

Кондуктометрия и рефрактометрия водноацетонитрильных растворов производных 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазина

© Карасева Ирина Николаевна, Кох Ирина Андреевна,

Финкельштейн Елена Евгеньевна и Курбатова*⁺ Светлана Викторовна

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева.

ул. Акад. Павлова, 1. г. Самара, 443011. Россия. E-mail: curbatsv@gmail.com

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: электрическая проводимость, молярная рефракция, водноацетонитрильный раствор, азотистые гетероциклы, производные 1,2,4-триазина и 1,2,4-триазола.

Аннотация

Приведены результаты кондуктометрического и рефрактометрического исследования водноацетонитрильных растворов некоторых ароматических гетероциклов. Отмечено широкое применение смеси вода – ацетонитрил в химической практике в качестве растворителя и экстрагента, а также в качестве элюента в жидкостной хроматографии. Показано, что публикации последних лет свидетельствуют о том, что в обращеннофазовом варианте жидкостной хроматографии варьирование количественного соотношения ацетонитрила и воды в такой смеси позволяет не только добиваться хорошего разделения компонентов анализируемых смесей, но и изучать процессы, протекающие при растворении органических соединений разного строения в таком растворителе. С помощью методов ИК и ЯМР спектроскопии многими авторами показано существование гомо- и гетероассоциатов воды и ацетонитрила в их смесях, приводящее к различного рода отклонениям зависимости физико-химических характеристик растворов от их состава. Отмечено, что в связи с вероятностью протекания таких процессов в растворе возникает необходимость учета соответствующих изменений при хроматографировании органических соединений в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием смеси вода – ацетонитрил в качестве элюента. Ранее в работах авторов обнаружены немонотонность изменения рН и электрической проводимости водноацетонитрильных растворов некоторых азолов и производных хинолина, а также наличие экстремумов и точек перегиба на графиках зависимости этих характеристик от состава раствора, в связи с чем следующим этапом исследования явилось изучение водноацетонитрильных растворов производных 1,2,4-триазина и 1,2,4-триазола, содержащих три атома азота в гетероцикле и способных, таким образом, к взаимодействию с компонентами смеси вода – ацетонитрил. Целью работы явилось исследование особенностей водноацетонитрильных растворов этих соединений методами рефрактометрии и кондуктометрии.

Введение

Смеси вода – ацетонитрил разного количественного состава широко применяются в химической практике в качестве растворителей и экстрагентов, однако, наиболее существенным является использование этой смеси как элюента в жидкостной хроматографии. Публикации последних лет свидетельствуют о том, что в обращеннофазовом варианте жидкостной хроматографии варьирование количественного соотношения ацетонитрила и воды позволяет не только добиваться хорошего разделения компонентов анализируемых смесей, но и изучать процессы, протекающие при растворении органических соединений разного строения в таком растворителе [1, 2]. С помощью методов ИК и ЯМР спектроскопии многими авторами показано существование гомо- и гетероассоциатов воды и ацетонитрила в их смесях, приводящее к различного рода отклонениям зависимости физико-химических характеристик растворов от их состава [3]. Очевидно, что в связи с этим возникает необходимость учета соответствующих изменений при хроматографировании органических соединений в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии

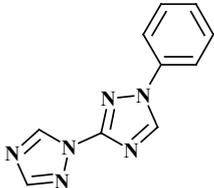
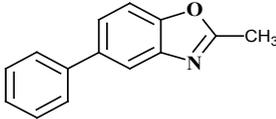
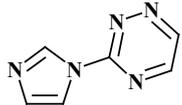
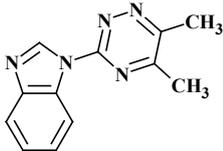
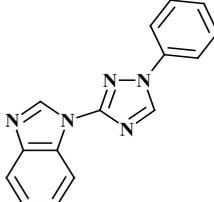
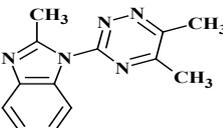
Полная исследовательская публикация Карасева И.Н., Кох И.А., Финкельштейн Е.Е. и Курбатова С.В. (ОФ ВЭЖХ) с использованием смеси вода – ацетонитрил в качестве элюента, поскольку изменение структуры растворителя может привести к изменению и сорбционных характеристик растворенных в нем аналитов. Ранее нами обнаружены немонотонность изменения рН и электрической проводимости водно-ацетонитрильных растворов некоторых азолов и производных хинолина, а также наличие экстремумов и точек перегиба на графиках зависимости этих характеристик от состава раствора [4-6]. Было высказано предположение о возможном влиянии ассоциативных процессов на характер равновесия в соответствующих хроматографических системах, однако, недостаточное количество данных не позволило сделать окончательных выводов. В настоящей работе с целью расширения перечня аналитов разного строения и оценки возможного влияния их строения на характер межмолекулярных взаимодействий в водноацетонитрильных растворах в качестве объектов исследования нами были выбраны производные 1,2,4-триазина и 1,2,4-триазола с тремя атомами азота в гетероцикле. Как известно, введение третьего атома азота в гетероцикл не нарушает ароматичности системы, приводя лишь к некоторому понижению энергии π -молекулярных орбиталей, при этом индуктивный эффект трех электроотрицательных атомов оказывается значительно более сильным, чем их мезомерный эффект.

