

УДК 547.565.5+541.134.5

А.П. Авдеєнко ^а, К.С. Бурмістров ^б, Ю.П. Холмовой ^а, Г.Л. Юсіна ^а, С.О. Коновалова ^а**ВИЗНАЧЕННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ ДЕЯКИХ СПОЛУК РЯДУ ХІНОНІМІНІВ МЕТОДОМ ПРЯМОЇ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ**^а Донбаська державна машинобудівна академія, м. Краматорськ, Україна^б Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро, Україна

Окисно-відновний потенціал є функцією електронної будови хіноїдних систем і може слугувати характеристикою їх реакційної здатності, тому його визначення є актуальним завданням, але досить складним. В даній роботі розроблено простий метод прямого потенціометричного визначення окисно-відновних потенціалів N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів. Вимірювання потенціалів виконували в льодяній етановій кислоті для суміші N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів та їх відновлених форм – 4-арилсульфоніламінофенолів. Отримані значення окисно-відновних потенціалів добре узгоджуються з даними, що отримані раніше методом потенціометричного титрування 4-арилсульфоніламінофенолів тетраацетатом свинцю в 0,5 М розчині ацетату натрію в льодяній етановій кислоті.

Ключові слова: N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни, окисно-відновний потенціал, пряма потенціометрія, електронна будова, хінонімін.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-129-2-30-35

Вступ

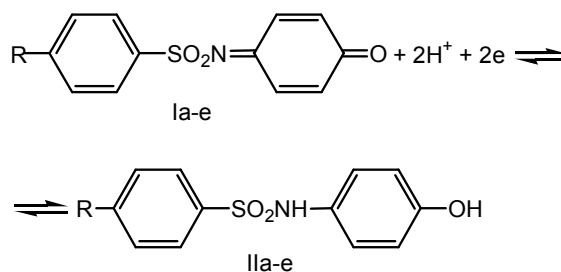
Окисно-відновний потенціал (ОВП) є функцією електронної будови хіноїдних систем [1–3] і може слугувати характеристикою їх реакційної здатності. ОВП N-заміщених 1,4-бензохінонімінів значною мірою впливає на перебіг їх реакції з хлороводнем, бромоводнем, тіоціанат-іоном та іншими нуклеофілами [3,4].

Раніше ОВП хіноїдних систем і, зокрема деяких N-заміщених 1,4-бензохінонімінів, були виміряні методом потенціометричного титрування [5,6], але для деяких хінонімінів, що мають високе значення ОВП, це неможливо [7]. В роботі [2] використовувався метод тонкошарової циклічної вольтамперометрії, який дозволяє не тільки виміряти ОВП N-заміщених 1,4-бензохінонімінів, а і визначити схеми процесів, що перебігають в системі. Але він потребує складного обладнання і ретельної підготовки реагентів.

Найбільш простим методом визначення ОВП є пряма потенціометрія [7,8]. Метою даної роботи є розробка методики визначення ОВП N-арилсульфоніл-1,4-хінонмоноімінів з різними замісниками в пара-положенні арильного фрагменту методом прямої потенціометрії.

N-Арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни

(Ia–e) утворюють редокс-пару з 4-арилсульфоніламінофенолами (IIa–e). При цьому процес окиснення–відновлення перебігає за схемою:



R=CH₃O (a), CH₃ (b), H (c), Cl (d), NO₂ (e)

Схема

Для вимірювання ОВП було обрано буферований розчин льодяної етанової кислоти, тому що в льодяній етановій кислоті розчиняються обидві форми редокс-пар, і N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни є стійкими в слабко кислому середовищі. Крім того, багато реакцій N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів здійснюють в середовищі етанової кислоти. Тому вимірювання ОВП хінонімінів (Ia–e) виконували в льодяній етановій кислоті на фоні 0,5 М

безводного ацетату натрію. Крім того, виконання експерименту в умовах, подібних до умов потенціометричного титрування роботи [6], з одного боку дозволить порівняти отримані результати з літературними даними, а з іншого – доповнити їх.

Методика експерименту

N-Арилсульфоніл-1,4-хінонмоноіміни (Ia–e) і 4-арилсульфоніламінофеноли (IIa–e) синтезували і очищували за відомими методиками [9].

Ацетат натрію і льодяна етанова кислота кваліфікації не нижче «х.ч.» були додатково зневоднені.

