

АССОЦИАТЫ КРАУН-ЭФИРОВ С ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И ИХ ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

В. В. Сухан, О. И. Крониковский, А. Ю. Назаренко

Известно, что краун-эфиры наряду с экстракцией ионов металлов способны извлекать в органическую фазу также и неорганические кислоты [1-5]. При этом возможно образование комплексов с катионом гидроксония, что наблюдается в случае соединения дициклогексил-18-краун-6 с хлорной кислотой состава дициклогексил-18-краун-6·H₃O⁺·ClO₄⁻ [3]. В то же время азотная кислота переходит в органическую фазу в молекулярной форме [1, 2], причем при ее высоких концентрациях на одну молекулу краун-эфира приходится несколько молекул кислоты [1]. Известно также о возможности эффективной экстракции трихлорацетатов металлов в виде комплексов с краун-эфирами [6]. Это позволяло предположить возможность экстракции самой трихлоруксусной кислоты, ассоциированной с молекулой краун-эфира. Целью настоящей работы являлось изучение взаимного влияния трихлоруксусной кислоты и полиэфиров 18-краун-6, а также полиэтиленгликоля ПЭГ-1500 на распределение их между органической и водной фазами при экстракции, а также определение констант ассоциации для данных систем в различных растворителях.

ТАБЛИЦА 1

Значения констант димеризации и констант распределения
трихлоруксусной кислоты между водой
и органическими растворителями

Растворитель	P_a	P_a расч. ^а	K_d
Хлороформ	$(6.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	0.24 ± 0.4	26
Дихлорэтан	0.206 ± 0.004		4.1
1-Бутанол	92 ± 3		—
Бензиловый спирт		29 ± 5	—
Толуол	0.088 ± 0.005	0.12 ± 0.02	7.4
о-Нитротолуол		0.9 ± 0.1	—
Четыреххлористый углерод		$(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	—
Гексан	$< 10^{-3}$		—
Нитробензол		1.4 ± 0.2	—
Диэтиловый эфир		68 ± 5	—

Примечание. а) На основании данных работы [3].

В литературе есть лишь весьма противоречивые данные по распределению CCl_3COOH [7, 8] между органическими растворителями и водой. Это привело к необходимости определения констант ее распределения для ряда растворителей. Мы определили равновесные концентрации в органической и водной фазах после их контакта при различных значениях исходной концентрации CCl_3COOH в водной фазе и рассчитали значения константы распределения (P_a) и константы димеризации (K_d) CCl_3COOH . При этом количественно учитывали диссоциацию CCl_3COOH в водной фазе (K_a 0.31 при ионной силе 0.1 [9]). Диссоциацией CCl_3COOH в органической фазе при ее концентрациях выше 0.01 моль/л можно пренебречь, так как даже в бутаноле pK_a CCl_3COOH составляет 6.3 [10]; в хлороформе и толуоле диссоциация, очевидно, существенно ниже. Полученные значения P_a представлены в табл. 1 наряду с обработанными по тем же уравнениям литературными данными [8]. Рассчитанные значения P_a незначительно возрастают при увеличении концентрации кислоты; это явление можно объяснить димеризацией кислоты в органической фазе. Константы димеризации, полученные из данных по распределению, также приведены в табл. 1.

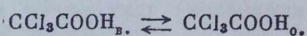
Константы распределения 18-краун-6 между водой и хлороформом, дихлорэтаном и бензолом известны из литературных данных; константа распределения между водой и толуолом определена нами (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

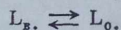
Значения констант ассоциации трихлоруксусной кислоты с полиэфирами в различных растворителях