Неослабевающий интерес исследователей к представителям данного ряда обусловлен, прежде всего, широким спектром их практического применения. Известно, в частности, что производные триазолов применяют в качестве оптических отбеливателей, ингибиторов коррозии, активных рострегуляторных препаратов и пр. На основе производных ряда триазинов получают полимеры, красители, ингибиторы коррозии и пр. Кроме того, нам представлялось интересным проследить изменение физико-химических характеристик при появлении в молекулах аналитов третьего атома азота, который, несомненно, должен оказать влияние на характер межмолекулярных взаимодействий в системе ацетонитрил – вода – гетероцикл. Целью данной работы, таким образом, явилось исследование особенностей водноацетонитрильных растворов производных 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазина методами рефрактометрии и кондуктометрии.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы азотсодержащие гетероциклы, формулы которых приведены в табл. 1.

Табл. 1. Формулы исследованных соединений

№	Название соединения	Формула	№	Название соединения	Формула
1	1-Фенил-3-(1,2,4-триазол-1-ил)-1,2,4-триазол		4	2-Метил-5-фенил-1,3-бензоксазол	
2	3-(1H-имидазол-1-ил)-1,2,4-триазин		5	1-(5,6-Диметил-1,2,4-триазин-3-ил)-1H-бензимидазол	
3	1-(1-Фенил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)-1H-бензимидазол		6	1-(5,6-Диметил-1,2,4-триазин-3-ил)-2-метил-1H-бензимидазол	

Измерения электрической проводимости осуществляли на кондуктометре типа ОК 102/1. Значения удельной и молярной электрической проводимости определяли в соответствии с [7]. Полученные данные приведены в табл. 2.

Значения молярной рефракции рассчитывали по известным формулам [8] с использованием экспериментально определенных значений показателя преломления и плотности растворов.

Плотность чистых жидкостей измеряли с помощью пикнометра объемом 10 см³, предварительно откалиброванного с использованием дистиллированной воды. Заполненные чистым растворителем пикнометры термостатировали при комнатной температуре в помещении с регулируемой температурой воздуха в течение двух часов, после чего взвешивали. Ошибка измерения плотности составляла ±0.05%. Растворы вода – ацетонитрил с различной концентрацией ацетонитрила и аналитов готовили путем смешивания соответствующих объемов воды и ацетонитрила и взвешивали на электронных весах с точностью ±0.0001 г. Состав смесей рассчитывали в соответствии с [8]. Показатель преломления для D линии натрия (n_D^{20}) определяли экспериментально с помощью рефрактометра *Аббе* (*Carl Zeiss*, Германия).

Температуру призмы рефрактометра контролировали с точностью ± 0.1 К. Предварительно рефрактометр был откалиброван путем измерения показателей преломления бидистиллированной воды и ацетонитрила при температуре 293.15 К. Точность измерения показателя преломления измерения составила ± 0.0001.

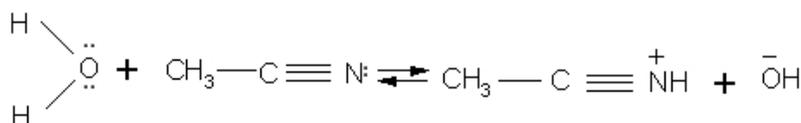
Значения молярной рефракции исследованных веществ были также рассчитаны с помощью программы *MarvinSketch*.

Табл. 2. Электрическая проводимость некоторых производных бензотриазола в смеси вода – ацетонитрил