Вимірювання ОВП редокс-пари хінонімін (Ia–e) – амінофенол (IIa–e) проводили в льодяній етановій кислоті на фоні 0,5 М безводного ацетату натрію при співвідношенні концентрацій хінонімін – амінофенол, 1:1. Розчин отримували додаванням 5 мл розчину хіноніміну (Ia–e) з концентрацією 0,02 моль/л до 5 мл розчину амінофенолу (IIa–e) з концентрацією 0,02 моль/л.

З метою нівелювання похибки, що може виникнути при приготуванні розчинів малої концентрації, було виконано серії вимірювань ОВП редокс-пари хінонімін (Ia–e) – амінофенол (IIa–e) з різним співвідношенням концентрацій.

У першій серії до 5 мл розчину хіноніміну (Ia–e) з концентрацією 0,02 моль/л додавали по 1 мл 0,02 М розчину амінофенолу (IIa–e). В другій серії до 5 мл розчину амінофенолу (IIa–e) з концентрацією 0,02 моль/л додавали по 1 мл 0,02 М розчину хіноніміну (Ia–e). В кожній серії виконували по 10 вимірювань. ОВП вимірювали через 2–3 хв після додавання чергової порції, коли потенціал вже не змінювався.

Вимірювання ОВП виконували за допомогою рН-метра AD 1000 (ADWA Romania). Як індикаторний електрод використовувався платиновий електрод ЕПВ-1 у стаканчику об'ємом 50 мл зі скловуглецю марки С-2000 виробництва Новочеркаського вуглецевого заводу (в обох випадках отримано однакові результати). Як електрод порівняння використовувався проточний насичений хлоросрібний електрод ЭВЛ-1МЗ. Щоб уникнути потрапляння водного розчину КСl в систему, що досліджувалась, електрод порівняння поміщали в електролітичний ключ, заповнений 0,5 М розчином ацетату натрію в льодяній етановій кислоті (рис. 1). Вимірювання виконувались при температурі 25°C.

Математичну обробку результатів вимірю-

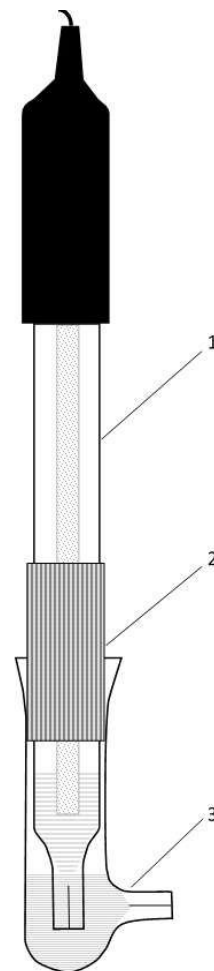


Рис. 1. Електрод порівняння з електролітичним ключем: 1 – насичений хлоросрібний електрод порівняння ЭВЛ-1МЗ; 2 – гумове ущільнення; 3 – електролітичний ключ з 0,5 М розчином ацетату натрію в льодяній етановій кислоті

вань виконували за допомогою програми Excel пакета Microsoft Office.

Результати та обговорення

Результати вимірювань ОВП, проведених для редокс-пар (Ia–e/IIa–e) при різних співвідношеннях концентрацій окисної форми (I) і відновної форми (II), наведені в табл. 1. Значення потенціалів E надані відносно стандартного водневого електрода.

Значення потенціалів, виміряні окремо при співвідношенні концентрацій окисненої і відновленої форм 1:1, для хінонімін (Ia–e) дорівнюють 735,8 мВ (Ia), 738,3 мВ (Ib), 740,6 мВ (Ic), 748,1 мВ (Id), 749,3 мВ (Ie), що відповідає даним табл. 1 і знаходиться у межах похибки експерименту.

Найбільш прийнятним шляхом визначення величини ОВП редокс-пари (Ia–e/IIa–e) є

Таблиця 1

Значення одиничних потенціалів E' редокс-пар (Ia–e/IIa–e) при різних співвідношеннях концентрацій окисненої форми (I) і відновленої форми (II)

