

Особенности водноацетонитрильных растворов производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина

© Некрасова¹ Надежда Андреевна, Савченкова¹ Анна Сергеевна, Шумская¹ Наталья Юрьевна, Курбатова^{1*+} Светлана Викторовна и Земцова² Маргарита Николаевна

¹ Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева. ул. Акад. Павлова, 1. г. Самара, 443011. Россия. E-mail: curbatsv@gmail.com

² Самарский государственный технический университет. ул. Куйбышева, 153. г. Самара, 443010. Россия. Факс: (846) 332-21-22.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: водноорганические растворы, смеси вода – ацетонитрил, производные тетрагидрохинолина, потенциометрия, определение констант ионизации, кондуктометрия, рефрактометрия.

Аннотация

Приведены результаты исследования водноацетонитрильных растворов производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина методами потенциометрии, кондуктометрии и рефрактометрии. Потенциометрически определены константы кислотности и основности некоторых производных тетрагидрохинолина. При этом значения констант ионизации производных тетрагидрохинолина – pK_a при ионизации карбоксильной группы и pK_b при ионизации группы $>NH$ определены экспериментально и рассчитаны с помощью программы MarvinSketch. Сопоставление полученных данных показало хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных данных, что свидетельствует о возможности использования указанной программы для адекватного расчета значений констант ионизаций гетероциклических соединений. Показано при этом, что изменение значений pH водноацетонитрильных растворов гетероциклических соединений с изменением концентрации ацетонитрила обусловлено как составом раствора, так и строением молекул растворяемых веществ. Продемонстрировано, что протондонорные и протонакцепторные свойства молекул исследованных производных тетрагидрохинолина определяются природой заместителя и его положением в молекуле, а влияние растворителя на смещение равновесий в растворе этих соединений проявляется через константы кислотности и основности растворяемых веществ и зависит от протолитических свойств растворителя. Показано монотонное увеличение pH с ростом концентрации ацетонитрила в растворах производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, аналогичное увеличению pH водноацетонитрильного раствора без растворенных в нем аналитов, в то время как соответствующая зависимость для растворов производных 4-карбоксихинолина имеет значительно более сложный экстремальный характер, связанный, вероятно, с протеканием в растворах процессов протонирования или депротонирования.

Исследована зависимость электрической проводимости водноацетонитрильных растворов этих соединений от состава раствора. Представлены графики зависимости экспериментально полученных значений удельной электрической проводимости водно–ацетонитрильных растворов производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина от концентрации ацетонитрила. Установлено наличие экстремума на соответствующих графиках, что, в соответствии с литературными данными, вероятно, является результатом протекания в водноацетонитрильных растворах процессов ассоциации, либо протонирования или депротонирования,

Определены экспериментально и рассчитаны теоретически значения молярной рефракции производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина. Проанализировано изменение молярной рефракции в зависимости от строения молекул производных тетрагидрохинолина. Установлено наличие отрицательных значений экзальтации молярной рефракции, то есть депрессий. При этом полученные данные находятся в соответствии с литературными, согласно которым многие гетероциклические сопряженные системы обнаруживают депрессию молекулярной рефракции – значительные отрицательные отклонения от аддитивности, обусловленные существованием внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Показано, что величина молярной рефракции для исследованных соединений коррелирует со значениями поляризуемости, рассчитанными для молекул аналитов, растворенных в воде или ацетонитриле, в то время как взаимосвязь между рефракцией и энергией сольватации оказывается не столь очевидной.