

Галина МІДЯНА¹, Олена ПАЛЬЧИКОВА², Ірина АНТОНИШИН³

ЗАЛЕЖНОСТІ РОЗПОДІЛУ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ МІЖ ВОДНОЮ ТА ОРГАНІЧНОЮ ФАЗАМИ

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

²*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України*

³*Львівський національний університет ім. І.Франка*

Для алифатичних кислот величину констант розподілу між двома фазами визначають дві характеристики — основність екстрагенту і його полярність. У літературі зазначають лінійність $\lg K_p$ від кількості атомів вуглецю в ряді нерозгалужених кислот, але ця залежність порушується при розгалуженні радикала або введенні замісників. Також у випадку ароматичних кислот для більшості заміщених бензойних кислот, за винятком мета- і пара-амінобензойних кислот, залежність констант розподілу від властивостей екстрагентів може бути адекватно описана двопараметричним рівнянням, що враховує тільки їхню основність і полярність.

Дослідженню залежностей розподілу карбонівих кислот (RCOOH) між двома фазами присвячено багато публікацій. Це зумовлено практичним значенням цього питання — з огляду на процеси одержання карбонівих кислот окисленням вуглеводнів, наприклад, кислот $\text{C}_1 - \text{C}_4$ із бензинів [1], що пов'язане з потребою очищення стічних вод і поширенням цих кислот і їхніх похідних у природі, зокрема широкою участю карбонівих кислот у процесах життєдіяльності організмів. Велике значення для дослідження має простота проведення аналітичних визначень і їхня висока точність. У системах органічна фаза — вода виникають певні труднощі, пов'язані з процесами димеризації кислот в органічній і їхній дисоціації у водній фазі, проте вони повністю розв'язуються при використанні відповідних експериментальних технік, зокрема дисоціацію можна приглушити шляхом підкислення водних розчинів.

Наявність численних експериментальних даних за константами розподілу K_p RCOOH може бути основою для їхнього кількісного узагальнення та одержання таким шляхом загальних залежностей.

Цікаві два питання:

- 1) Залежність K_p від властивостей органічної фази;
- 2) Залежність K_p від будови і властивостей самих кислот.

Перше питання пов'язане з загальною проблемою впливу властивостей екстрагенту на процес розподілу речовин між двома фазами. Поширені в 50-их роках ХХ ст. залежності, які враховували тільки фізичні ефекти в розчинах (Ван-Лаар, Маргулес), що ґрунтувалися на теорії регулярних розчинів рівняння Гільдебранда-Скетчарда, характеризуються низькою точністю, особливо у випадку полярних розчинників або речовин, здатних до специфічної взаємодії, зокрема кислот. Не набагато кращі результати дає і розроблена Праунзітцем теорія NRTL (non random two liquids) [2]. Тому для ефективного визначення величин K_p органічних речовин між двома фазами опрацьовано низку емпіричних розрахунків, огляд найважливіших з них розглянуто в [3].

Оскільки це пов'язано з карбонowymi кислотами, то можна зазначити працю [4], в якій показано, що значення K_p валер'янової кислоти між водою та спиртами лінійно зменшуються в ряді $C_5 - C_9$; в [5] виявлено лінійне зменшення K_p мурашиної кислоти в гомолітичних рядах екстрагентів із збільшенням їхньої молекулярної ваги, але ця лінійність зберігається тільки за умови відсутності розгалуження вуглеводневого ланцюга. В [6] визначено неузгодженість експериментально з'ясованих значень K_p кислот $C_2 - C_6$ зі значеннями K_p , розрахованими на підставі теорії регулярних розчинів; допустима збіжність, завдяки відсутності специфічних взаємодій, існує лише для вуглеводнів. Це передбачення збігається з визначеною в [7] лінійністю K_p оцтової і масляної кислот між водою та рядом гомологічних карбонільних сполук — кетонів і складних ефірів — з їхньою основністю за Камлетом-Тафтом β . Водночас сумнівно, чи загальнопридатною буде запропонована у [8, 9] залежність K_p пропіонової кислоти від поверхневого натягу на границі розділу фаз екстрагент — розчинник. Багато даних з розподілу аліфатичних кислот $C_1 - C_6$ в гомолітичних рядах розчинників і певні якісні залежності подано в працях І. М. Коренмана і співр. [10, 11]. Огляд найновіших праць у цій галузі наведено в [12]. Ефективнішим було узагальнення значень K_p для ряду екстрагентів за допомогою багатопараметричних рівнянь типу відомого рівняння Коппеля-Пальма, яке враховує різні види специфічних і неспецифічних взаємодій кислоти з молекулами екстрагенту. Пізніше з'ясували доцільність додаткового врахування затрати енергії на утворення в екстрагуючій фазі порожнини (cavity) для розташування молекули кислоти, яка переходить в органічний розчинник, а також його мольного об'єму

