

ОДНЕСУВАЊЕ НА ЦИТРАКОНСКАТА И МЕЗАКОНСКАТА КИСЕЛИНА ВО СИЛНО КИСЕЛА СРЕДИНА

Лидија Шоптрајанова, Илинка Спиревска

Институт за хемија, Природно-математички факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“,
91000 Скопје, Македонија

Следено е, со помош на методите на ултравиолетната спектрофотометрија, однесувањето на цитраконската и мезаконската киселина во раствори на сулфурна и перхлорна киселина. Концентрацијата на карбоксилната киселина е одржувања константна, а концентрацијата на силната минерална киселина е изменувана од $0,1 \text{ mol/dm}^3$ до $16,5 \text{ mol/dm}^3$ за сулфурната киселина и до $10,7 \text{ mol/dm}^3$ за перхлорната киселина. Со наголемување на концентрацијата на водородните јони се забележува промена на положбата и интензитетот на единствена лента во UV спектрите на карбоксилните киселини. Претпоставено е дека се одвива реакција на протонирање. Од спектрофотометриските податоци се проценети и вредностите на константите на рамнотежа на реакциите на протонирање на карбоксилните киселини.

Клучни зборови:

цитраконска киселина; мезаконска киселина; протонирање; константа на протонирање; спектрофотометрија

ВОВЕД

Цитраконската киселина и нејзиниот геометриски изомер, мезаконската киселина, наоѓаат широка практична примена, особено во производството на полимери [1]. Заради тоа постои интерес да се изучи однесувањето на овие и на нив сличните киселини во различни реакциони средини.

Повеќе автори ги изучувале киселинско-базните рамнотежи на двете киселини во вода [2, 3], како и во органски растворувачи [2], и нашле дека цитраконската киселина, споредена со мезаконската, е посилен киселина при првиот, а послаба

при вториот степен на дисоцијација. Меѓутоа, во литературата не се сретнуваат податоци за однесувањето на овие киселини во средина на силни минерални киселини. Во нашата поранешна работа [4] е изучено однесувањето на изомерот на спомнатите две киселини, цитраконската киселина, во средина на сулфурна и на перхлорна киселина. Оваа работа е продолжение на веќе започнатите изучувања насочени кон добивање поцелосна слика за однесувањето на група киселини со слични својства.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Подготвени се серии раствори во кои е одржувана константна концентрацијата на дикарбонската киселина ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), а постепено е наголемувана концентрацијата на минералната киселина (од $0,1$ до $16,5 \text{ mol/dm}^3$ на сулфурната киселина и од $0,1$ до $10,7 \text{ mol/dm}^3$ на перхлорната киселина). Испитувањата се вршени во четири паралелно приготвени серии раствори.

Однесувањето на дикарбонските киселини во избраните минерални киселини е следено преку измените во апсорпционите спектри снимени во подрачјето меѓу 220 nm и 260 nm . Оддел-

ните вредности на апсорбанцата, потребни при пресметките, за сите серии раствори, се мерени на четири избрани бранови должини: на $220, 235, 240$ и 250 nm (при работа со мезаконска киселина во перхлорна киселина); на $223, 245, 250$ и 255 nm (мезаконска киселина во сулфурна киселина); на $240, 245, 250$ и 255 nm (цитраконска киселина во сулфурна киселина) и на $220, 225, 245$ и 250 nm (цитраконска киселина во перхлорна киселина). На истите бранови должини се определени и вредностите на апсорпционите коефициенти. За таа цел одделно се приготвени раствори со ниски

концентрации на минералните киселини ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) и со нивни високи концентрации ($16,5 \text{ mol/dm}^3$ на сулфурната и $10,7 \text{ mol/dm}^3$ на перхлорната киселина). Во овие раствори концентрациите на цитраконската и мезаконската киселина изнесуваа $0,8$; $1,0$ и $1,2 \text{ mol/dm}^3$.

