

XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA AXIT 5,6-ĐIOXO-3-SUNFOQUINOLIN-7-YLOXY AXETIC TRONG DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG THUẬT TOÁN TÍNH LẬP

Đến tòa soạn 24-10-2019

Đào Thị Phương Diệp, Trần Thế Nga

Khoa Hóa học trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Vũ Đình Thục

Trường THPT Chuyên Lê Hồng Phong Nam Định

Dương Thị Thu Hương

Trường THPT Chuyên Hùng Vương Phú Thọ

SUMMARY

DETERMINATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS OF (5,6-DIOXO-3-SULFOQUINOLINE-7-YLOXY) ACETIC ACID IN AQUEOUS SOLUTION USING THE ITERATIVE APPROXIMATION ALGORITHM

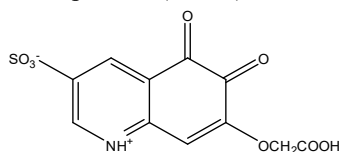
In this research, an iteration approximation algorithm based on the data of potentiometric titration and the least squares method to determine equilibrium constants of (5,6-dioxo-3-sulfoquinoline-7-yloxy)acetic acid in aqueous solution is described. The ionic strength of all solutions were maintained by 1.0 M of KCl solution. The value of equilibrium constants of (5,6-dioxo-3-sulfoquinoline-7-yloxy)acetic acid, which have been calculated by this method, are $pK_{a1} = 1.841$ was assigned for ammonium group (of quinoline ring) and the $pK_{a2} = 3.391$ for carboxyl group. The programme has been written with the Matlab language.

Keywords: (5,6-dioxo-3-sulfoquinoline-7-yloxy)acetic acid; equilibrium constant; iteration approximation algorithm.

1. MỞ ĐẦU

Axit 5,6-đioxo-3-sunfoquinolin-7-yloxi axetic là một axit mới được tổng hợp từ eugenol [1]. Đây là thuốc thử được ứng dụng rộng rãi trong y học cũng như trong hóa phân tích để xác định các ion kim loại do vòng quinolin có nhiều trung tâm tạo phức được với các ion kim loại chuyển tiếp.

Từ kết quả xác định cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể, nhóm nghiên cứu đã xác định được công thức cấu tạo của axit này trong dung dịch nước ở dạng ion lưỡng cực, sau khi có sự chuyển vị nội phân tử (hình 1).



Hình 1: Công thức cấu tạo của H₂DSA

Như vậy trong phân tử của hợp chất mới này vừa có một nhóm NH⁺ (có cấu trúc tương tự quinolin), vừa có một nhóm chức axit cacboxylic (tương tự với axit axetic). Vì nhóm -SO₃⁻ thể hiện tính bazơ rất yếu, nên có thể coi axit 5,6-đioxo-3-sunfoquinolin-7-yloxi axetic trong dung dịch nước là axit 2 chức, ký hiệu là H₂DSA. Axit H₂DSA là axit mới được tổng hợp, chưa có tài liệu công bố về các hằng số phân li axit, do đó việc xác định HSCB của H₂DSA là nhiệm vụ cần thiết.

Từ kết quả nghiên cứu cơ bản với đối tượng nghiên cứu là các axit đã biết hằng số cân bằng (HSCB) cho thấy có thể sử dụng phương pháp chuẩn độ điện thế với các kỹ thuật chuẩn độ khác nhau và xử lý số liệu thực nghiệm theo

các thuật toán khác nhau, để xác định HSCB của một axit mới tổng hợp được. Thuật toán tính lặp gần đúng liên tục dựa trên phương pháp bình phương tối thiểu đã được sử dụng thành công để xác định HSCB của một số axit như axit oxalic [2], axit citric [3] Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi vận dụng thuật toán tính lặp để tính HSCB của axit H₂DSA theo các hệ khác nhau tương tự [3], từ số liệu thực nghiệm chuẩn độ điện thế.

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Việc thiết lập phương trình tính cũng như thuật toán tính lặp được thực hiện tương tự như [2], nhưng không cần tính lặp lực ion, vì ở đây lực ion đã được duy trì bằng dung dịch KCl 1,00 M, do đó giá trị nghịch đảo hệ số hoạt độ của các ion có điện tích ± 1 và ± 2 tính được ngay theo phương trình Davies là: $\phi_1 = 1,424$

và $\phi_2 = 4,110$.

3. THỰC NGHIỆM

3.1. Tổng hợp axit H₂DSA

Axit H₂DSA sau khi được tổng hợp theo [1], đã được kết tinh lại bằng hỗn hợp dung môi etanol và etyl axetat. Kết quả chụp phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H NMR đã khẳng định độ tinh khiết của axit này.

