



УДК 544.36:544.34

© 2008

Н. О. Мчедлов-Петросян, Д. Ю. Филатов, С. Т. Гога, А. В. Лебедь

Кислотно-основное равновесие в смеси протофобного и протофильного полярных НДВС-растворителей: сольватация протона диметилсульфоксидом в ацетоне

(Представлено академиком НАН Украины А. Ф. Поповым)

Acetone (AC) with additive of DMSO is proposed as a media for acid-base reactions, in which lyonium ion is the protonated protophilic co-solvent. The pK_a values of picric acid in AC containing 0.5 to 6.0% (mol.) DMSO are treated in terms of the proton solvation by two DMSO molecules. In contrast with pure AC, the acid-base equilibria in the AC + DMSO mixture are insensitive to small water additives.

Органические растворители, относящиеся, по Паркеру, к “диполярным апротонным” или, по Бордуэллу, к “полярным, не являющимся донорами водородной связи” (НДВС), — ценные среды для проведения множества химических процессов [1].

Как известно, полярные НДВС-растворители по своим химическим свойствам подразделяются на слабоосновные протофобные (например, пропиленкарбонат, ацетонитрил, ацетон и особенно — нитрометан и нитробензол) и более сильноосновные протофильные (например, диметилсульфоксид, диметилформамид, гексаметилфосфортриамид) [2–4].

Характер сольватации протона — главный фактор, определяющий значение pK_a^S кислоты ($HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$) в полярном НДВС-растворителе S , а также эффект среды при переходе от воды к S , ΔpK_a^S :

$$\Delta pK_a^S = pK_a^S - pK_a^W = \lg_{tr}^W \gamma_{H^+}^S + \lg_{tr}^W \gamma_{A^-}^S / \lg_{tr}^W \gamma_{HA}^S. \quad (1)$$

Здесь $\gamma_{tr}^W \gamma_i^S$ — коэффициенты активности переноса ионов (молекул) из воды в данный растворитель. Например, разность значений pK_a в ацетонитриле (AN) и диметилсульфоксиде (DMSO) для большой серии нейтральных и анионных кислот колеблется от 10,0 до 11,5 [5]. В грубом приближении это соответствует логарифму коэффициента активности переноса протона из диметилсульфоксида в ацетонитрил ($\lg_{tr}^{DMSO} \gamma_{H^+}^{AN}$) или, что то же самое, разности $\lg_{tr}^W \gamma_{H^+}^{AN} - \lg_{tr}^W \gamma_{H^+}^{DMSO} = 8,1 - (-3,4) = 11,5$.

По этой же причине в слабоосновных протобных растворителях, в отличие от протобных, даже следовые количества воды могут сильно исказить характер кислотно-основных равновесий в любом диапазоне шкалы рН.

Протяженность шкалы рН как протобных, так и протобных НДВС-растворителей составляет, как правило, около 30 ед. [1, 2]. Но огромное различие в основности двух типов растворителей позволяет предположить, что даже в случае небольшой добавки протобного НДВС-растворителя к протобному можно ожидать в такой смеси полной сольватации протона первым из двух растворителей.

Ацетон (АС) относится к числу наиболее распространенных растворителей. Сильно выраженное дифференцирующее действие этого растворителя по отношению к диссоциации растворенных электролитов хорошо известно [2, 6]. Вместе с тем высокая гигроскопичность в сочетании с низкой основностью ацетона приводит к тому, что даже в весьма тщательно обезвоженном растворителе существует опасность гидратации протона, т. е. существования иона лиония не в виде $\text{H}(\text{AC})_m^+$, а в виде H_3O^+ , H_5O_2^+ и т. д. Это приводит к необычайно большому разбросу опубликованных к настоящему времени значений $\text{p}K_a^{\text{AC}}$ как органических, так и неорганических кислот.

Особенностью НДВС-растворителей является протекание процессов так называемого гомосопряжения, т. е. образования комплексных анионов HA_2^- , а также гетеросопряжения (например, образования частиц типа HAX^-). Эти явления выражены, главным образом, в протобных средах, в то время как в протобных высокоосновные молекулы растворителя конкурируют с A^- .