$$\lg K_p = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 E_T + a_4 B + a_5 \delta^2 + a_6 V_M. \quad (1)$$

У рівнянні (1) n — показник заломлення світла; ε — діелектрична постійна екстрагенту, які визначають його поляризованість і полярність, що відповідають за неспецифічні взаємодії; B — основність за Коппелем-Пальмом; E_m — електрофільність за Райхардтом, які визначають специфічну (кислотну-основну) взаємодію, квадрат параметра розчинності Гільдебрандта δ_2 пропорційний енергії когезії органічної фази; а V_M — її мольний об'єм. Це рівняння виявилось досить ефективним при узагальненні даних за K_p аліфатичних кислот, у тім числі розгалужених, ненасичених, заміщених і для ароматичних кислот [13]. Аналіз одержаних

рівнянь засвідчив, що у випадку аліфатичних кислот, які реально визначають величину K_p , будуть лише дві характеристики — передусім основність екстрагенту, а також його полярність. З достатньо високим ступенем надійності залежність величини $\lg K_p$ від властивостей розчинника можна описувати спрощеним двопараметричним рівнянням

$$\lg K_p = a_0 + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_4 B. \quad (2)$$

Зведення, на підставі літературних даних [14], коефіцієнтів a_0 , a_2 і a_4 відповідних рівнянь для ряду аліфатичних карбонових кислот, а також значення їхніх множинних коефіцієнтів кореляції R і парних коефіцієнтів кореляції $\lg K_p$ з основністю r_{OB} подано в табл.1.

Таблиця 1

Коефіцієнти спрощених рівнянь розподілу карбонових кислот між органічною та водною фазами і їхні коефіцієнти множинної кореляції R , середньоквадратичні помилки s та коефіцієнти парної кореляції r_{OB} між $\lg K_p$ і основністю екстрагентів B на підставі [14]

№ з/п	Кислота	pK_a	Кількість екстрагентів N	a_0	a_2	$a_4 \cdot 10^3$	R	s	r_{OB}
1	HCOOH	3.75	37	-5.01	8.0	5.4	0.965	0.324	0.756
2	CH ₃ COOH	4.75	47	-3.70	5.5	4.3	0.936	0.335	0.820
3	CH ₂ ClCOOH	2.85	12	-2.99	3.0	9.92	0.975	0.265	0.950
4	CHCl ₂ COOH	1.48	9	-3.28	4.9	8.8	0.949	0.300	0.804
5	CCl ₃ COOH	0.70	13	-1.99	0.6	9.22	0.963	0.258	0.962
6	CH ₂ BrCOOH	2.69	7	-2.73	3.9	6.5	0.994	0.114	0.957
7	HOCH ₂ COOH	3.83	5	-7.83	11.5	8.3	0.962	0.138	0.280
8	CNCH ₂ COOH	2.45	4	-2.95	2.5	6.7	0.971	0.238	0.950
9	C ₆ H ₅ COOH	4.19	36	-1.25	2.8	7.7	0.960	0.276	0.923
10	PhCH ₂ COOH	4.28	10	-1.76	6.4	1.7	0.965	0.205	0.684
11	CH ₃ CH ₂ COOH	4.86	45	-2.73	4.1	4.5	0.900	0.399	0.831
12	CH ₃ CHBrCOOH	2.98	7	-1.98	3.65	5.75	0.985	0.158	0.946
13	CH ₂ BrCH ₂ COOH	4.03	4	1.84	3.3	3.2	0.990	0.068	0.902
14	CH ₃ CH(OH)COOH	3.08	20	-2.84	6.9	-3.3	0.897	0.243	0.354
15	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	4.83	47	-2.3	4.0	5.9	0.947	0.303	0.885
16	CH ₃ CH ₂ CHBrCOOH	-	6	-1.20	3.3	4.73	0.995	0.080	0.950
17	(CH ₃) ₂ CHCOOH	4.88	10	-2.05	5.6	4.3	0.972	0.234	0.935
18	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	4.84	31	-2.05	5.6	4.3	0.972	0.234	0.888
19	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	4.77	11	-1.22	1.8	5.69	0.857	0.440	0.858
20	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	4.85	18	-1.06	5.2	5.2	0.958	0.300	0.805
21	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	4.86	30	-1.09	5.2	5.2	0.958	0.300	0.899
22	CH ₂ =CHCOOH	4.25	23	-2.36	5.2	2.3	0.958	0.235	0.854
23	CH ₃ CH=CHCOOH	4.55	25	-1.09	1.8	3.7	0.948	0.178	0.812
24	CH ₂ =C(CH ₃)COOH	-	26	-1.24	1.8	6.34	0.967	0.216	0.958