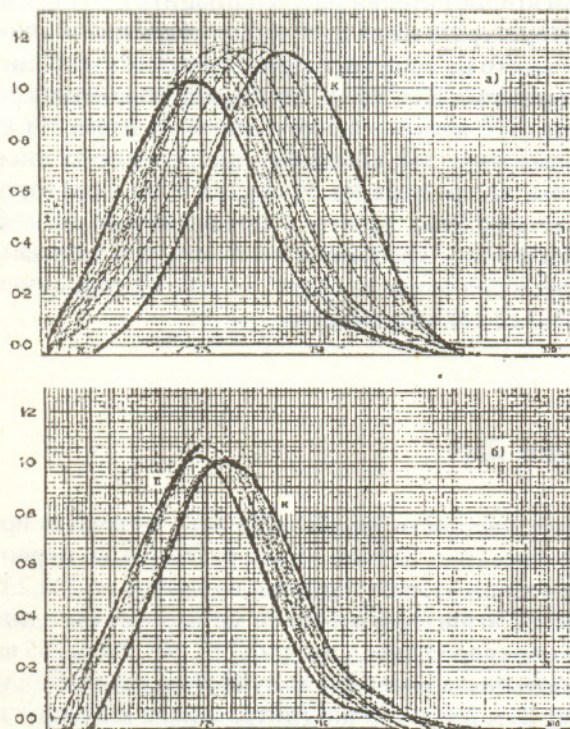
За снимање на спектрите се користени UV-VIS спектрофотометрите Unicam SP 800 и Beckman DU-2.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Како што се гледа на сл. 1 и 2, во апсорпциониот (ултравиолетниот) спектар на цитраконската и мезаконската киселина (означени на сликите со буквата π) постои само една лента. Во согласност со резултатите од испитувањата на слични системи [5] оваа лента може да се припише на $\pi \rightarrow \pi^*$ премини во рамките на карбоксилните групи.

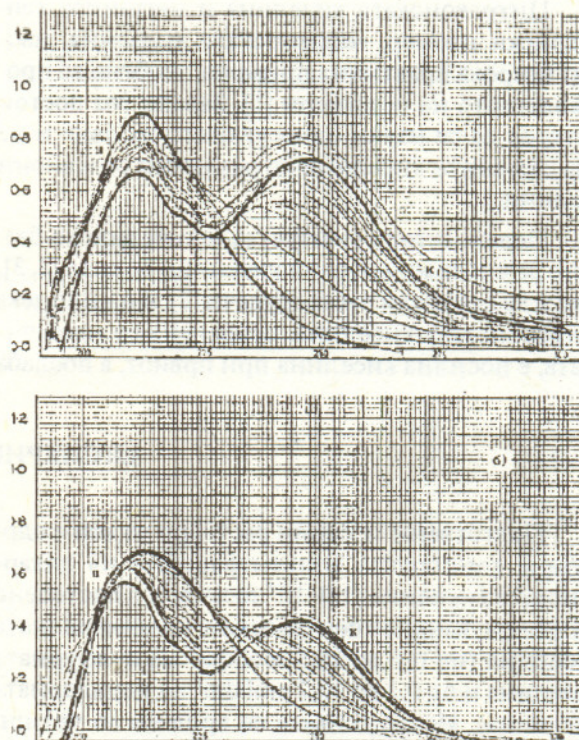
Со зголемување на концентрацијата на минералната киселина, при константна концентрација на дикарбонската киселина, во UV спектри-

те се случуваат промени и во положбата и во интензитетот на лентата, што јасно се гледа на сл. 1 (прикажани се постепениот промени во спектарот на цитраконската киселина) и на сл. 2 (прикажани се постепениот промени во спектарот на мезаконската киселина). Промените, притоа, се послабо изразени при многу ниски и при многу високи концентрации на минералната киселина. При концентрации на минералната киселина блиски до највисоките се добива конечниот облик на спектарот, којшто на сл. 1 и сл. 2 е означен со буквата κ . Јасна претстава за измените



Сл. 1. Ултравиолетни спектри на цитраконска киселина во средина на сулфурна киселина (а) и во средина на перхлорна киселина (б).

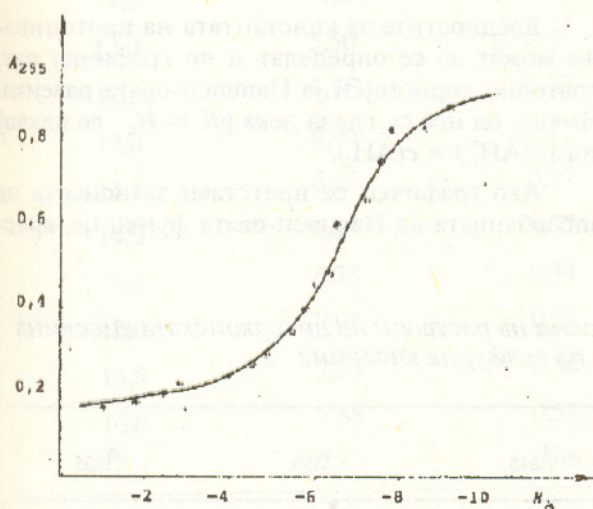
c (цитраконска киселина) = $0,0001 \text{ mol/dm}^3$; $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ = $0,1$ до $16,5 \text{ mol/dm}^3$; $c(\text{HClO}_4)$ = $0,1$ до $10,7 \text{ mol/dm}^3$