С аналита, г/моль	$\kappa \cdot 10^6,$ $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\lambda,$ $\text{Ом}^{-1}\text{с моль}^2\text{см}^{-1}$	$\kappa \cdot 10^6,$ $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\lambda,$ $\text{Ом}^{-1}\text{с моль}^2\text{см}^{-1}$	$\kappa \cdot 10^6,$ $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\lambda,$ $\text{Ом}^{-1}\text{с моль}^2\text{см}^{-1}$
	АЦН – H ₂ O (7:3)		АЦН – H ₂ O (6:4)		АЦН – H ₂ O (1:1)	
0.005	2.42	0.48	1.88	0.37	8.3	1.66
0.001	6.36	6.36	1.51	1.51	5.76	5.76
0.0005	4.06	8.11	1.7	3.39	6.13	12.27
0.00025	3.09	12.35	1.94	7.75	5.93	23.73
0.005	2.8	0.56	4.84	0.968	8.3	1.66
0.001	5.99	5.99	4.6	4.6	7.13	7.13
0.0005	4.84	9.68	2.99	5.97	8.05	16.09
0.00025	4.06	16.23	2.5	10	7.5	30.01
0.005	2.54	0.509	3.63	0.72	9.08	1.82
0.001	2.72	2.72	1.96	1.96	6.29	6.29
0.0005	2.66	5.33	1.88	3.75	5.6	11.19
0.00025	-	-	1.82	7.26	9.33	37.32
0.005	2.54	0.508	1.45	0.29	6.22	1.244
0.001	2.48	2.48	1.27	1.27	4.69	4.69
0.0005	2.42	4.84	1.59	3.18	4.6	9.2
0.00025	2.66	10.66	1.82	7.26	4.73	18.90
0.005	1.76	0.35	1.91	0.382	5.81	1.16
0.001	6.72	6.72	1.63	1.63	4.98	4.98
0.0005	4.24	8.48	1.88	3.75	5.19	10.37
0.00025	3.09	12.35	1.76	7.02	5.55	22.19
0.005	2.56	0.512	-	-	21	4.37
0.001	5.75	5.75	-	-	7.05	7.05
0.0005	3.63	7.26	-	-	7.55	15.10
0.00025	2.72	10.89	-	-	4.48	17.91

Результаты и их обсуждение

Известно, что ацетонитрил по характеру влияния на относительную силу кислот и оснований является дифференцирующим растворителем благодаря его незначительным кислотно-основным свойствам и относительно большой величине диэлектрической проницаемости [9]. Из литературы известно, что для водно-ацетонитрильных растворов характерно равновесие, описываемое уравнением, на которое мы уже неоднократно ссылались в своих публикациях [9]:



Подтверждением существования таких равновесий является изменение электрической проводимости водноацетонитрильного раствора с изменением концентрации ацетонитрила, график которой приведен на рис. 1.

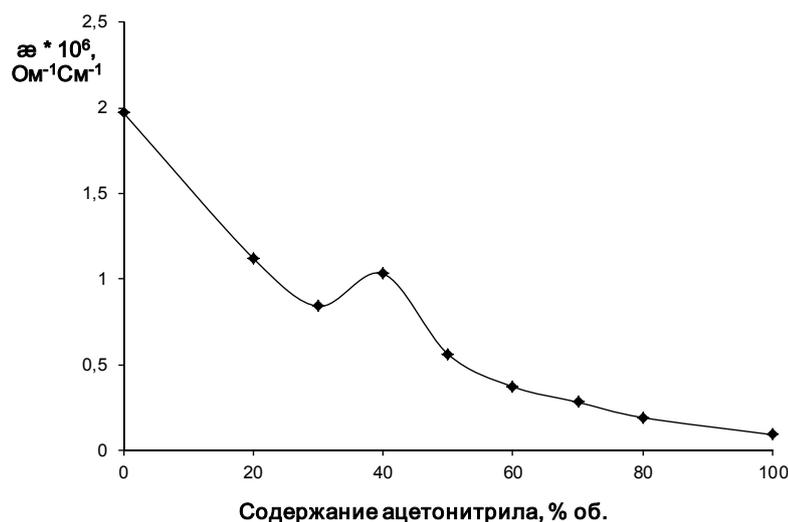


Рис. 1. Зависимость удельной электрической проводимости водно-ацетонитрильных растворов от концентрации ацетонитрила [10]

Очевидно, что сосуществование молекулярной и ионизированной форм компонентов водно-ацетонитрильного раствора будет способствовать смещению равновесия при растворении в такой смеси веществ, способных к межмолекулярным взаимодействиям с водой или ацетонитрилом. Ранее нами были опубликованы данные о характере зависимости электрической проводимости водноацетонитрильных растворов азотистых гетероциклов различного строения от состава раствора и концентрации растворяемых веществ [4–6]. При этом оказалось, что в целом проводимость растворов этих веществ оказывается существенно выше проводимости смеси вода – ацетонитрил, что указывает на наличие в растворе ионизированных частиц, при этом вид соответствующей зависимости определяется, главным образом, строением растворяемого анализата (рис. 2). Из сопоставления приведенных на рис. 2 графиков следует, что удельная электрическая проводимость водноацетонитрильных растворов изменяется с возрастанием концентрации гетероциклов либо практически линейно, либо имеет экстремальный характер. Графики зависимости электрической проводимости от концентрации производных 1,2,4-триазина и 1,2,4-триазола оказываются близкими по характеру аналогичным зависимостям с наличием экстремума для производных бензотриазола. Для соединений оксазола и карбоксихинолина эта зависимость имеет практически линейный характер, хотя, вполне вероятным может быть наличие экстремума при более высоких концентрациях анализатов в растворе. Однако, незначительная растворимость этих соединений в смеси вода – ацетонитрил не позволила нам оценить характер зависимости при более высоких концентрациях гетероциклов в растворе.