Високі значення множинних коефіцієнтів R рівнянь типу (2) для практично всіх кислот, подано в табл. 1, за незначними винятками, більші 0.95, дають змогу припустити загальну придатність такого підходу. Варто зазначити таке: хоча коефіцієнти парної кореляції для аліфатичних кислот між $\lg K_p$ та основністю екстрагентів високі (в межах 0.8 — 0.9), але у випадку оксикислот відповідне $r_{ОВ}$ близьке до 0.3, тобто жодної кореляції не простежується. Такі самі залежності простежуються у випадку ароматичних кислот, проте трапляються і відхилення, наприклад, для *мета*-амінобензойної кислоти (табл. 2), отже, значущими можуть виявитися і інші характеристики, крім $f(\varepsilon)$ і B . Це, очевидно, спричинено складнішим ефектом взаємодії, які зумовлені наявністю π -електронної системи бензольного кільця [15].

Таблиця 2

Коефіцієнти спрощених рівнянь для розподілу заміщених карбонових кислот між органічною та водною фазами і коефіцієнти парної кореляції $r_{ОВ}$ між $\lg K_p$ і основністю B

№ з/п	Кислота	N	a_0	a_2	$a_4 \cdot 10^3$	R	s	$r_{ОВ}$
1	<i>орто</i> -Амінобензойна	36	-0.54	0.65	6.93	0.940	0.281	0.910
2	<i>пара</i> -Амінобензойна	22	-4.46	11.30	2.70	0.878	0.519	0.612
3	<i>мета</i> -Амінобензойна	17	-2.67	4.82	3.85	0.774	0.591	0.680
4	<i>мета</i> -Оксобензойна	15	0.76	2.93	13.99	0.966	0.36	0.946
5	<i>мета</i> -Хлорбензойна	7	-0.85	3.20	5.90	0.983	0.276	0.960
6	<i>мета</i> -Нітробензойна	7	-1.71	5.29	6.43	0.964	0.297	0.916
7	Бензойна	36	-1.15	2.56	7.54	0.957	0.277	0.936
8	<i>орто</i> -Оксобензойна (салцилова)	28	-0.67	2.63	6.57	0.931	0.344	0.911
9	<i>пара</i> -Оксобензойна	5	-0.57	3.71	15.56	0.979	0.349	0.967
10	<i>орто</i> -Хлорбензойна	6	-1.67	6.60	4.28	0.984	0.180	0.885
11	<i>пара</i> -Хлорбензойна	4	-0.86	4.73	3.01	0.997	0.05	0.873
12	<i>мета</i> -Толуїлова	4	-0.53	0.72	6.49	0.999	0.02	0.997

Щодо іншого боку проблеми розподілу карбонових кислот, а саме зв'язку між величиною K_p і характеристиками самих кислот також присвячено багато досліджень, за винятком прямоланцюгових алканових кислот — їхні результати не можна вважати задовільними. Враховуючи безсумнівну наявність специфічної взаємодії кислот з екстрагентами за воднем карбоксильної групи, можна було очікувати, що значення K_p будуть визначатися константами дисоціації кислот. Для аліфатичних кислот у найбільш вивченій системі диетиловий ефір — вода такого зв'язку між K_p і pK кислот немає. Це простежується і для інших систем. Враховуючи, що σ^x — характеристики замісників у рівнянні Гаммета-Тафта — визначають на підставі їхніх pK [16], відповідно немає зв'язку між K_p і σ^x . Варто зазначити, що для різних екстрагентів співвідношення між K_p для них не є строго лінійними, особливо при порівнянні гідроксильних і

негідроксильних екстрагентів, що узгоджується зі спостереженнями авторів [17, 18].

