродов разной марки (ЭСЛ-63-07, ЭСЛ-43-07СР, ЭСЛ-43-07 и ЭС-10603) по таким же буферным растворам, что и для измерений с хингидронным электродом, на основании рассчитанных значений  $p\alpha_{\text{H}}^*$  этих растворов. Для измерения ЭДС рабочих растворов со стеклянным электродом была использована следующая концентрационная цепь:



В результате линейной аппроксимации по полученным точкам для каждой модели электрода получены калибровочные уравнения, связывающие значения ЭДС, получаемые в измерительной цепи и соответствующие им значения  $p\alpha_{\text{H}}^*$  инстр.

Главными критериями выбора измерительного электрода для работы в неводных средах являются: 1) линейность его водородной функции во всем диапазоне  $p\alpha_{\text{H}}^*$ , использованном при калибровке; 2) значение угла наклона водородной функции наиболее близкое к теоретическому (-59,16 мВ/лог. ед.). Руководствуясь данными критериями для дальнейшей работы был выбран стеклянный электрод ЭСЛ-63-07 ( $r^2=0,9995$ , угол наклона -59,097 мВ/лог. ед.).

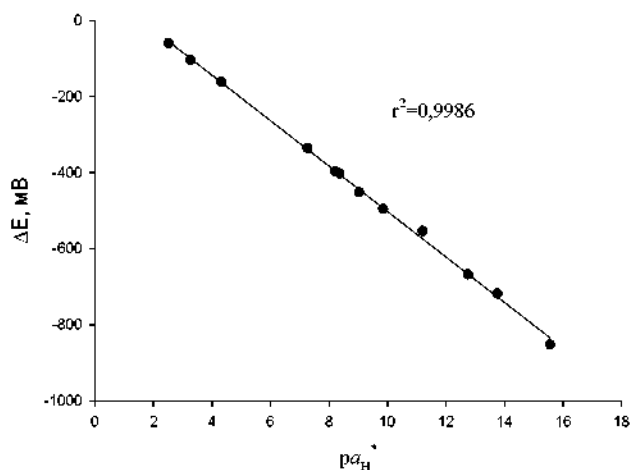


Рисунок 3. Калибровочный график для стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4) и его линейная аппроксимация

Калибровочное уравнение, полученное в результате аппроксимации по двенадцати точкам (рисунок 3) для использования данного электрода при измерении  $p\alpha_{\text{H}}^*$  в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4) окончательно имеет вид:

$$p\alpha_{\text{H}}^* = \frac{\Delta E - 95,076}{-59,725} \quad (8)$$

Для некоторых буферных растворов отличных от состава 1:1 использованы значения  $p\alpha_{\text{H}}^*$  рассчитанные методом итераций исходя из значений констант

ионизации и ассоциации кислоты и соли соответственно и их аналитических концентраций. Используя буферные растворы с рассчитанными значениями  $p\alpha_{\text{H}}^*$ , получили значения крайних точек, что расширило шкалу кислотности.

### 3 Определение констант ионизации кислотно-основных индикаторов в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4)

Используя полученную шкалу кислотности, стандартным спектрофотометрическим методом исследовали ряд кислотно-основных индикаторов различной природы в салицилатных и бензоатных буферных растворах.

Процессы ассоциации практически не влияют на вид спектра поглощения. В связи с этим, при определении  $pK_a$  кислот с разрешенными спектрами, но способных к ассоциации должны ожидать занижения в значениях констант ионизации. Величина  $K_a$  кислотно-основных индикаторов будет называться «наблюдаемой» ( $K_a^{app}$ ).

Значения  $pK_a^{app}$  рассчитывались по уравнению (9) с использованием значений  $pa_H^*$  буферного раствора, логарифма индикаторного отношения  $\lg Q$ , и соответствующей функции от ионной силы  $F(I)$ .

$$pK_a^{app} = pa_H^* + \lg Q + F(I) \quad (9)$$

Значения величины  $F(I)$  были рассчитаны с использованием уравнения Дебая–Хюккеля (второе приближение) для каждого буферного раствора.

Таблица 6. Результаты спектрофотометрического исследования кислотно-основных индикаторов в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (96:4).

| Индикатор                | Буферный раствор | $pK_a^{app}$ |
|--------------------------|------------------|--------------|
| 2,6-динитрофенол         | салицилатный     | 8,54±0,06    |
| 2,4-динитрофенол         | салицилатный     | 8,69±0,03    |
| бромфеноловый синий      | салицилатный     | 9,12±0,05    |
| 2-нитрофенол             | бензоатный       | 15,01±0,09   |
| 4-нитрофенол             | бензоатный       | 15,05±0,04   |
| бромкрезоловый пурпурный | бензоатный       | 13,22±0,03   |
| бромтимоловый синий      | бензоатный       | 14,59±0,12   |

Таким образом, на основании сравнения термодинамических значений  $pK_a$  полученных потенциометрическим методом и наблюдаемых  $pK_a^{app}$  полученных спектрофотометрическим методом для 2,4- и 2,6-динитрофенолов можно заключить, что независимо от незначительного влияния процессов ассоциации для последнего метода, значения констант кислотности близки, следовательно в исследуемой среде возможно использование стандартных методик (потенциометрия, спектрофотометрия в видимой области) с учетом полученной шкалы кислотности.