Ацетон по своей основности заметно уступает DMSO и несколько превосходит AN. Так, нормализованные донорные числа по Гутману (DN^N) для AN, АС и DMSO равны 0,36, 0,44 и 0,77 соответственно, а значения протонного сродства в вакууме (РА) — 801, 831 и 897 кДж · моль⁻¹ соответственно [7]. Однако относительная диэлектрическая проницаемость АС ($\epsilon^{25} = 20,56$) существенно ниже, чем у AN ($\epsilon^{25} = 36,0$). В результате по сравнению с равновесиями в ацетонитриле возникает дополнительное осложнение: неполная диссоциация солей. Вероятно, именно поэтому на сегодняшний день крайне ограничен набор достоверных значений $\text{p}K_a^{\text{AC}}$, и в сводках значений $\lg_{\text{tr}}^W \gamma_{\text{H}^+}^S$, найденных из данных об ЭДС стандартной цепи без переноса, с использованием тетрафенилборатной гипотезы [8], отсутствует значение $\lg_{\text{tr}}^W \gamma_{\text{H}^+}^{\text{AC}}$. Поэтому нами исследованы свойства ацетона с небольшими добавками DMSO, растворителя более основного, чем вода. Так, в AN константы протонирования DMSO и H_2O составляют $6 \cdot 10^5$ и $3 \cdot 10^2$ соответственно [9]. Можно ожидать, что такой растворитель сохранит в общих чертах сольватационные свойства ацетона, но ионом лиония будет служить протон, сольватированный DMSO, и влияние следов H_2O станет уже несущественным, если только в данном растворителе не изучаются кислоты более слабые, чем вода. Кроме того, DMSO будет сольватировать следовые количества воды, остающиеся после очистки или/и попадающие в растворитель из атмосферы, в определенной мере препятствуя тем самым гидратации анионов.

В качестве оптимального состава была выбрана смесь АС — DMSO с мольным соотношением 95 : 5. Плотность, вязкость и относительная диэлектрическая проницаемость ацетона с мольным содержанием DMSO 5% были найдены равными $800,7 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $3,28 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$ и 22,19 при 25,0 °С соответственно. Массовая доля воды в очищенных растворителях не превышала 0,02% (определено титрованием, по К. Фишеру).

Настоящее сообщение посвящено установлению стехиометрии сольватации протона и оценке влияния добавок H_2O на протолитические равновесия в ацетоне, содержащем до-

бавки DMSO. Обе эти задачи были нами решены путем анализа значений pK_a^S пикриновой кислоты в смесях АС — DMSO переменного состава:



Выбор пикриновой кислоты обусловлен тем, что для нее по причине пространственных затруднений и делокализованности заряда в анионе пикрата гомосопряжение в полярных НДВС-растворителях выражено минимально [3–5, 10]. Кроме того, добавление DMSO (как сильного акцептора водородной связи) дополнительно ослабляет возможное гомосопряжение пикриновой кислоты.

В литературе имеется противоречивая информация о значениях pK_a^S пикриновой кислоты в ацетоне (pK_a^{AC}), которая в дальнейшем будет проанализирована. Для дальнейшего обсуждения мы остановились на значении $9,2 \pm 0,1$, полученном спектрофотометрическим и потенциометрическим методами [11].

Определение значений K_a^S проводили при помощи спектрофотометрического безбуферного метода, путем анализа спектров пикриновой кислоты в области 370–440 нм, в диапазоне концентраций от 10^{-5} до $5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot дм $^{-3}$. В каждом из смешанных растворителей для получения спектра формы НА использовали небольшие добавки HClO $_4$. Спектры аниона A $^-$ измеряли в растворах пикриновой кислоты с добавкой 1,8-диаза-бицикло-[5.4.0]-7-ундецена; эти спектры практически совпали со спектрами пикрата тетраэтиламмония, а при мольной доле диметилсульфоксида (x_{DMSO}), равной 0,05 и 0,06, — и со спектрами при предельном разбавлении пикриновой кислоты без каких бы то ни было добавок. pK_a^S (табл. 1) рассчитывали с помощью итерационной процедуры, концентрационные коэффициенты активности — по второму приближению Дебая-Хюккеля.

Значение pK_a^S при x_{DMSO} , равном 0,05, находили кондуктометрически, в диапазоне концентраций НА от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot дм $^{-3}$. Расчет по уравнению Ли-Уитона привел к значениям pK_a^S , равным $3,29 \pm 0,02$, и предельной молярной проводимости эквивалента $\Lambda_0 = (162,0 \pm 1,2) 10^{-4}$ См \cdot моль $^{-1} \cdot$ м 2 . Совпадение pK_a^S с результатами спектрофотометрического исследования (см. табл. 1) может считаться приемлемым. Обработка экспериментальных данных в предположении образования комплексных НА $_2^-$ привела к статистически незначимым значениям как константы образования тройников, так и их подвижности.