Безсумнівною є лінійність $\lg K_p$ від кількості атомів вуглецю в ряді прямоланцюгових кислот [4, 8]. Це зумовлено лінійністю внеску вільної енергії груп CH_2 ΔG_{CH_2} в сумарну зміну вільної енергії кислот $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ при розподілі зі збільшенням їхньої кількості. Постійні значення ΔG_{CH_2} існують тільки для кислот C_3 — C_6 , і то з деякими відхиленнями, а вже при переході до енантової кислоти вони помітно збільшуються [19]; неоднакові ΔG_{CH_2} також для різних розчинників [12, с. 122]. Це співвідношення вже порушується при розгалуженні вуглеводневого ланцюга або введенні замісників, тому що вплив замісників на окремі складові лінійних рівнянь, тобто на окремі сольватаційні процеси, різний.

Розглядаючи коефіцієнти при поодиноких членах спрощених рівнянь, із табл. 1 видно відносну їхню симбатність з окремими властивостями кислот. Коефіцієнти a_4 , які відображають вплив основності на K_p , зменшуються з ростом pK кислот (тобто зменшенням їхньої сили $pK = -pH$); абсолютна величина вільного члена a_0 рівнянь збільшується з величиною мольного об'єму кислот; проте ці залежності, зображені на рис. 1, 2, відображають тільки загальні тенденції, але не є строго лінійними. Ще менш чітким треба вважати зменшення коефіцієнтів a_2 (вплив полярності) з ростом функції Кірквуда кислот. Чіткіше ці залежності простежуються при окремому розгляді даних для галогензаміщених оцтової карбонової кислоти [20].

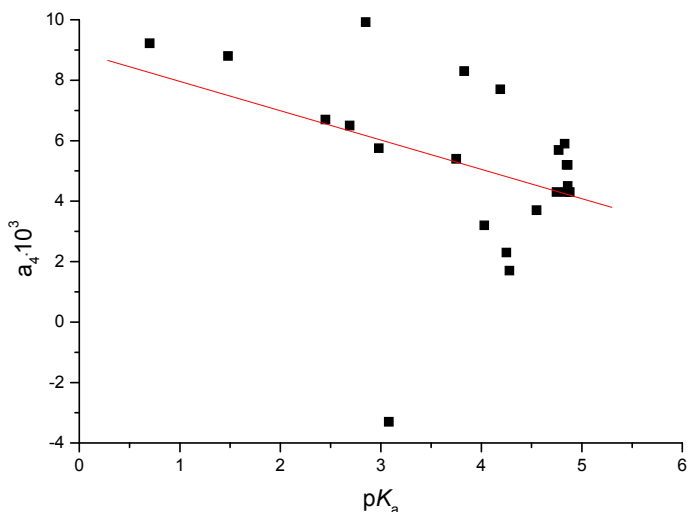


Рис. 1. Співвідношення між pK аліфатичних карбонових кислот і коефіцієнтами a_4 рівняння (2).

Оскільки ароматичні кислоти кристалічні і досить високоплавкі, то їхніх характеристик n , ϵ і V_M у літературі немає, що не дає змоги перевірити згадані залежності. Можна тільки виявити відсутність зв'язку між

їх $\lg K_p$ і pK в системі октанол – вода і співвідношення між коефіцієнтами a_4 спрощених рівнянь від pK кислот (табл. 2, рис. 3 і 4).