В соответствии с известными из литературы закономерностями при концентрации анализата, близкой к нулю ($C \rightarrow 0$), электрическая проводимость должна стремиться к некоторому предельному значению – проводимости при бесконечном разведении, численно равной электрической проводимости чистого растворителя [7].

При этом увеличение концентрации растворенного вещества должно вначале приводить к возрастанию молярной электрической проводимости в связи с ростом числа ионизированных частиц в растворе, достигать максимума, а затем уменьшаться в связи с возможным усилением процессов гомо- и гетероассоциации в растворе анализатов.

Однако, как следует из полученных нами данных, указанный вид зависимости реализуется не всегда. Из литературы известно, что способность производных ароматических гетероциклов с двумя и более гидрофильными гетероатомами – азота, кислорода или серы – к сравнительно сильным межмолекулярным взаимодействиям как друг с другом, так и с

молекулами растворителя, может привести к существенной реорганизации структуры раствора [1]. Эта перестройка может быть обусловлена, в частности, образованием водородных связей между гетероциклами и компонентами водно-органического растворителя, приводящими к их гомо- или гетероассоциации, то есть к усилению ассоциативных процессов, уменьшающих содержание ионизированных частиц и, таким образом, снижающих электрическую проводимость раствора. Полученные нами данные согласуются с известными из литературы, в соответствии с которыми увеличение концентрации аналита, содержащего гетероатомы, так же, как и увеличение доли органического компонента в растворе (в частности, ацетонитрила), приводит к усилению процессов димеризации [12].

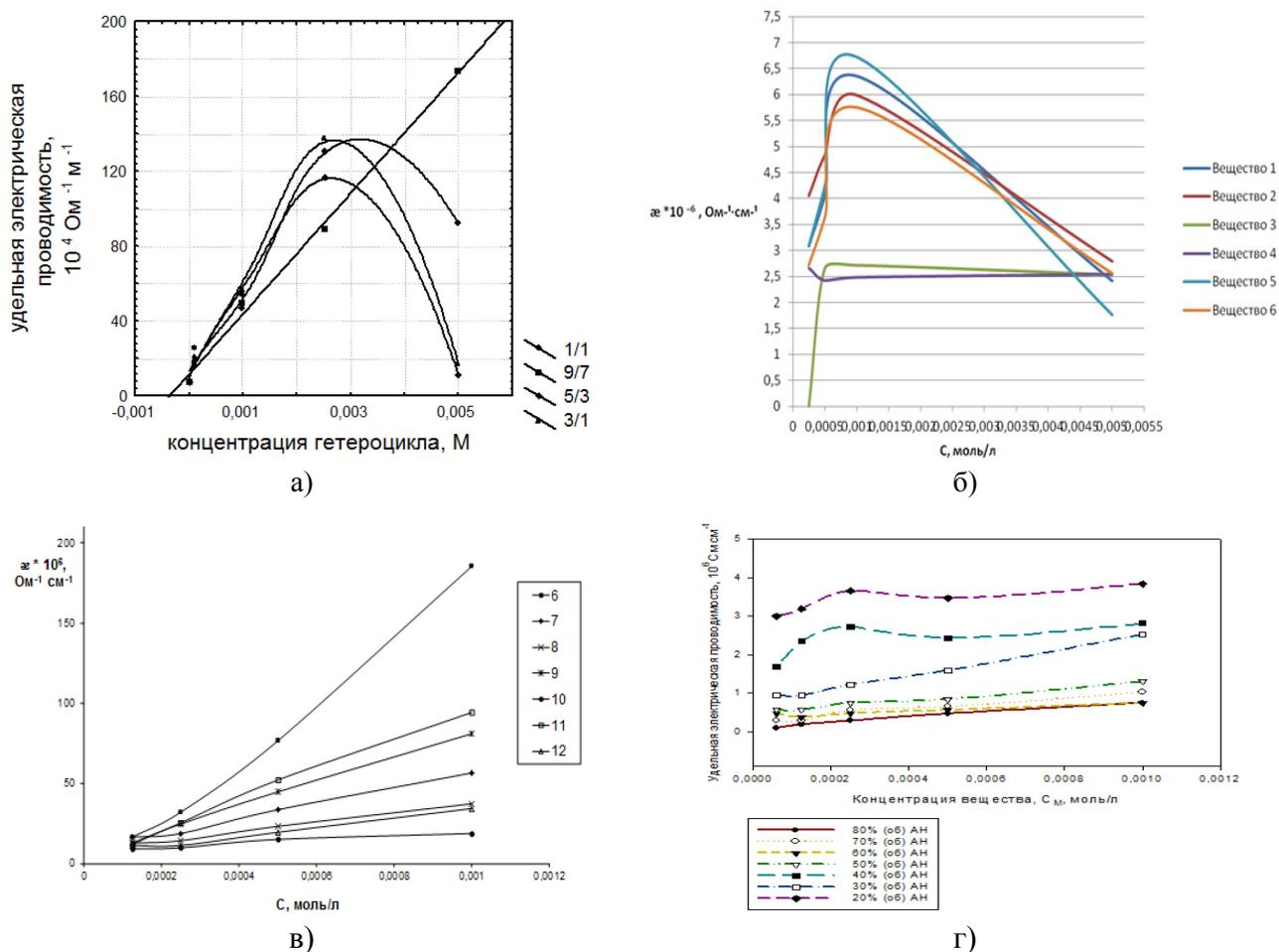


Рис. 2. Зависимость удельной электрической проводимости водноацетонитрильных растворов некоторых гетероциклов от концентрации вещества: (а) производные бензотриазола [4]; б) производные триазина, в) производные карбоксихинолина [10]; г) производные оксадиазола [11]