Сл. 2. Ултравиолетни спектри на мезаконска киселина во средина на сулфурна киселина (а) и во средина на перхлорна киселина (б).

c (мезаконска киселина) = $0,0001 \text{ mol/dm}^3$; $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ = $0,1$ до $16,5 \text{ mol/dm}^3$; $c(\text{HClO}_4)$ = $0,1$ до $10,7 \text{ mol/dm}^3$

што се случуваат во испитуваните раствори при спомнатите експериментални услови се добива и од графичкиот приказ на промените на вредноста на апсорбанцата на дадена бранова должина со промената на концентрацијата на минералната киселина. Наместо концентрацијата на минералната киселина може да се нанесе вредноста на киселинската (Hammitt-ова) функција, H_0 , која е во директна врска со концентрацијата на минералната киселина [6]. Кривите што се добиваат (една од нив е прикажана на сл. 3) секогаш имаат сигмоидален облик ("S" криви) без оглед на природата на дикарбонската и на минералната киселина.



Сл. 3. Промена на апсорбанцата ($\lambda = 255 \text{ nm}$) на цитраконската киселина со промена на вредноста на киселинската функција

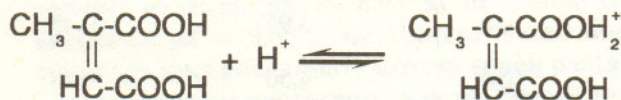
Промените што се случуваат во спектрите укажуваат на промени во градбата на молекуларните видови што вршат апсорпција на зрачењето. Пред да се пристапи кон толкувањето на потеклото на овие промени, треба да се напомене дека при релативно ниски концентрации на минералната киселина се очекува двете дикарбонски киселини да се наоѓаат во својата молекуларна форма. Се работи, имено, за слаби киселини (pK за првиот степен на дисоцијација кај цитраконската киселина изнесува 2,95, а кај мезаконската 3,32 mol/dm^3), чија дисоцијација, во присуство на минерални киселини, ќе биде практично целосно спречена со дејство на заедничкиот јон (H_3O^+).

Според тоа, при ниски концентрации на минералната киселина (оние што одговараат на почетниот дел од "S" кривата) не доаѓа до поз-

начителни промени во природата на молекуларниот вид што врши апсорпција на електромагнетно зрачење. Поголемо внимание заслужува оној дел од сигмоидалните криви што одговара на значително изменување на вредноста на апсорбанцата при промена на концентрацијата на минералната киселина. Овај дел, како што се гледа, е речиси праволиниски. Ваквите значителни промени во вредноста на апсорбанцата и на вредноста λ_{max} може да се толкуваат како знак за забележителна промена во градбата на карбоксилните киселини. Во согласност со досегашните испитувања на слични системи, на наши [4] и на други автори [7, 8], може да се смета дека промените претставуваат, всушност, протонирање на карбоксилните групи, при што се образуваат соодветни суперкиселини. Двојките карбоксилна киселина – минерална киселина може, имено, да се третираат како двојки од амфипротични електролити од кои едниот (карбоксилната киселина) има помалку изразени протогени својства од другиот (минералната киселина).

Постоењето на само едно стапало на сигмоидалната крива укажува на само еден степен на реакциите на протонирање. Со други зборови, само една од карбоксилните групи се протонира, додека другата останува непротонирана. Ако се земе предвид дека метил групата покажува позитивен индуктивен ефект, може да се смета дека карбоксилната група, која во цитраконската, односно мезаконската киселина е поблиску до неа, ќе биде послаба киселина. Според тоа, протонирањето, веројатно, се одвива на оваа карбоксилна група.