#### Выводы:

1. Найден оптимальный состав бинарного растворителя ацетонитрил – ДМСО в массовом соотношении 96:4, при этом соотношении стабильность

значений констант протолитических равновесий наблюдается при содержании воды до 0,13 % масс.

2. Совокупность полученных значений констант кислотности и ион-молекулярной ассоциации компонентов буферных растворов различных органических электролитов позволила построить шкалу кислотности в бинарном растворителе ацетонитрил – ДМСО (массовое соотношение 96:4) в интервале значений  $p\alpha_{\text{H}}^*$  от 3,3 до 13,7 лог. ед.

3. При калибровке четырех стеклянных электродов удовлетворительный отклик на изменение активности ионов водорода получен на электроде марки ЭСЛ-63-07, с использованием которого шкала кислотности расширена до интервала  $p\alpha_{\text{H}}^*$  от 2,5 до 15,5 лог. ед.

4. Кондуктометрическим методом определены константы ионной ассоциации 5 органических солей буферных кислот. Добавка ДМСО неоднозначно влияет на ассоциацию солей.

5. На основании результатов потенциометрических измерений в концентрационной цепи и с учетом констант ионной ассоциации расчетным способом определены константы ионизации 5 органических кислот ароматического ряда.

6. По результатам потенциометрических измерений рассчитаны константы ион-молекулярной ассоциации салициловой и бензойной кислот. Это позволило рассчитать значения  $p\alpha_{\text{H}}^*$  салицилатного и бензоатного буферных растворов в диапазоне от 8 до 10 и от 12 до 14 лог. ед. соответственно. Добавка ДМСО значительно ослабляет процесс гомоассоциации буферных кислот по сравнению с чистым ацетонитрилом.

7. Продемонстрирована возможность применения стандартного спектрофотометрического метода в среде бинарного растворителя ацетонитрил – ДМСО при массовом соотношении 96:4 для количественного исследования протолитических равновесий на примере полученных наблюдаемых констант ионизации 7 кислотно-основных индикаторов (3 сульфоталеинового ряда, 4 нитрофенолов).

8. Исследованный бинарный растворитель ацетонитрил – ДМСО (массовое соотношение 96:4) обладает более выраженным дифференцирующим действием по сравнению с ацетонитрилом.

**Основные материалы диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Геньш К.В., Рузанов Д.О., Зевацкий Ю.Э., Новоселов Н.П. Протолитические равновесия пикриновой кислоты в смеси растворителей ацетонитрил – ДМСО // XXI Российская молодежная научная конференция, посвященная 150-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 19-23 апреля 2011 г. – С. 96-97.
2. Геньш К.В., Рузанов Д.О., Зевацкий Ю.Э., Новоселов Н.П. Перспективная смесь полярных растворителей для изучения протолитических равновесий //

- XI международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». Санкт-Петербург, 27-29 апреля 2011 г. – С. 332.
3. Геньш К.В., Рузанов Д.О., Зевацкий Ю.Э., Новоселов Н.П. Разработка и тестирование реакционной среды: смесь апротонных растворителей ацетонитрил – ДМСО // Материалы XIV молодежной конференции по органической химии. Екатеринбург, 10-14 мая 2011 г. – С. 72-74.
  4. Рузанов Д.О., Самойлов Д.В., Геньш К.В., Зевацкий Ю.Э., Новоселов Н.П. Протолитические равновесия пикриновой кислоты в смеси протофобного и протофильного полярных НДВС-растворителей. // Журн. общ. хим. – 2011. – Т. 81. – N. 6. – С. 960-965.
  5. Gensh K.V., Ruzanov D.O., Zevatskiy U.E., Novoselov N.P. Development of the Perspective Medium for Acid-catalyzed Reactions // Book of Abstracts of the international conference “Current Topics in Organic Chemistry”. Novosibirsk, Russia. June 6-10, 2011. – P. 118.
  6. Геньш К.В., Зевацкий Ю.Э., Рузанов Д.О., Самойлов Д.В., Новоселов Н.П. Исследования протолитических равновесий пикриновой кислоты в дифференцирующей среде ацетонитрил – ДМСО // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные науки. – 2011. – № 2. – С. 14-16.
  7. Рузанов Д.О., Самойлов Д.В., Геньш К.В., Лебедь А.В., Зевацкий Ю.Э., Новоселов Н.П., Селитренников А.В. Построение шкалы кислотности в смеси апротонных растворителей: ацетонитрил – ДМСО // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2011. – № 11(37). – С. 30-36.
  8. Геньш К.В., Рузанов Д.О., Зевацкий Ю.Э., Новоселов Н.П. Дифференцирующая смесь растворителей для изучения протолитических равновесий // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 25–30 сентября 2011 г. – С. 491.
  9. Геньш К.В., Рузанов Д.О., Зевацкий Ю.Э., Новоселов Н.П. Шкала кислотности в смеси растворителей ацетонитрил – ДМСО (96:4 масс) // Тезисы докладов XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново, 10-14 октября 2011 г. – С. 21.