В соответствии со строением молекул аналита различными оказываются и зависимости молярной электрической проводимости от концентрации растворенного вещества и от концентрации ацетонитрила в растворе, графики которых в качестве примера приведены на рис. 3, 4.

При этом типичным закономерностям изменения электрической проводимости с изменением концентрации (разведения) раствора соответствуют зависимости для оксадиазолов (рис 2б) и триазинов (рис. 5).

По величине молекулярной рефракции, как известно, можно судить о распределении электронной плотности, характере внутримолекулярных взаимодействий, конфигурации и конформации молекул и, таким образом, в целом о химическом строении соединений. Рассчитывают данный параметр основываясь на аддитивности рефракции, связанной с предположением о независимости смещения электронной плотности некоторого центра от ближайшего окружения атомных группировок в молекуле.

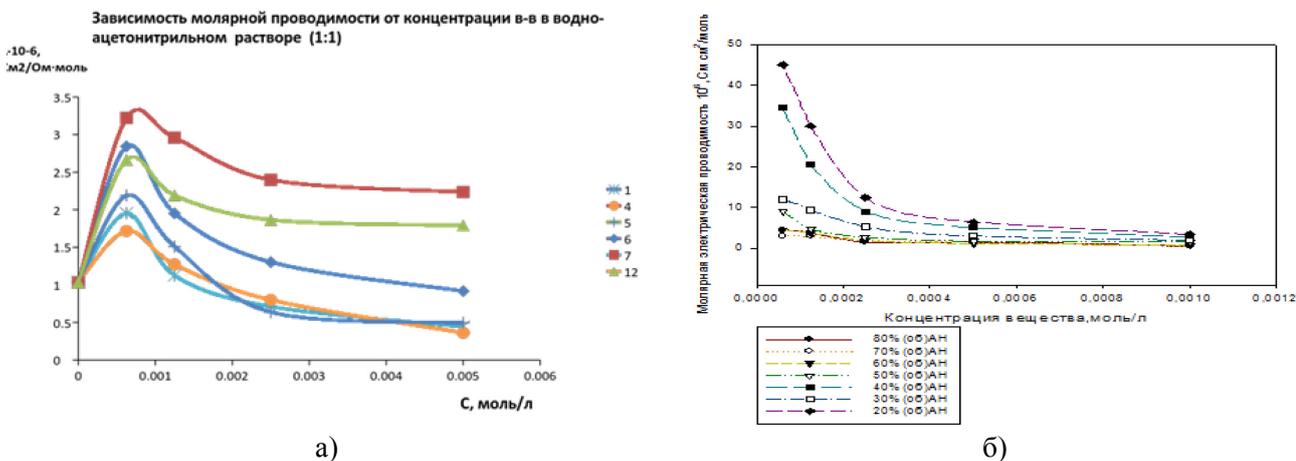


Рис. 3. Зависимость молярной электрической проводимости водноацетонитрильных растворов некоторых гетероциклов от концентрации вещества: а) производные бензотриазола [4]; б) производные оксадиазола [11]

Строгая аддитивность молекулярного свойства, таким образом, предполагает неизменность параметров каждого структурного фрагмента при переходе от одной содержащей его молекулы к другой [9]. Наличие внутри- и межмолекулярные взаимодействия неизбежно должно изменять свойства атомов и связей и, следовательно, их вкладов в величину рефракции.