3.2. Pha dung dịch

- Dung dịch KCl để duy trì lực ion $I = 1,00$ trong các dung dịch phân tích cũng như trong dung dịch chuẩn.
- Dung dịch KOH $4,590 \cdot 10^{-3}$ M (đã được chuẩn hóa bằng axit oxalic).
- 10 dung dịch (DD) axit H₂DSA có nồng độ khác nhau, được ghi trong *bảng 1*.

Bảng 1: Nồng độ của 10 dung dịch axit H₂DSA

DD H ₂ DSA	DD ₁	DD ₂	DD ₃	DD ₄	DD ₅	DD ₆	DD ₇	DD ₈	DD ₉	DD ₁₀
$C_{H_2DSA} \cdot 10^3$ M	0,929	1,020	1,110	1,210	1,300	1,390	1,490	1,580	1,670	1,770

3.3. Đo pH

Tiến hành chuẩn độ điện thế 10 dung dịch axit H₂DSA ($V_{axit} = 25,00$ mL) bằng dung dịch

KOH $4,590 \cdot 10^{-3}$ M ở $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Kết quả chuẩn độ được ghi trong *bảng 2*.

Bảng 2: Kết quả chuẩn độ điện thế đo pH của 10 dung dịch H₂DSA bằng dung dịch KOH.

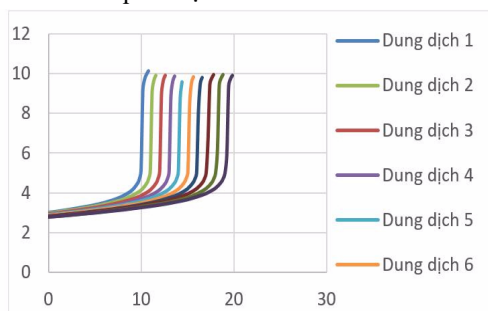
DD ₁		DD ₂		DD ₃		DD ₄		DD ₅	
$V_{KOH}(\text{mL})$	pH ₁	$V_{KOH}(\text{mL})$	pH ₂	$V_{KOH}(\text{mL})$	pH ₃	$V_{KOH}(\text{mL})$	pH ₄	$V_{KOH}(\text{mL})$	pH ₅
0,00	3,01	0,00	2,97	0,00	2,94	0,00	2,91	0,00	2,89
1,00	3,07	1,00	3,03	1,00	3,00	1,00	2,97	1,00	2,94
2,00	3,14	2,00	3,10	2,00	3,06	2,00	3,02	2,00	2,99
3,00	3,22	3,00	3,16	3,00	3,12	3,00	3,08	3,00	3,04
4,00	3,30	4,00	3,24	4,00	3,19	4,00	3,14	4,00	3,10
4,50	3,34	5,00	3,32	5,00	3,26	5,00	3,21	5,00	3,16
4,80	3,37	5,20	3,34	5,50	3,30	6,00	3,28	6,00	3,23
5,00	3,39	5,50	3,37	5,80	3,33	6,20	3,30	6,50	3,27
5,20	3,41	5,70	3,39	6,00	3,34	6,50	3,32	6,80	3,29
5,50	3,44	6,00	3,42	6,20	3,36	6,80	3,35	7,00	3,30
5,70	3,47	6,50	3,47	6,50	3,39	7,00	3,36	7,50	3,34
6,00	3,50	7,00	3,53	7,00	3,44	8,00	3,46	8,00	3,38
6,50	3,57	8,00	3,66	8,00	3,55	9,00	3,57	9,00	3,48