	Концентрації компонентів системи		E', мВ				
	C(I), моль/л	C(II), моль/л	Ia	Ib	Ic	Id	Ie
Серія 1	0,0033	0,0167	717,5	717,2	718,6	727,1	728,4
	0,0057	0,0143	724,9	725,8	728,8	736,0	735,3
	0,0075	0,0125	730,1	731,8	733,9	741,5	743,0
	0,0089	0,0111	733,3	734,9	737,7	745,5	746,8
	0,0100	0,0100	736,2	737,7	740,4	748,3	749,7
	0,0109	0,0091	737,8	740,0	743,3	750,7	752,1
	0,0117	0,0083	738,9	741,7	745,3	752,7	753,9
	0,0123	0,0077	740,2	742,5	747,1	754,4	755,7
	0,0129	0,0071	741,0	743,9	748,5	755,6	757,6
	0,0133	0,0067	742,3	744,9	749,8	756,8	758,6
Серія 2	0,0167	0,0033	750,0	757,6	759,3	767,3	767,6
	0,0143	0,0057	744,3	749,1	752,2	759,1	759,5
	0,0125	0,0075	740,6	744,0	747,6	754,0	755,2
	0,0111	0,0089	737,9	740,6	743,9	750,4	751,9
	0,0100	0,0100	736,3	737,6	741,9	747,5	748,4
	0,0091	0,0109	734,3	735,2	739,5	745,1	746,8
	0,0083	0,0117	732,6	733,3	737,6	742,9	744,6
	0,0077	0,0123	731,3	731,3	735,7	741,4	742,5
	0,0071	0,0129	729,4	729,8	734,4	740,0	741,0
	0,0067	0,0133	727,9	728,4	733,3	738,4	739,7

побудова залежності потенціалу редокс-пари від логарифму співвідношення концентрацій $\lg[C(I)/C(II)]$ з подальшою лінійною апроксимацією. В результаті отримано рівняння залежності потенціалу системи (Ia–e/IIa–e) від логарифму відношення концентрацій окисненої і відновленої форм:

$$E' (Ia) = 735,2 + 23,384 \lg[C(Ia)/C(IIa)], \text{ мВ}; \quad (1)$$

$$E' (Ib) = 737,8 + 28,600 \lg[C(Ib)/C(IIb)], \text{ мВ}; \quad (2)$$

$$E' (Ic) = 740,9 + 28,863 \lg[C(Ic)/C(IIc)], \text{ мВ}; \quad (3)$$

$$E' (Id) = 747,8 + 29,330 \lg[C(Id)/C(IIId)], \text{ мВ}; \quad (4)$$

$$E' (Ie) = 749,0 + 29,353 \lg[C(Ie)/C(IIe)], \text{ мВ}. \quad (5)$$

На рис. 2 наведено залежність потенціалу редокс пари (Ic/IIc) від логарифму відношення концентрацій $\lg[C(Ic)/C(IIc)]$.

Вільні члени цих рівнянь дорівнюють стандартним потенціалам відповідних редокс-пар, а коефіцієнти при $\lg[C(I)/C(II)]$ відповідають нахилу електродної функції θ . В результаті статистичної обробки результатів вимірювань отримано значення ОВП хінонімінів (Ia–e), які наведені в

табл. 2.

Аналіз отриманих даних показує, що для всіх редокс-пар коефіцієнти апроксимації R^2 близькі до 1, а значення ОВП і потенціалів одиничних вимірювань визначені із задовільною точністю. Нахил електродної функції майже у всіх випадках близький до теоретичного 29,57. Слід зазначити, що для редокс-пар (Ib/IIb), (Ic/IIc) і (Id/IIId) спостерігається залежність потенціалу від акцепторності замісника у пара-положенні арильного фрагменту, аналогічна літературним даним.

Рівняння (1)–(5) можна отримати ще одним способом, який крім того, дозволяє виявити наявність в системі небажаних побічних процесів. На рис. 3 наведено графіки залежності потенціалу редокс-пар (Ia/IIa) та (Ie/IIe) від співвідношення концентрацій $C(I)/C(II)$: у серії 1 вимірювання потенціалів здійснювалось при додаванні по 1 мл 0,02 М розчину амінофенолу (IIa–e) до 5 мл розчину хіноніміну (Ia–e) з концентрацією 0,02 моль/л; у серії 2 – до 5 мл розчину амінофенолу (IIa–e) з концентрацією 0,02 моль/л додавали по 1 мл 0,02 М розчину хіноніміну (Ia–e). Для хінонімінів (Ia–d) графіки залежності потенціалу від співвідношення концентрацій повністю збігаються (рис. 3). У випадку