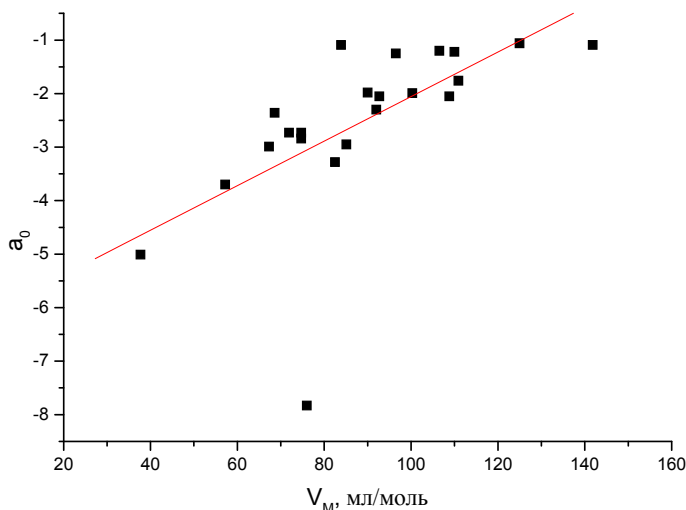


Рис. 2. Співвідношення між мольним об'ємом аліфатичних карбонових кислот (V_M , мл/моль) і коефіцієнтами a_0 рівняння (2).

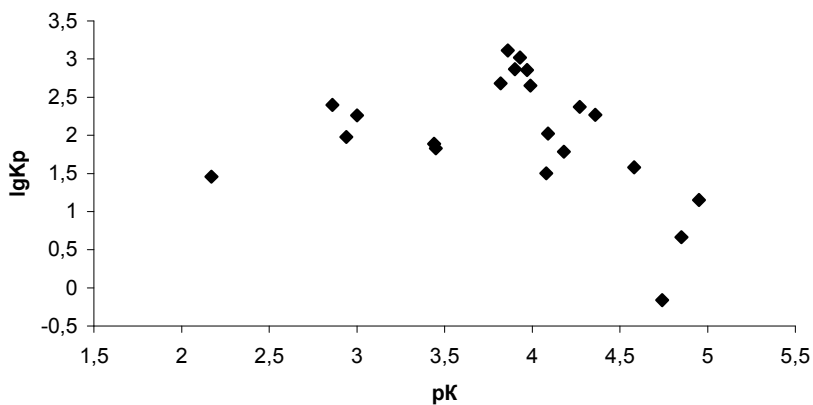


Рис. 3. Співвідношення $\lg K_p$ ароматичних кислот між октанолом і водою і їхні pK на підставі [15].

Варто звернути увагу на наявність низки адитивних схем розрахунку K_p з розрахунком емпіричних параметрів, у тім числі для визначення так званих індексів гідрофобності Ганша π (K_p у системі октанол – вода), огляд деяких із них подано в праці [3], проте точність розрахунку по них у випадку карбонових кислот помірна.

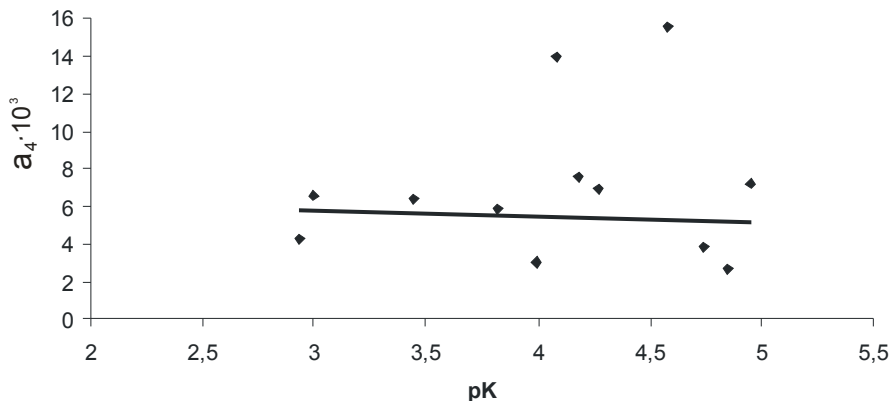


Рис. 4. Співвідношення між коефіцієнтами a_4 рівняння типу (2) для розподілу ароматичних кислот і їхніх рК.