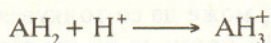
Согласно со тоа, реакцијата на протонирање (прикажана само за цитраконската киселина) може да се претстави на следниот начин :



Ако нашите заклучоци се точни, тогаш во системот би постоеле само два молекуларни вида способни за апсорпција на електромагнетно зрачење – киселината во својата молекуларна форма и суперкиселината настаната со делумно протонирање на киселината. Во ваков случај би се очекувало апсорпционите криви добиени при различни услови да се сечат во една (изобестичка) точка. Меѓутоа, како што се гледа на сл. 1 и 2, изобестички точки отсутствуют. Ваква појава е забележена и при следењето на протонирањето на други слични органски соединенија [9] и била објаснета со влијанието на растворувачот на $\pi \rightarrow \pi^*$ премините. Влијанието на растворувачот најверојатно е и причина за пројавените

разлики во спектрите на дикарбонските киселини во двата различни протон-донора.

Во нашето понатамошно третирање на експерименталните резултати ќе сметаме дека во рамнотежа постојат молекулската форма на карбоксилната киселина и нејзината протонирана форма. Реакцијата, според тоа, може да се претстави со општата равенка :



Константата на рамнотежа на оваа реакција може да биде определена со помош на Hammett-овата равенка [10] :

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

во која H_0 е киселинска функција (Hammett-ова функција), $c(\text{AH}_3^+)$ е концентрација на протонираната форма на киселината, а $c(\text{AH}_2)$ е концентрација на непротонираната форма на киселината.

Вредноста на H_0 , како што рековме, зависи од концентрацијата на минералната киселина (овие вредности за дадена минерална киселина се та-

белирани [6]). Вредностите за концентрацијата на протонираната и на непротонираната форма на киселината можат да се пресметаат од спектрофотометриските податоци, со примена на Beer-овиот закон.

$$A_\lambda = \sum_{i=1}^{i=n} \epsilon_i c_i l$$

Во табелата I се дадени вредностите на Hammett-овата функција и измерените вредности на апсорбанцата во зависност од концентрацијата на киселината за една од четирите серии мерења, во која киселината што се протонира е мезаконската. Во табелата II се дадени соодветните податоци за случајот кога изучуваната киселина е цитраконската.

Вредностите за константата на протонирање можат да се определат и по графички пат, повторно користејќи ја Hammett-овата равенка. Имено, од неа се гледа дека $pK = H_0$ во случај кога $c(\text{AH}_3^+) = c(\text{AH}_2)$.

Ако графички се претстави зависноста на апсорбанцата од Hammett-овата функција, вред-

Табела I. Податоци од спектрофотометриските мерења на раствори на цитраконската киселина ($c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) во средина на сулфурна киселина

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$-H_0$	A_{240}	A_{245}	A_{250}	A_{255}
0,1		0,21	0,14	0,09	0,04
3,0	0,95	0,22	0,15	0,09	0,05
7,0	2,75	0,38	0,32	0,26	0,20
9,0	3,95	0,45	0,43	0,38	0,32
10,0	4,50	0,48	0,47	0,44	0,37
10,5	4,75	0,46	0,47	0,44	0,38
11,0	5,00	0,48	0,50	0,47	0,42
12,0	5,50	0,49	0,53	0,52	0,46
12,5	5,75	0,54	0,56	0,56	0,51
13,0	6,05	0,56	0,59	0,59	0,54
13,5	6,25	0,58	0,62	0,63	0,58
14,5	6,75	0,56	0,61	0,62	0,58
15,0	7,05	0,58	0,62	0,63	0,59
16,0	7,65	0,59	0,64	0,60	0,62
16,7	7,88	0,60	0,60	0,63	0,63

Табела II. Податоци од спектрофотометриските мерења на раствори на мезаконската киселина ($c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) во средина на сулфурна киселина

$\frac{c(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$-H_0$	A_{223}	A_{245}	A_{250}	A_{255}
0,1		0,92	0,39	0,22	0,11
3,0	0,95	0,91	0,43	0,25	0,14
7,0	2,75	0,94	0,55	0,26	0,22
9,0	3,97	0,87	0,57	0,37	0,22
10,0	4,50	0,88	0,62	0,41	0,25
10,5	4,75	0,88	0,68	0,45	0,28
11,0	5,00	0,85	0,68	0,46	0,28
11,5	5,25	0,81	0,69	0,48	0,30
12,0	5,50	0,82	0,73	0,52	0,33
12,5	5,75	0,82	0,77	0,57	0,38
13,0	6,05	0,77	0,84	0,65	0,44
13,5	6,25	0,77	0,85	0,68	0,47
14,0	6,53	0,77	0,94	0,79	0,58
14,5	6,75	0,74	1,00	0,85	0,65
15,0	7,05	0,58	0,96	0,86	0,67
15,5	7,35	0,58	1,02	0,93	0,74
16,0	7,65	0,52	1,04	0,97	0,81
16,5	7,83	0,56	1,05	1,00	0,82