Значения pK_a^S в смесях АС — DMSO резко занижены по сравнению со значением в чистом АС — pK_a^{AC} . Постулируя, что реальной причиной столь заметного усиления кислот-

Таблица 1. Термодинамические значения pK_a^S пикриновой кислоты в смесях АС с DMSO при 25,0 °С, найденные спектрофотометрическим методом

x_{DMSO}	pK_a^S
0	9,2
0,005	$5,03 \pm 0,05$
0,01	$4,47 \pm 0,02$
0,02	$3,95 \pm 0,01$
0,03	$3,65 \pm 0,01$
0,04	$3,40 \pm 0,04$
0,05	$3,14 \pm 0,03$
0,06	$3,02 \pm 0,05$
1,00	-(0,3–0,5)

Примечание. Значения pK_a^S в 100%-м АС и в 100%-м DMSO заимствованы из работ [11] и [2, 5] соответственно.

ности пикриновой кислоты в присутствии DMSO, ввиду гораздо большей основности последнего, является процесс



выводим выражение:

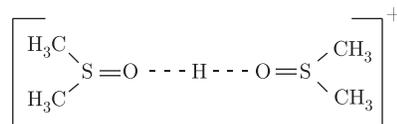
$$\text{p}K_a^S = \text{p}K_a^\otimes - n \lg a_{\text{DMSO}}. \quad (4)$$

Используя в качестве активности DMSO его мольную долю, получаем с учетом данных табл. 1 формулу:

$$\text{p}K_a^S = 0,78 - (1,85 \pm 0,02) \lg x_{\text{DMSO}}; \quad r = 0,999. \quad (5)$$

Зависимость от логарифма молярности DMSO дает угловой коэффициент 1,81 ($r = 0,999$). Вообще говоря, расчеты могут быть уточнены, если принять во внимание дополнительное снижение значений $\text{p}K_a^S$, связанное не с сольватацией протона, а с небольшим увеличением ε при добавлении DMSO. Для $x_{\text{DMSO}} = 0,05$ поправка, рассчитанная методом, описанным в литературе [4], составляет 0,2 ед. $\text{p}K_a$. Но с другой стороны, зная значения $\text{p}K_a^S$ в обоих чистых растворителях и значение $\lg_{\text{tr}}^{\text{DMSO}} \gamma_{\text{H}^+}^{\text{AC}}$, равное 10,4, можно показать, что $\lg_{\text{tr}}^{\text{DMSO}} \gamma_{\text{HA}}^{\text{AC}} > \lg_{\text{tr}}^{\text{DMSO}} \gamma_{\text{A}^-}^{\text{AC}}$, причем разность составляет около 0,8 ед. Следовательно, можно ожидать, что введение в ацетон уже небольших количеств такого сильного акцептора водородной связи, как DMSO, может дополнительно стабилизировать молекулы HA, компенсируя или даже перевешивая эффект увеличения ε . В последнем случае угловой коэффициент в уравнении (5) может еще сильнее приблизиться к 2,0.

В итоге, наиболее вероятным считаем состав иона лиония $\text{H}(\text{DMSO})_2^+$:



В чистом DMSO такому составу отдают предпочтение [12, 13], используя данные ИК спектроскопии. Значение Λ_0 для пикрата тетраэтиламмония в ацетоне, содержащем 5% (моль) DMSO, по нашим данным равно $(180,3 \pm 1,7)10^{-4} \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$. Отсюда следует, что отношение подвижностей ионов лиония и тетраэтиламмония составляет 0,90. Имеющиеся в литературе кристаллографические и различные другие экспериментальные данные, а также оценки с помощью ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов позволяют считать, что диаметр “псевдосферического” иона $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$, относящегося к категории “слабо сольватированных”, находится в интервале от 674 до 800 пм. Это составляет 75–89% линейного размера иона $\text{H}(\text{DMSO})_2^+$, что указывает на непротиворечивость предложенной модели сольватации протона. Во всяком случае, существование иона лиония в виде $\text{H}(\text{DMSO})^+$ труднее было бы согласовать с его меньшей подвижностью по сравнению с ионом $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$.

Ацетон с мольным содержанием DMSO 5% оказался нечувствительным к добавкам воды. При введении в этот смешанный растворитель 0,055 и 0,094 моль $\cdot \text{дм}^{-3}$ H_2O значение $\text{p}K_a^S$ пикриновой кислоты изменялось в пределах погрешности, а в 0,37 моль $\cdot \text{дм}^{-3}$ растворе воды снижение $\text{p}K_a^S$ составило всего 0,1 ед. В то же время введение в чистый AC всего 0,009 моль $\cdot \text{дм}^{-3}$ H_2O привело к снижению $\text{p}K_a^S$ с 9,2 до $7,09 \pm 0,03$, т. е. на 2 ед.