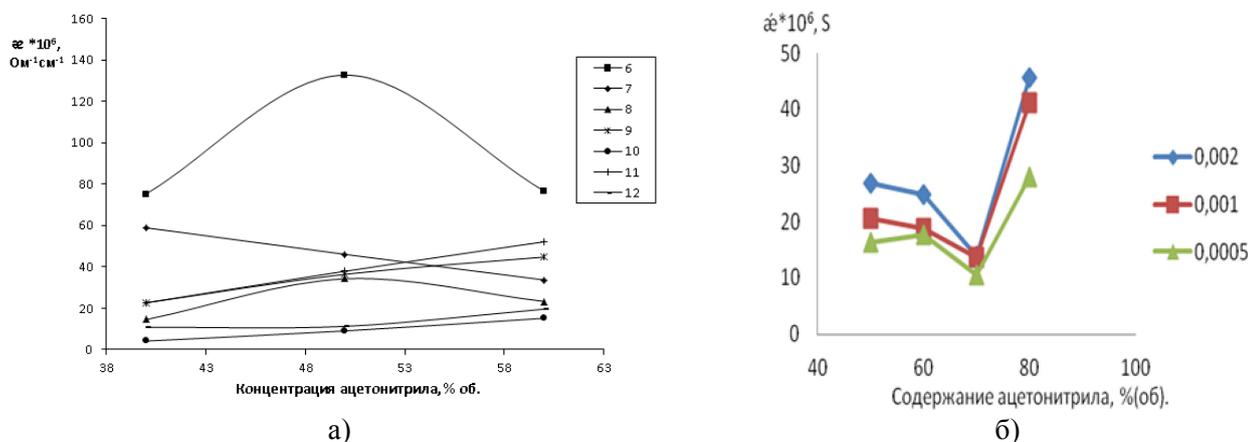


Рис. 4. Зависимость молярной электрической проводимости водноацетонитрильных растворов некоторых гетероциклов от концентрации ацетонитрила: а) производные бензотриазола [4]; б) производные тетрагидрохинолина [6]

Таким образом, на основании различий в рассчитанных и экспериментальных значениях молярной рефракции, как правило, можно делать выводы о наличии или отсутствии таких взаимодействий в соединениях различной природы. При этом положительные отклонения экспериментальных значений от рассчитанных по аддитивной схеме называют экзальтацией молярной рефракции, а отрицательные отклонения – депрессией. Отсутствие или снижение экзальтаций у некоторых соединений с сопряженными системами могут быть связаны со стерическими факторами или с нарушением сопряжения вследствие вывода конъюгированных групп из копланарности.

Исследование рефракции водноацетонитрильных растворов производных триазола и триазина мы осуществляли на основании предположения о ее аддитивности с учетом доли участия компонентов в соответствующей многокомпонентной системе при отсутствии межмолекулярного взаимодействия. Как следует из приведенных в табл. 3 данных, экспериментально определенные значения молярной рефракции растворов исследованных веществ лежат в диапазоне $70-120 \text{ см}^3/\text{моль}$, неоднозначно изменяясь с изменением концентрации веществ в растворе и содержанием ацетонитрила. Некоторый минимум значений MR характерен

КОНДУКТОМЕТРИЯ И РЕФРАКТОМЕТРИЯ ВОДНОАЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ... 19-27
 практически для всех соединений при соотношении ацетонитрил – вода 60:40. В то же время
 исследованная нами ранее зависимость молярной рефракции водно-ацетонитрильного рас-
 твора от концентрации производных бензотриазола оказалась линейной во всем интервале
 составов смешанного растворителя [5].

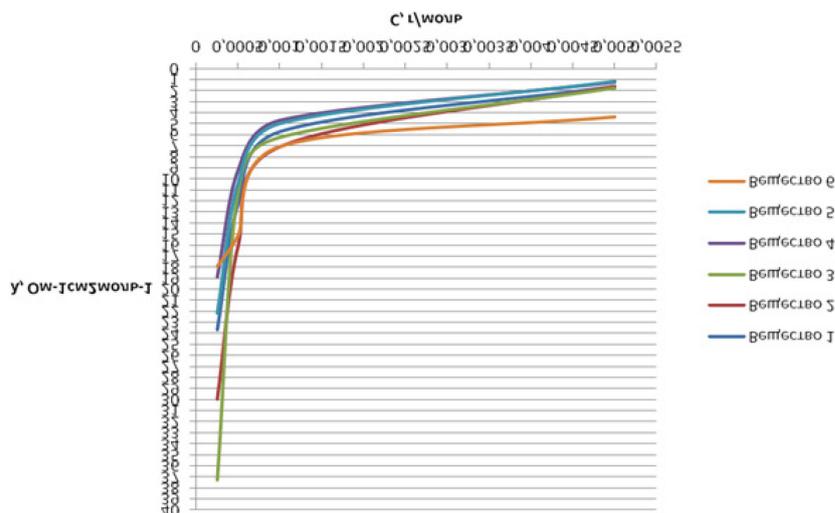


Рис. 5. Зависимость молярной электрической проводимости водноацетонитрильных растворов производных 1,2,4-триазина и 1,2,4-триазола

Табл. 3. Значения показателя преломления и молярной рефракции водноацетонитрильных растворов исследованных соединений