Полиэфир	Растворитель	P_L	K_{as}	K_{ex}
ПЭГ-1500	Хлороформ	25 [11]	$(3.76 \pm 0.11) \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^2$
18-Краун-6	Хлороформ	6.3 [12]	$(1.01 \pm 0.04) \cdot 10^3$	$2.1 \cdot 10^2$
18-Краун-6	Толуол	0.03	$(2.12 \pm 0.15) \cdot 10^3$	$6.3 \cdot 10^2$
18-Краун-6	1-Бутанол	5.0	1.5 ± 1.0	$4.6 \cdot 10^2$
18-Краун-6	Дихлорэтан	1.1 [13]	$(6.2 \pm 0.2) \cdot 10^2$	$4.0 \cdot 10^2$

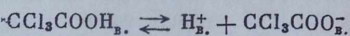
Было рассмотрено влияние 18-краун-6 и ПЭГ-1500 на распределение трихлоруксусной кислоты в различные органические растворители. Протекающие в данном случае в системе процессы представлены ниже.



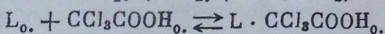
$$P_a = [\text{CCl}_3\text{COOH}]_o / [\text{CCl}_3\text{COOH}]_v$$



$$P_L = [L]_o / [L]_v$$



$$K_a = [\text{H}^+]_v \cdot [\text{CCl}_3\text{COO}^-]_v / [\text{CCl}_3\text{COOH}]_v$$



$$K_{as} = [L \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}]_o / [L]_o \cdot [\text{CCl}_3\text{COOH}]_o$$

Здесь P_a и P_L — константы распределения CCl_3COOH и краун-эфиров соответственно; K_a — константа диссоциации CCl_3COOH в воде; индексы «о.» и «в.» соответствуют органической и водной фазам; L — молекула краун-эфира; K_{as} — константа ассоциации CCl_3COOH с краун-эфирами. Константу экстракции трихлоруксусной кислоты можно записать в виде:

$$K_{ex} = [L \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}]_o \cdot [\text{H}^+]_v \cdot [L]_o \cdot [\text{CCl}_3\text{COO}^-]_v$$

Нетрудно видеть, что $K_{ex} = K_{as} \cdot P_a / K_a$.

Экспериментальные данные по распределению CCl_3COOH между водой и органическими растворителями достаточно хорошо соответствуют приведенной выше модели по крайней мере вплоть до концентраций полиэфира и трихлоруксусной кислоты, не превышающей 0.1—0.2 моль/л. Постоянство K_{as} , вычисленной из данных по распределению, может служить подтверждением правильности принятого состава ассоциата

ТАБЛИЦА 3

Расчет константы ассоциации трихлоруксусной кислоты с 18-краун-6 в хлороформе

Общая концентрация, моль/л		Концентрация CCl_3COOH в CHCl_3 , моль/л	K_{as}
18-краун-6	CCl_3COOH		
0.0125	0.065	0.00455	976
0.025	0.065	0.0084	1082
0.050	0.065	0.0137	1009
0.075	0.065	0.0183	1038
0.100	0.065	0.0217	1029
0.125	0.065	0.0239	968

$$K_{as} = (1.01 \pm 0.04) \cdot 10^3$$

В этих концентрационных условиях (табл. 3). Интересно, что величины K_{ex} , вычисленные для совершенно различных по свойствам растворителей, различаются очень мало. Не проявляется в данном случае и макроциклический эффект. Напротив, наибольшие значения K_{ex} и K_{as} наблюдаются для ациклического полиэфира ПЭГ-1500. В данном случае, вероятно, более существенно увеличение числа оксиэтиленовых групп, которых 35 в ПЭГ-1500 вместо 6 в 18-краун-6.

