

Гласник на хемичарите и технолозите на Македонија 8, 151-156 (1990)

ГХТМ-134

Conference paper

ПРОТОНИРАЊЕ НА ИТАКОНСКА КИСЕЛИНА ВО СРЕДИНА НА СУЛФУРНА И НА ПЕРХЛОРНА КИСЕЛИНА

И. Спиревска, Л. Шоптрајанова и Б. Андоновски

Институт за хемија, Природно-математички факултет,

Пошт. фах 162, 91000 Скопје

Реакцијата на протонирање на итаконската киселина е следена преку промените што се јавуваат во ултравиолетовите спектри во подрачјето меѓу 190 и 250 nm. Како протон-донори употребувани се сулфурната и перхлорната киселина. За реакцијата во која протон-донор е сулфурната киселина, со примена на графичка и аналитичка метода, најдена е и вредноста на константата на протонирање.

ВОВЕД

Киселинско-базните рамнотежи на незаситените дикарбонски киселини во различни реакциони средини биле предмет на изучување на повеќе автори /1-3/. Меѓутоа, во литературата има малку податоци за однесувањето на незаситените дикарбонски киселини во силни минерални киселини. Pospišil и сораб. /4/ го испитувале однесувањето на малеинската и фумарната киселина во средина на сулфурна киселина и нашле дека доаѓа до нивно протонирање. Овие автори ги определиле и pK вредностите на протонирање на двете испитувани киселини. Larsen и Bouis /5/ ги продолжиле овие испитувања и нашле дека протонирањето не се одвива со раскинување на двојната врска (онака како што сметале Pospišil и сораб. /4/), туку со реакција на $C=O$ врската.

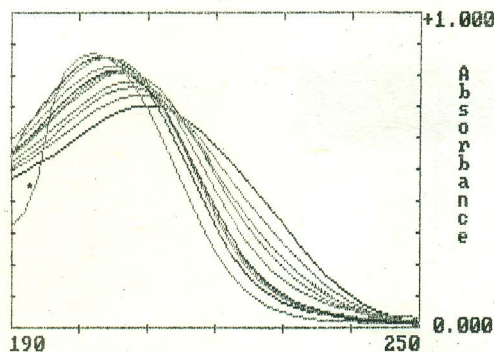
Имајќи ги предвид ваквите сознанија, преку нашава работа, сакавме да го проследиме однесувањето на итаконската киселина во средина на сулфурна и на перхлорна киселина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

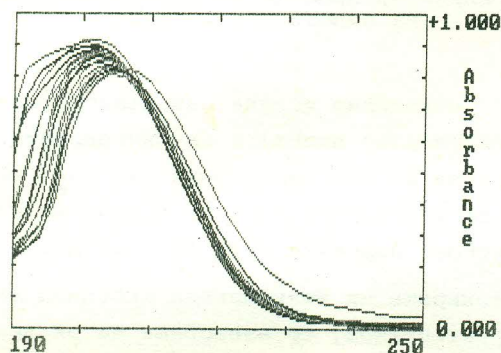
Протонирањето на итаконската киселина во H_2SO_4 и во HClO_4 беше следено со примена на методите на UV спектрофотометријата. Спектрите беа снимани во подрачјето на бранови должини од 190-250 nm на спектрофотометар HP-8452A-Diode Array Spectrophotometer. Концентрацијата на итаконската киселина во испитуваните раствори беше одржувана константна и изнесуваше $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, а концентрацијата на протон-донорите варираше од 0,1 до 11,6 mol dm^{-3} за HClO_4 и од 0,1 до 17,5 mol dm^{-3} за H_2SO_4 . Сите употребени хемикалии беа со р. а. квалитет, а употребената вода беше редестиллирана.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Промените што се случуваат во ултравиолетовите спектри на итаконската киселина со наголемувањето на концентрацијата на минералната киселина при константна концентрација на итаконската киселина се прикажани на сл.1 (во сулфурно-кисела средина) и на сл.2 (во средина на перхлорна киселина). На сл.1 со ѕвездичка е обележен спектарот на итаконската киселина кога концентрацијата на сулфурната киселина е $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Во овој случај, итаконската киселина се наоѓа во својата молекулска форма (AH_2), што е очигледно ако се знае дека нејзината константа на дисоцијација по првиот степен pK_1 изнесува 3,85. Од сл.2 се гледа дека не може јасно да се издвои спектарот на итаконската киселина во молекулска форма но тој е, инаку, идентичен со оној прикажан на сл.2. Со наголемување на концентрацијата на минералната киселина, спектарот на итаконската киселина постепено се менува со тоа што максимумот на единствената лента во подрачјето меѓу 190-250 nm се поместува кон повисоките бранови должини, се намалува вредноста на апсорбанцата, но интегралниот интензитет на лентата останува приближно еднаков (лентата станува поширока). Промените во спектарот се незнатни при високи концентрации на минералната киселина (над 16 mol dm^{-3} за сулфурната и над 10 mol dm^{-3} за перхлорната). Погоре реченото, појасно може да се види ако графички се прикажат промените на вредноста на апсорбанцата на лентата на една бранова



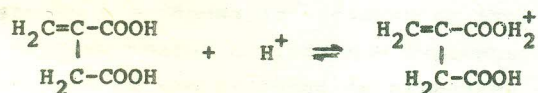
Сл.1. Ултравioletови спектри на итаконска киселина во сулфурно кисела средина

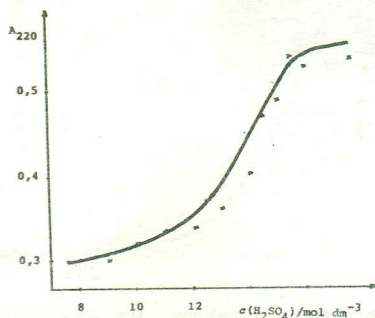


Сл.2. Ултравioletови спектри на итаконска киселина во средина на перхлорна киселина

должина со промената на концентрацијата на минералната киселина, при што се добива "S" крива со изразен праволинииски дел (сл.3).