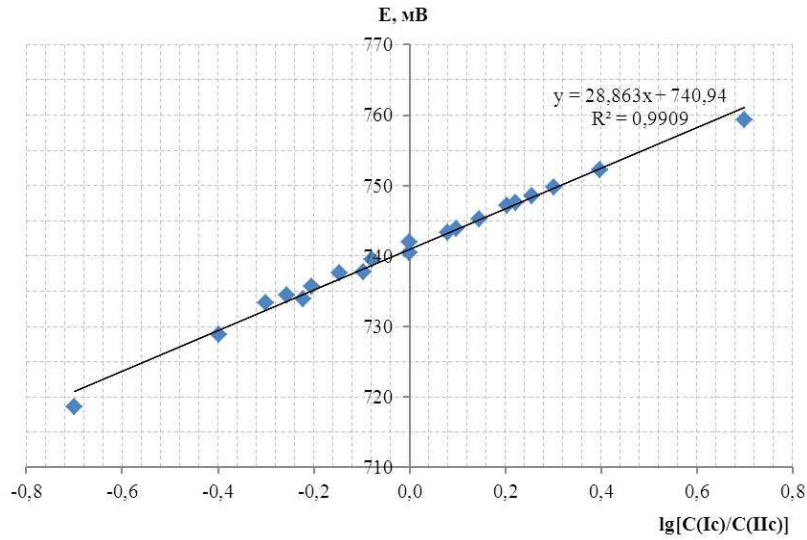


Рис. 2. Залежність потенціалу редокс-пари (Ic/IIc) від логарифму відношення концентрацій $\lg[C(Ic)/C(IIc)]$

Таблиця 2

ОВП редокс-пар (Ia/IIa-Ie/IIe) та їх статистичні характеристики [t(P=0,95; f=18)=2,1]

Редокс-пара	$E \pm \Delta E$, мВ	$\theta \pm \Delta\theta$, мВ/дек	$\pm \Delta E'$, мВ	R^2	E, мВ (літературні дані)
Ia/IIa	$735,2 \pm 1,6$	$23,38 \pm 1,2$	$\pm 0,4$	0,9897	
Ib/IIb	$737,8 \pm 1,0$	$28,60 \pm 0,7$	$\pm 0,2$	0,9973	747 [6]
Ic/IIc	$740,9 \pm 1,9$	$28,86 \pm 1,4$	$\pm 0,4$	0,9909	753 [6]
Id/IIId	$747,8 \pm 1,0$	$29,33 \pm 0,7$	$\pm 0,2$	0,9973	758 [6]
Ie/IIe	$749,0 \pm 1,9$	$29,35 \pm 1,4$	$\pm 0,4$	0,9909	

Примітка: t – коефіцієнт Стьюдента; P – статистична надійність; f – число ступенів свободи; E – ОВП редокс-пари; E' – потенціал одиничного вимірювання (табл. 1); θ – нахил електродної функції; $\pm \Delta\theta$, $\pm \Delta E$ і $\pm \Delta E'$ – довірчі інтервали коефіцієнта θ , окисно-відновного потенціалу E та одиничного потенціалу E', відповідно; R^2 – коефіцієнт апроксимації.