Ассоциат CCl_3COOH с 18-краун-6 может быть выделен из водных растворов сливанием насыщенных водных растворов реагентов в эквимолярном соотношении. В ИК спектре этого соединения не наблюдаются полосы ионов гидроксония и трихлорацетат-ионов, напротив, при 1760 см^{-1} наблюдается интенсивная полоса протонированной карбоксильной группы CCl_3COOH . Полоса колебаний группировки $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1110 см^{-1}) смещена по сравнению с полосой свободного краун-эфира (1120 см^{-1}). В спектре ПМР в дейтерохлороформе наблюдается интенсивный сигнал протонов метиленовых групп (3.84 м. д.), заметно смещенный по сравнению с сигналом свободного 18-краун-6 (3.56 м. д.). Приведенные данные позволяют утверждать, что трихлоруксусная кислота в ассоциате находится в молекулярной форме; образование соединения приводит к некоторым изменениям как в кольце макроцикла (колебания эфирной группировки), так и для протонов CH_2 (ПМР).

ИК спектры измеряли на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР — на спектрометре Bruker WP-100 (DMCO-d_6 , 100 МГц). Равновесную концентрацию трихлоруксусной кислоты определяли титрованием стандартным раствором NaOH по фенолфталеину. Определение кислоты в органической фазе проводили аналогично: к аликвотной части органической фазы приливали несколько миллилитров воды, индикатор и титровали NaOH при энергичном перемешивании. Равновесные концентрации полиэфира находили экстракционно-фотометрическим методом [4].

Выводы

Трихлоруксусная кислота способна образовывать ассоциаты с полиэфирами, которые могут извлекаться в органическую фазу. Величины константы экстракции трихлоруксусной кислоты, вычисленные для совершенно различных по свойствам растворителей, различаются очень мало. Наибольшие значения K_{ex} и K_{as} наблюдаются для ациклического полиэфира ПЭГ-1500, что, вероятно, связано с наличием в нем большего числа полиоксиэтиленовых групп по сравнению с 18-краун-6. В то же время значения константы ассоциации трихлоруксусной кислоты с 18-краун-6 уменьшаются при увеличении сольватирующей способности растворителя в следующем ряду: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 > \text{CHCl}_3 > \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 > 1\text{-бутанол}$.

Список литературы

- [1] Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А., Лукьяненко Н. Г., Богатский А. В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 5. С. 1165—1169.
- [2] Абашкин В. М., Якшин В. В., Коновалова И. А., Зарубин И. А., Ласкорин Б. Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 3. С. 622—625.
- [3] Симонов Ю. А., Краснова Н. Ф., Деоркин А. А., Якшин В. В., Абашкин В. М., Ласкорин Б. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 272. № 5. С. 1129—1133.
- [4] Neo Gwi Suk, Bartsch R. A. // J. Org. Chem. 1982. Vol. 47. N 18. P. 3557—3559.
- [5] Schori E., Jagur-Grodzinsky J. // J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. N 23. P. 7957—7963.
- [6] Сузан В. В., Крониковский О. И., Назаренко А. Ю. // ЖНХ. 1987. Т. 32. № 9. С. 2233—2237.
- [7] Коренман И. М. Экстракция органических веществ. Горький: Изд. Горьк. гос. унив., 1970. 200 с.
- [8] Справочник по растворимости. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1963. Т. 2. Кн. 1. С. 906.
- [9] Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. М.: Мпр, 1975. 239 с.
- [10] Пятницкий И. В. Теоретические основы аналитической химии. Киев: Высшая школа, 1978. 272 с.
- [11] Назаренко А. Ю., Пятницкий И. В. // ЖНХ. 1987. Т. 32. № 4. С. 1006—1010.
- [12] Lamb J. D., King J. E., Christensen J. J., Izatt R. M. // Anal. Chem. 1981. Vol. 53. N 13. P. 2127—2130.
- [13] Noguchi H., Nakamura H., Nagamatsu M., Yoshio M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. Vol. 55. N 1. P. 156—158.
- [14] Алексюк Н. П., Пятницкий И. В., Назаренко А. Ю. // Химия и технология воды. 1983. Т. 5. № 3. С. 224—225.

Киевский государственный
университет
имени Т. Г. Шевченко

Поступило в Редакцию
14 сентября 1988 г.