носта на H_0 што одговара на pK се наоѓа од превојната точка на кривата.

При математичко определување на pK е користена сопствена компјутерска програма за преопределен систем од равенки со кој е вршено уточнување на апсорпционите коефициенти.

Вредностите на pK најдени по нумерички и по графички пат, за двете дикарбонски киселини, се дадени во табелата III.

Споредбата на вредностите за pK дадени во табелата III со вредностите на кумулативните константи на дисоцијација на испитуваните киселини во вода ($pK = 8,93$ за цитраконската киселина; $pK = 8,05$ за мезаконската киселина) покажува дека киселината што во воден раствор има поизразени протогени својства (мезаконска киселина) потешко се протонира. Ова е и во согласност со очекуваното однесување.

Табела III. Вредности на pK за цитраконска и за мезаконска киселина во средина на сулфурна и на перхлорна киселина ($\alpha = 0,05$)

Средина	Цитраконска киселина		Мезаконска киселина	
	нумерички	графички	нумерички	графички
H_2SO_4	$4,86 \pm 0,11$ $s(x) = 0,07$	$4,52 \pm 0,41$ $s(x) = 0,54$	$5,70 \pm 0,42$ $s(x) = 0,34$	$5,90 \pm 0,34$ $s(x) = 0,16$
HClO_4	$4,32 \pm 0,32$ $s(x) = 0,10$	$4,01 \pm 0,56$ $s(x) = 0,21$	$3,88 \pm 0,44$ $s(x) = 0,28$	$3,74 \pm 0,57$ $s(x) = 0,23$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. А. Аскаров, Б.Л.Тафуров, *Синтез и полимеризация итаконатов*, Фан, Ташкент, 1979.
- [2] W. Simon, P. Meuche, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 290 (1956).
- [3] N. W. Ashiton, J. R. Partington, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 598 (1937)
- [4] И. Спиревска, Л. Шоптрајанова, Б. Андоновски, *Глас хем. технол. Македонија*, **8**, 151 (1990)
- [5] R. I. Zalewski, G.E.Dunn, *Canad. J. Chem.*, **47**, 2263 (1969).
- [6] M. A. Paul, F.A. Long, *Chem. Rev.*, **57**, 1 (1957).
- [7] L.Pospíšil, J.Tomanova, J.Kuta, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 594 (1968)
- [8] J. W. Larsen, P.A. Bouis, *J. Org. Chem.*, **38**, 1415 (1973).
- [9] R.I. Zalewski, *J. C. S. Perkin II*, 1673 (1979)
- [10] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932)

Summary

THE BEHAVIOUR OF CITRACONIC AND MESACONIC ACID IN STRONGLY ACIDIC MEDIA

Lidija Šoptrajanova, Ilinka Spirevska

*Institut of Chemistry, Faculty of Sciences, The "Kiril i Metodij" University,
91000 Skopje, Macedonia*

A spectrophotometric study of the behaviour of two isomeric dicarboxylic acids (citraconic and mesaconic) in strongly acidic media was undertaken. Solutions of the two above-mentioned organic acids in sulphuric and in perchloric acid were prepared and their ultraviolet (UV) spectra were recorded. In a given series of such solutions, the concentration of the carboxylic acid was kept constant whereas that of the mineral acid was varied from $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ to $16,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ in the case of the sulphuric acid and from $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ to $10,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ in the case of the perchloric acid.

Only one band was observed in the ultraviolet (UV) spectra of each of the two carboxylic acids. On increasing the hydrogen ion concentration, the maximum of this band shifts towards higher wavelengths and, simultaneously, the molar absorption coefficients increase. The changes were interpreted as being due to protonation of the carboxylic acids with formation of superacids.

The values of the equilibrium constants of the protonation reaction were estimated from the obtained spectrophotometric data.