Л І Т Е Р А Т У Р А

1. Брунштейн Б.А., Клименко В.Л., Цыркин Е.Б. Производство синтетических кислот из нефтяного и газового сырья. — Л: Химия, 1970, 160 с.
2. Арро А.Я., Мэлдер Л.И. Расчет коэффициентов распределения полярных веществ между смесью органических растворителей и водой. // Журн. физ. химии. — 1976. — Т. 50, № 10. — С. 2601 – 2604.
3. Макитра Р.Г. Применение принципа линейности свободных энергий для описания процессов распределения веществ между двумя жидкими фазами и растворимости газов. Деп. в ВИНТИ №1260-85, 51 с.
4. Павловская Е.М., Чарыков А.К., Тихомиров В.И. Параметры экстракции жирных кислот и их связь со структурными факторами // Журн. общей химии. — 1975. — Т. 47, № 3. — С. 536 – 540.
5. Whitehead K.E., Geankoplis K.E. Separation of formic and sulfuric acid by extraction // Ind. Eng. Chem. — 1955. — Vol. 47, № 10. — P. 2114 – 2122.
6. Kojima I., Joshida M., Tanako M. Distribution of carboxylic acids between organic solvents and aqueous perchloric acid solution.// J. Inorg. Nucl. Chem. — 1970. — Vol. 32, № 3. — P. 987 – 995.
7. Hegazi M.F. Influence of Hydrogen Bond on Acceptor Basicities of Esters and Ketones in the Extraction of Acetic and Butyric Acids from Aqueous Solutions //J. Chem. Tech. Biotechnol. — 1984. — Vol. 34, № 2. — P. 251 – 256.
8. Rulio C.F., Rodriguez B.V., Alameda Y.E. Equilibric distribution of propionic acid between water and some organic solvents // Afinidad. — 1984. — Vol. 38, № 374. — P. 303 – 307.
9. Vignes J. Equilibrium distribution of a constituent between two liquid phases; relations with interfacial phenomena // J. Chim. Phys. — 1960. — Vol. 57 — P. 966 – 979.
10. Кореньман И.М., Гурьев И.А. Распределение алифатических кислот между органическим растворителем и водой. // Труды по химии и хим. технологии. Горьковский университет. — 1970. — № 1. — С. 64 – 69.

11. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. — М: Химия. 1977. — 200 с.
12. *Чарыков А.К., Осипов Н.И.* Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. — Л: Химия. 1991.— 238 с.
13. *Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Васютын Я.М., Мидяна Г.Г.* Влияние свойств органической фазы на константы распределения и димеризации бензойной кислоты. // Журн. общей химии. — 1994. — Т. 64, Вып. 5. — С. 722 – 730.
14. *Макитра Р.Г.* Закономерности распределения замещенных, разветвленных и ненасыщенных карбоновых кислот между органической и водной фазами // Журн. общей химии. — 2003. — Т. 73, Вып. 8. — С. 1244 – 1252.
15. *Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я.* Закономерности распределения замещенных бензойных кислот между органическими экстрагентами и водой // Журн. прикл. химии. — 2006. — Т. 79, Вып. 1. — С. 44 – 50.
16. *Джонсон К.* Уравнения Гаммета. — М: Мир. 1977. — 240 с.
17. *Dunn U.J., Wold S.* Statistical analysis of the Partition Coefficients // Acta Chem. Scand. — 1978. — Vol. 32B, № 7. — P. 536 – 542.
18. *Коренман И.М.* Экстрагирующие способности разных растворителей // Труды по химии и химической технологии. Ивановский госуниверситет. — 1970. — № 1. — С. 54 – 58.
19. *Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Васютын Я.М.* Влияние свойств органических растворителей на распределение валериановой, капроновой и энантовой кислот между органической и водной фазами // Журн. общей химии. — 2000. — Т. 70, № 5. — С. 722 – 727.
20. *Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Гавенко В.О.* Залежності розподілу галогензаміщених оцтових кислот між двома фазами // Укр. хім. журнал. — 2004. — Т. 70, № 8. — С. 105 – 109.

SUMMARY

Halyna MIDYANA¹, Olena PALTSHIKOVA², Iryna ANTONYSHYN³

DEPENDENCIES OF CARBOLIC ACIDS DISTRIBUTION BETWEEN WATER AND ORGANIC PHASES

¹*Physical–Chemistry of Combustible Minerals Department, Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine*

²*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine*

³*Ivan Franko National University of Lviv*

Two characteristics, namely the basicity of an extracting agent and its polarity determine the distribution constants value between two phases for aliphatic acids. Linear dependence of $\lg K_p$ upon the carbon atoms number in homologous series of unbranched acids is known from the literature. But this dependence is dislocated at branching the radical or at substituents introduction. Also in a case of aromatic acids for many substituted benzoic acids with the exception of meta- and para-aminobenzoic acids, the dependence of distribution constants can be adequately described by two-parametric equation taking into account only the basicity and polarity of the extracting agent.