С вещества, г/моль	n_D^{20}	MR	n_D^{20}	MR	n_D^{20}	MR	MR рассчит.
-	АЦН - H ₂ O (7:3)		АЦН - H ₂ O (6:4)		АЦН - H ₂ O (1:1)		
0.005	1.6845	100.76	1.6835	95.10	1.6875	110.30	
0.001	1.6825	96.51	1.6875	94.05	1.6805	101.20	
0.0005	1.6885	102.08	1.6895	100.49	1.6845	110.90	61.08
0.00025	1.6924	93.13	1.6905	100.60	1.6846	102.40	
0.005	1.6755	69.73	1.6716	66.08	1.6765	73.50	
0.001	1.6785	69.97	1.6945	66.24	1.6835	75.40	
0.0005	1.6805	73.21	1.6965	69.66	1.6855	70.50	50.48
0.00025	1.6934	69.99	1.6985	68.14	1.6875	70.10	
0.005	1.6795	124.40	1.6815	123.64	1.6845	-	
0.001	1.6865	128.63	1.6935	119.36	1.6865	134.40	
0.0005	1.6905	125.96	1.6955	121.55	1.6875	133.30	87.44
0.00025	1.6954	124.55	1.6975	119.90	1.6896	126.80	
0.005	1.6775	97.74	1.6895	98.28	1.6875	106.77	
0.001	1.6845	101.03	1.6915	98.50	1.6895	95.96	
0.0005	1.6855	96.25	1.6925	100.30	1.6905	98.43	62.30
0.00025	1.6935	98.72	1.6945	100.50	1.6936	97.92	
0.005	1.6705	98.66	1.6865	100.50	1.6865	115.90	
0.001	1.6815	107.49	1.6925	103.60	1.6875	106.40	
0.0005	1.6875	100.61	1.6955	105.65	1.6885	111.20	75.62
0.00025	1.6884	109.24	1.6975	107.63	1.6905	108.64	
0.005	1.6655	119.07	-	-	1.6666	133.50	
0.001	1.6805	110.34	-	-	1.6845	126.20	
0.0005	1.6845	120.66	-	-	1.6795	111.20	80.06
0.00025	1.6904	115.34	-	-	1.6855	113.70	

Сопоставление экспериментально полученных в данной работе и расчетных значений молярной рефракции свидетельствуют о наличии ее экзальтации для производных триазина и триазола, величина которой в исследованном ряду соединений изменяется в пределах примерно 20-40 см³/моль. В то же время для производных бензотриазола экспериментально определенные значения MR практически совпали с расчетными данными, а для производных тетрагидрохинолина была установлена депрессия молярной рефракции [5, 6].

Полная исследовательская публикация Карасева И.Н., Кох И.А., Финкельштейн Е.Е. и Курбатова С.В.

Таким образом, сопоставление значений электрической проводимости и молярной рефракции водноацетонитрильных растворов азотистых гетероциклов различного строения свидетельствует о неоднозначности протекающих в этих растворах процессов и их существенной зависимости в первую очередь от строения молекул гетероциклов. Вероятно, для окончательных выводов о возможной природе наблюдаемых в указанных растворах процессов необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований и квантово-химических расчетов, сопоставление результатов которых позволит ответить на многие возникшие вопросы.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту №4.5883.2017/8.9.

Выводы

1. Исследована электрическая проводимость водноацетонитрильных растворов некоторых производных 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазина. Проведено сопоставление данных, полученных в настоящей работе, с результатами кондуктометрических исследований аналогичных растворов производных бензотриазола, оксазола и хинолина, проведенных нами ранее. Установлены различия в характере зависимости величины удельной и молярной электрической проводимости гетероциклов различного строения от состава раствора и концентрации аналита. Высказано предположение о возможном влиянии ассоциативных процессов в водноацетонитрильных растворах соответствующих производных на характер такой зависимости.
2. Экспериментально получены и рассчитаны с помощью программы Marvin Sketch значения молярной рефракции водноацетонитрильных растворов производных 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазина. Установлено нелинейное изменение величины молярной рефракции от состава раствора.
3. Проведено сопоставление характера зависимости молярной рефракции растворов производных 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазина и азотистых гетероциклов иного строения. Сделан вывод о наличии экзальтации молярной рефракции для растворов триазинов и триазолов, соответствии экспериментально определенных значений MR с расчетными данными для производных бензотриазола и наличие депрессия молярной рефракции для производных тетрагидрохинолина.