Таким образом, АС с добавками DMSO является растворителем, в котором ион лиония существует главным образом в виде $\text{H}(\text{DMSO})_2^+$, и демонстрирует значительную устойчивость к добавкам H_2O .

Кроме того, наши потенциометрические исследования салицилатных буферных растворов в цепях с переносом показали, что в растворителе ($\text{АС} + \text{DMSO}$, $x_{\text{DMSO}} = 0,05$ моль·дм⁻³ или $x_{\text{DMSO}} = 0,678$ моль·дм⁻³) процессы гомосопряжения выражены гораздо слабее, чем в чистом АС, где значение константы равновесия ($\text{A}^- + \text{HA} \rightleftharpoons \text{HA}_2^-$) для салициловой кислоты равно, по данным разных авторов, $2,5 \cdot 10^2$ [14] и $(3 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^5)$ [15]. Следовательно, даже при столь небольшом содержании DMSO этот протофильный растворитель оказывает существенную конкуренцию A^- в реакции его ассоциации с донором водородной связи, каковым является молекула HA. Это значительно упрощает трактовку кислотно-основных взаимодействий в рассматриваемом смешанном растворителе.

Предложенный в данной работе подход можно применять не только к ацетону, но и к другим протофобным полярным НДВС-растворителям.

Авторы выражают благодарность П. В. Ефимову за помощь при проведении кондуктометрических измерений.

1. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 3rd updated and enlarged ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 629 p.
2. Филалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Ленинград: Химия, 1990. – 240 с.
3. Kolthoff I. M. Acid-base equilibria in dipolar aprotic solvents // Anal. Chem. – 1974. – **46**, No 13. – P. 1992. – 2003.
4. Izutsu K., Kolthoff I. et al. Acid-base equilibria of some acids in propylene carbonate // Ibid. – 1977. – **49**, No 3. – P. 503–508.
5. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Bhowmik S. Dissociation constants of uncharged and cation acids in dimethyl sulfoxide // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – **90**, No 1. – P. 23–28.
6. Измайлов Н. А. Избранные труды. – Киев: Наук. думка, 1967. – 459 с.
7. Lau Y. K., Saluja P. P. S., Kebarle P. The proton in dimethyl sulfoxide and acetone. Results from gas-phase ion equilibria involving $(\text{Me}_2\text{SO})_n\text{H}^+$ and $(\text{Me}_2\text{CO})_n\text{H}^+$ // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – **102**, No 25. – P. 7429–7433.
8. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. Gibbs energies of transfer of cations from water to mixed aqueous organic solvents // Chem. Rev. – 2000. – **100**, No 3. – P. 819–852.
9. Kolthoff I. M., Ikeda S. Polarographic and acid properties of thorium perchlorate in acetonitrile // J. Phys. Chem. – 1961. – **65**, No 6. – P. 1020–1026.
10. Kolthoff I. M., Chantooni M. K. The homoconjugation constant of picric acid in acetonitrile // Ibid. – 1969. – **73**, No 11. – P. 4029–4030.
11. Foltin M., Majer P. Determination of dissociation constant of picric acid and calibration of potentiometric cell in acetone // Coll. Czech. Chem. Com. – 1978. – **43**, No 1. – P. 95–102.
12. Williams J. M., Kreevoy M. Structure and infrared spectrum of the solvated proton in dimethyl sulfoxide // J. Amer. Chem. Soc. – 1967. – **89**, No 21. – P. 5499–5501.
13. Kampschulte-Scheuing I., Zundel G. Tunnel effect, infrared continuum, and solvate structure in aqueous and anhydrous acid solutions // J. Phys. Chem. – 1970. – **74**, No 11. – P. 2363–2368.
14. Александров В. В., Зудочкина А. И., Приступна Л. К. Дослідження дисоціації салицилової кислоти в ацетоні та його сумішах з водою // Вісн. Харк. ун-ту. – 1973. – № 97, вип. 4. – С. 3–7.
15. Бахолдина Л. А., Евстратова К. И. Исследование процессов гомосопряжения при кислотно-основном взаимодействии в ацетоне методами ЭДС и электропроводности // Журн. общ. химии. – 1984. – **54**, № 10. – С. 2170–2176.

Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина

Поступило в редакцию 29.01.2008