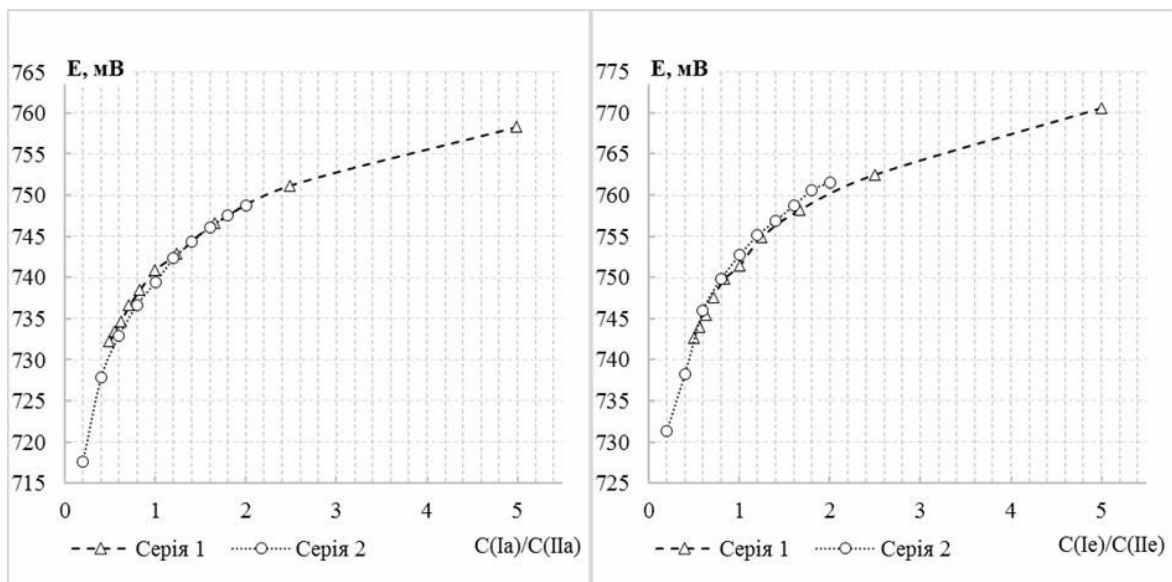


Рис. 3. Залежність потенціалу редокс-пар (Ia/IIa) та (Ie/IIe) від співвідношення концентрацій C(I)/C(II)

хіноніміну (Ie) графіки залежності потенціалу від співвідношення концентрацій двох серій трохи не співпадають, що може бути викликано наявністю в системі нерівноважних процесів.

Слід зазначити, що логарифмічна апроксимація залежностей потенціалу від співвідношення концентрацій дає такі ж самі рівняння (1)–(5), що були отримані при лінійній апроксимації залежностей потенціалів редокс-пар (Ia–e/IIa–e) від логарифму співвідношення концентрацій $\lg[C(I)/C(II)]$.

Порівняння даних, отриманих при вимірюванні потенціалів серій, з результатами, отриманими при вимірюванні потенціалів розчинів редокс-пар зі співвідношенням концентрацій компонентів 1:1, показує, що ОВП N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів можна визначити методом прямої потенціометрії в розчинах зі співвідношенням концентрацій окисної і відновної форм 1:1.

Раніше ОВП редокс-пар (Ib/IIb), (Ic/IIc) і (Id/IIId) були виміряні методом потенціометричного титрування 4-арилсульфоніламінофенолів тетраацетатом свинцю в 0,5 М розчині ацетату натрію в льодяній етановій кислоті [6]. Для редокс-пар (Ia/IIa) і (Ie/IIe) дані про ОВП в літературі відсутні.

Отримані в даній роботі результати повністю узгоджуються з виявленою раніше залежністю між природою замісника в пара-положенні арильного фрагменту N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів і їх ОВП [6] – з підвищенням електроноакцепторних властивостей замісника підвищується ОВП хіноніміну.

Висновки

Розроблено простий метод прямого потенціометричного визначення окисно-відновних потенціалів N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів в льодяній етановій кислоті для еквімолярної суміші N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну і його відновленої форми – 4-арилсульфоніламінофенолу. Отримані значення ОВП близькі до ОВП редокс-пар, що виміряні методом потенціометричного титрування 4-арилсульфоніламінофенолів тетраацетатом свинцю в 0,5 М розчині ацетату натрію в льодяній етановій кислоті.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Quinone* 1 e⁻ and 2e⁻/2 H⁺ reduction potentials: identification and analysis of deviations from systematic scaling relationships / Huynh M.T., Anson C.W., Cavell A.C., et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol.138. – No. 49. – P.15903-15910.
2. *Окислительно-восстановительные* потенциалы хиноидных систем хинолинового ряда / Белов А.В., Ничволода В.М., Колодяжный М.В. и др. // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2017. – № 1. – С.4-10.
3. *Бурмистров К.С.* Синтез и реакционная способность хинониминов и их аналогов: Дис...доктора хим. наук : 02.00.03 – Днепропетровск: УГХТУ, 1990. – 444 с.
4. *Реакционная* способность хинониминов и их аналогов. / Бурмистров К.С., Торопин Н.В., Вакуленко А.В. и др. // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2000. – № 2. – С.30-33.
5. *Smagghe B.J., Halder P., Hargrove M.S.* Chapter twenty – measurement of distal histidine coordination equilibrium and kinetics in hexacoordinate hemoglobins // *Methods Enzymol.* – 2008. – Vol.436. – P.359-378.
6. *Дубина В.Л., Бурмистров К.С.* Окислительно-восстановительные потенциалы систем N-аренсульфонилхинонимин–аренсульфамидофенол // *Журнал орг. химии.* – 1977. – Т.13. – № 2. – С.378-380.
7. *Pisoschi A.M., Cimpeanu C., Predoi G.* Electrochemical methods for total antioxidant capacity and its main contributors determination: a review // *Open Chem.* – 2015. – Vol.13. – P.824-856.
8. *Guin P.S., Das S., Mandal P.C.* Electrochemical reduction of quinones in different media: a review // *Int. J. Electrochem.* – 2011. – Vol.2011. – Article No. 816202.
9. *Carreno M.C., Ribagorda M.* Benzo-1,2-, benzo-1,4-, naphtho-1,2-, and naphtho-1,4-quinone imines and diimines. // *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations. – Quinones and Heteroatom Analogues.* – 2006. – Vol.28. – P.629-734.