Промените прикажани на двата начина недвосмислено покажуваат дека при концентрациите на минералните киселини со кои се работи доаѓа до одвивање на реакција и до формирање на други форми на итаконската киселина способни да апсорбираат светлина во тој дел од спектарот. Со оглед на составот на реакциониот систем, најверојатно доаѓа до протонирање на итаконската киселина:





Сл.3. Промена на апсорбанцата на итаконската киселина со промена на концентрацијата на сулфурната киселина

Од кривата на Сл.3, очигледно е дека наведената реакција се одвива во дадено концентрациско подрачје на минералната киселина, односно, при концентрации за кои зависноста $A - c_k$ е линеарна. Во нашите испитувања е покажано дека во случај на сулфурната киселина концентрациското подрачје е од $10 - 15 \text{ mol dm}^{-3}$.

Реакцијата на протонирање на итаконската киселина може и квантитативно да се окарактеризира, со изнаоѓање на pK вредноста на киселината. За ваквата цел ја применивме равенката на Hammett /6/ којашто за испитуваниот систем би гласела :

$$pK = H_0 + \log \frac{c(\text{AN}_3^+)}{c(\text{AN}_2)}$$

Во равенката, H_0 е Hammett-овата (киселинска) функција чијашто вредност зависи од концентрацијата на минералната киселина /6/. Концентрацијата на итаконската киселина ($c(\text{AN}_2)$) и на протонираната итаконска киселина ($c(\text{AN}_3^+)$) се пресметани со примена на Веер-овиот закон. За таа цел, приготвени се серии на раствори во кои е одржувана константна концентрацијата на итаконската киселина, а концентрацијата на минералната киселина е наголемувана од $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ до максимално можната. На четири избрани бранови должини, мерена е вредноста на апсорбанцата на секој раствор одделно. Добиените податоци, за една од трите серии раствори, се сумирани во Табела 1.

Табела 1. Податоци од спектрофотометриските мерења на итаконска киселина во средина на сулфурна и перхлорна киселина

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ mol dm^{-3}	$-\text{H}_0$	A_{198}	A_{204}	A_{216}	A_{220}
0,1		0,792	0,862	0,399	0,289
3	0,95	0,787	0,858	0,397	0,288
7	2,75	0,790	0,860	0,437	0,310
9	3,95	0,797	0,859	0,478	0,299
10	4,50	0,791	0,859	0,499	0,321
10,5	4,75	0,770	0,845	0,500	0,321
11	5,00	0,762	0,842	0,514	0,336
12	5,50	0,720	0,810	0,519	0,345
12,5	5,75	0,729	0,826	0,547	0,370
13	6,05	0,715	0,813	0,537	0,361
14	6,53	0,681	0,777	0,562	0,404
14,5	6,75	0,677	0,784	0,619	0,470
15	7,05	0,643	0,747	0,619	0,488
15,5	7,35	0,694	0,793	0,613	0,533
16	7,65	0,612	0,708	0,632	0,524
17,5	8,35	0,575	0,665	0,659	0,523

Со замена на соодветните вредности за H_0 (види табела 1/6/) и на $c(\text{AH}_2)$ и $c(\text{AH}_3^+)$ во Hammett-овата равенка, пресметана е средната вредност на pK на протонирање на итаконската киселина во средина на сулфурна киселина и таа изнесува $-6,37$. Од Hammett-овата равенка следи дека при еднакви вредности за $c(\text{AH}_2)$ и $c(\text{AH}_3^+)$, вредноста на pK е еднаква на вредноста на H_0 . Од тука, од превојната точка на кривите, како што е таа прикажана на сл.3, најдена е вредноста на $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ при која горниот услов е исполнет, а потоа од табела /6/ е најдена и вредноста на H_0 . Така, по графички пат определена средната вредност на pK изнесува $-6,3$.

Се гледа дека постои добро совпаѓање на вредностите на pK најдени

со графичка и со аналитичка метода.

Заради слабата издиференцираност на спектрите, кога како протон донор е употребена перхлорната киселина, (види сл.2), не бевме во состојба и во овој случај да ја пресметаме вредноста на pK .

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Simon, D. Meuche, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 39, 290 (1956).
2. G. J. Dahlgren, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1303 (1960)
3. R. C. Das, U. N. Dash, K. N. Panda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 76, 2152 (1980).
4. L. Pospišil, J. Tomanova, J. Kuta, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33, 594 (1968).
5. J. W. Larsen, P.A. Bouis, *J. Org. Chem.*, 38, 1415 (1973).
6. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2721 (1932).

ABSTRACT

PROTONATION OF ITACONIC ACID IN SULFURIC AND PERCHLORIC ACID

I. Spirevska, L. Šop trajanova i B. Andonovski

Institute of Chemistry, Faculty of Science,
POB 162, 91000 Skopje

The protonation of itaconic acid was studied by following the changes in the UV spectra between 190 and 250 nm. Sulfuric or perchloric acid were used as proton-donors. For the reaction of itaconic acid with sulfuric acid, the protonation constant was estimated using graphical and analytical methods.