Литература

- [1] Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. *Л.: Химия. 1990.* 240с.
- [2] Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. *Рига: Зинатне. 1988.* 390с.
- [3] Монахова Ю.Б., Муштакова С.П., Колесникова С.С., Грибов Л.А. *Журн. аналит. химии. 2011.* Т.66. №1. С.56-62.
- [4] Харитоновна О.В., Парамоновна А.С., Курбатова С.В. Кислотно-основные равновесия в водноацетонитрильных растворах азотсодержащих гетероциклов. *Бутлеровские сообщения. 2009.* Т.16. №4. С.31-35. ROI: jbc-01/09-16-4-31
- [5] Джабиева С.А., Колосова Е.А., Карасева И.Н., Карасев М.О., Курбатова С.В. Особенности водноацетонитрильных растворов некоторых ароматических гетероциклов. *Бутлеровские сообщения. 2016.* Т.46. №5. С.54-60. ROI: jbc-01/16-46-5-54; Dzhabieva Sara Ali kyzy, E.A. Kolosova, I.N. Karaseva, M.O. Karasev, and S.V. Kurbatova. Water acetonitrile solutions features of certain aromatic heterocycles. *Butlerov Communications. 2016.* Vol.46. No.5. P.54-60. ROI: jbc-02/16-46-5-54
- [6] Некрасова Н.А., Савченкова А.С., Шумская Н.Ю., Курбатова С.В., Земцова М.Н. Особенности водноацетонитрильных растворов производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина. *Бутлеровские сообщения. 2017.* Т.49. №1. С.76-83. ROI: jbc-01/17-49-1-76; N.A. Nekrasova, A.S. Savchenkova, N.Yu. Shumskaya, S.V. Kurbatova, and M.N. Zemtsova. Water-acetonitrile solutions features of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline derivatives. *Butlerov Communications. 2017.* Vol.49. No.1. P.76-83. ROI: jbc-02/17-49-1-76
- [7] Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. *Москва: Химия. 1976.* 488с.

- [8] Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. Москва: Высшая школа. 1976. 306с.
- [9] Панкратов А.Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Издательство Саратовского университета. 2006. 196с.
- [10] Парамонова А.С., Курбатова С.В., Колосова Е.А., Земцова М.Н. Потенциометрия и кондуктометрия водно-ацетонитрильных растворов производных хинолина. *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т.26. №12. С.65-71. ROI: jbc-01/11-26-12-65; A.S. Paramonova, S.V. Kurbatova, E.A. Kolosova, and M.N. Zemtsova. Potentiometry and conductometry of aqueous acetonitrile solutions of quinoline derivatives. *Butlerov Communications*. 2011. Vol.26. No.12. P.65-71. ROI: jbc-02/11-26-12-65
- [11] Васильева Е.Л., Курбатова С.В., Колосова Е.А., Емельянова Н.С. Потенциометрия и кондуктометрия водно-ацетонитрильных растворов оксадиазолов. *Бутлеровские сообщения*. 2010. Т.20. №6. С.11-18. ROI: jbc-01/10-20-6-11; E.L. Vasil'eva, S.V. Kurbatova, E.A. Kolosova and N.S. Emel'yanova. Water-acetonitrile solutionspotentiometry and conductivity of oxadiazoles. *Butlerov Communications*. 2010. Vol.20. No.6. P.11-18. ROI: jbc-02/10-20-6-11
- [12] Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир. 2004. 728с.
- [13] Иоффе Б.Ф. Рефрактометрические методы в химии. Ленинград: Химия. 1974. 400с.

In the English version of this article, the Reference Object Identifier – ROI: jbc-02/17-52-12-19

Conductometric and refractometric studies of water-acetonitrile solutions of 1,2,4-triazine and 1,2,4-triazole derivatives

© Irina N. Karaseva, Irina A. Koh, Elena E. Finkelsten, and Svetlana V. Kurbatova*⁺

Department of Physical Chemistry and Chromatography. Samara National Research University. Acad. Pavlova St., 1. Samara, 443011. Russia. Fax: +7 (846) 334-54-17. E-mail: curbatsv@gmail.com

*Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: electric conductivity, molar refraction, water-acetonitrile solution, nitrogen heterocycles, 1,2,4-triazine and 1,2,4-triazole derivatives.

Abstract

The results of conductometric and refractometric studies of water-acetonitrile solutions of some aromatic heterocycles are presented. A wide application of the water-acetonitrile mixture in chemical practice as a solvent and extractant was noted, as well as an eluent in liquid chromatography. It is shown that recent publications indicate that in the reversed-phase version of liquid chromatography, the variation of the quantitative ratio of acetonitrile to water in such a mixture allows not only to achieve a good separation of the components of the mixtures being analyzed, but also to study the processes occurring when dissolving organic compounds of different structures in such solvent. Using the IR and NMR spectroscopy methods, many authors have shown the existence of homo- and heteroassociates of water and acetonitrile in their mixtures, leading to various kinds of deviations in the dependence of the physico-chemical characteristics of solutions on their composition. It is noted that in connection with the probability of such processes occurring in solution, it becomes necessary to take into account the corresponding changes in the chromatography of organic compounds under reversed-phase high-performance liquid chromatography using a water-acetonitrile mixture as the eluent. Earlier in the works of the authors, a nonmonotonic change in the pH and electrical conductivity of water-acetonitrile solutions of certain azoles and quinoline derivatives was detected, as well as the presence of extremums and inflection points on the graphs of the dependence of these characteristics on the composition of the solution, and the next stage of the study was the investigation of aqueous acetonitrile solutions of the derivatives 1,2,4-triazine and 1,2,4-triazole containing three nitrogen atoms in the heterocycle and thus capable of interacting with the components of the water-acetonitrile mixture. The aim of the work was to study the features of water-acetonitrile solutions of these compounds by refractometry and conductometry.