Надійшла до редакції 30.09.2019

DETERMINATION OF REDOX POTENTIALS OF SOME QUINONE IMINES BY DIRECT POTENTIOMETRY

A.P. Avdeenko ^{a,*}, K.S. Burmistrov ^b, Yu.P. Holmovoij ^a,
A.L. Yusina ^a, S.A. Konovalova ^a

^a Donbass State Engineering Academy, Kramatorsk, Ukraine

^b Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

Redox potential is a function of the electronic structure of quinoid systems and can be used as a characteristic of their reactivity. Therefore, the determination of redox potential is an important but also difficult task. In this work, a simple method of direct potentiometric determination of the redox potentials of N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone monoimines has been developed. Potential measurements were performed in glacial ethanoic acid in a mixture of N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone mono-imines and their reduced forms, 4-arylsulfonylaminophenols. The redox potentials obtained in this work are in good agreement with the data obtained previously via potentiometric titration of 4-arylsulfonylaminophenols by lead tetraacetate in 0.5 M sodium acetate solution in glacial ethanoic acid.

Keywords: N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone mono-imines; redox potential; direct potentiometry; electronic structure; quinone imine.

REFERENCES

1. Huynh M.T., Anson C.W., Cavell A.C., Stahl S.S., Hammes-Schiffer S. Quinone 1 e⁻ and 2 e⁻/2 H⁺ reduction potentials: identification and analysis of deviations from systematic scaling relationships. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, vol. 138, pp. 15903-15910.
2. Belov A.V., Nichvoloda V.M., Kolodyazhny M.V., Burmistrov K.S., Butyrina T.E., Murashevych B.V. Okislitelno-vosstanovitelnye potetsialy khinoyidnykh system khinolinovogo ryada [Redox potentials of quinoid systems of quinoline series]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 1, pp. 4-10. (in Russian).
3. Burmistrov K.S., *Sintez i reaktsionnaya sposobnost' khinoniminov i ikh analogov* [Synthesis and reactivity of quinonimines and their analogues]: thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences, Dnepropetrovsk: USUCT, 1990. (in Russian).
4. Burmistrov K.S., Toropin N.V., Vakulenko A.V., Yurchenko A.G., Markov V.I. Reaktsionnaya sposobnost' khinoniminov i ikh analogov [Reactivity of quinonimines and its analogues]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2000, no. 2, pp. 30-33. (in Russian).
5. Smaghe B.J., Halder P., Hargrove M.S. Chapter twenty – measurement of distal histidine coordination equilibrium and kinetics in hexacoordinate hemoglobins. *Methods in Enzymology*, 2008, vol. 436, pp. 359-378.
6. Dubina V.L., Burmistrov K.S. Okislitelno-vosstanovitelnye potetsialy sistem N-arensulfonylkhinonimin-arensulfamidofenol [Redox potentials of the N-arensulfonyl-quinoneimine-arensulfamidophenol systems] *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1977, vol. 13, pp. 378-380. (in Russian).
7. Pisoschi A.M., Cimpeanu C., Predoi G. Electrochemical methods for total antioxidant capacity and its main contributors determination: a review. *Open Chemistry*, 2015, vol. 13, pp. 824-856.
8. Guin P.S., Das S., Mandal P.C. Electrochemical reduction of quinones in different media: a review. *International Journal of Electrochemistry*, 2011, vol. 2011, article no. 816202.
9. Carreno M.C., Ribagorda M. Benzo-1,2-, benzo-1,4-, naphtho-1,2-, and naphtho-1,4-quinone imines and diimines. In: *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations. Vol. 28, Quinones and Heteroatom Analogues*, 2006, vol. 28, pp. 629-734.