DD ₁		DD ₂		DD ₃		DD ₄		DD ₅	
V _{KOH} (mL)	pH ₁	V _{KOH} (mL)	pH ₂	V _{KOH} (mL)	pH ₃	V _{KOH} (mL)	pH ₄	V _{KOH} (mL)	pH ₅
7,00	3,64	9,00	3,85	9,00	3,68	10,00	3,71	10,00	3,58
8,00	3,83	10,00	4,13	10,00	3,86	11,00	3,88	11,00	3,72
9,00	4,12	10,60	4,47	11,00	4,15	12,00	4,17	12,00	3,90
9,60	4,46	10,80	4,68	11,60	4,48	12,60	4,49	13,00	4,18
9,80	4,67	11,00	5,08	11,80	4,69	12,80	4,69	13,60	4,50
10,00	5,10	11,20	9,09	12,00	5,07	13,00	5,05	13,80	4,69
10,20	9,17	11,40	9,68	12,20	8,99	13,20	8,88	14,00	5,04
10,40	9,71	11,60	9,92	12,40	9,65	13,40	9,62	14,20	8,73
10,60	9,95			12,60	9,90	13,60	9,88	14,40	9,59
10,80	10,11							14,60	9,85
DD ₆		DD ₇		DD ₈		DD ₉		DD ₁₀	
V _{KOH} (mL)	pH ₆	V _{KOH} (mL)	pH ₇	V _{KOH} (mL)	pH ₈	V _{KOH} (mL)	pH ₉	V _{KOH} (mL)	pH ₁₀
0,00	2,86	0,00	2,84	0,00	2,82	0,00	2,80	0,00	2,78
1,00	2,91	1,00	2,88	1,00	2,86	1,00	2,84	1,00	2,82
2,00	2,96	2,00	2,93	2,00	2,91	2,00	2,88	2,00	2,86
3,00	3,01	3,00	2,98	3,00	2,95	3,00	2,93	3,00	2,90
4,00	3,07	4,00	3,03	4,00	3,00	4,00	2,97	4,00	2,95
5,00	3,12	5,00	3,09	5,00	3,05	5,00	3,02	5,00	2,99
6,00	3,18	6,00	3,14	6,00	3,11	6,00	3,07	6,00	3,04
7,00	3,25	7,00	3,20	7,00	3,16	7,00	3,13	7,00	3,09
7,20	3,26	7,50	3,24	8,00	3,22	8,00	3,18	8,00	3,14
7,50	3,29	7,80	3,26	8,20	3,24	8,50	3,21	9,00	3,20
7,80	3,31	8,00	3,27	8,50	3,25	8,80	3,23	9,50	3,23
8,00	3,32	8,20	3,28	8,80	3,27	9,00	3,24	9,80	3,25
8,50	3,38	8,50	3,3	9,00	3,29	9,20	3,25	10,00	3,26
9,00	3,40	9,00	3,34	9,50	3,32	9,50	3,27	10,50	3,29
10,00	3,49	10,00	3,42	10,00	3,36	10,00	3,31	11,00	3,32
11,00	3,6	11,00	3,51	11,00	3,44	11,00	3,38	12,00	3,39
12,00	3,74	12,00	3,62	12,00	3,53	12,00	3,45	13,00	3,47
13,00	3,91	13,00	3,76	13,00	3,63	13,00	3,54	14,00	3,56
14,00	4,19	14,00	3,93	14,00	3,77	14,00	3,65	15,00	3,66
14,60	4,51	15,00	4,21	15,00	3,94	15,00	3,77	16,00	3,8
14,80	4,70	15,60	4,52	16,00	4,22	16,00	3,96	17,00	3,97
15,00	5,02	15,80	4,70	16,60	4,52	17,00	4,23	18,00	4,24
15,20	8,52	16,00	5,01	16,80	4,70	17,60	4,53	18,60	4,54
15,40	9,55	16,20	8,12	17,00	5,00	17,80	4,71	18,80	4,71
15,60	9,83	16,40	9,52	17,20	6,68	18,00	4,99	19,00	4,98
		16,60	9,81	17,40	9,48	18,20	6,13	19,20	5,90
				17,60	9,78	18,40	9,44	19,40	9,40
				17,80	9,96	18,60	9,76	19,60	9,74
						18,80	9,94	19,80	9,92

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ sự phân tích cấu trúc của axit H₂DSA (theo hình 1), chúng ta thấy: do ảnh hưởng của hiệu ứng -I và -C gây nên bởi 2 nhóm oxo, đặc biệt do hiệu ứng liên hợp (vì N nằm trong hệ liên hợp), đã làm giảm mạnh tính bazơ của N trong phân tử H₂DSA, do đó tính axit của nhóm -NH⁺ sẽ mạnh hơn khá nhiều so với axit liên hợp của quinolin (pK_a = 4,80) [4]. Tương tự, cũng do chịu ảnh hưởng của hiệu ứng -I của nguyên tử O nên tính axit của nhóm -OCH₂COOH trong H₂DSA sẽ mạnh hơn so với axit axetic (có pK_a = 4,76), thậm chí mạnh hơn (nhưng không nhiều) so với axit glycolic (pK_a = 3,830) [4]. Như vậy từ việc phân tích cấu trúc của axit H₂DSA, có thể dự đoán pK_{a1} và pK_{a2} gần tương đương nhau và đều nhỏ hơn 4,76.

Từ số liệu bảng 2, chúng tôi vẽ đường cong chuẩn độ 10 dung dịch H₂DSA bằng dung dịch KOH. Kết quả được biểu diễn trên hình 1.

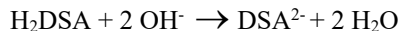


Hình 2: Đường cong chuẩn độ 10 dung dịch H₂DSA bằng dung dịch KOH

Cũng từ kết quả chuẩn độ (bảng 2), chúng tôi sử dụng phương pháp giải tích để ngoại suy đến điểm tương đương (ĐTĐ), xác định pH tương đương (pH_{TD}) và thể tích KOH (V_{TD}) đã tiêu thụ tại ĐTĐ ứng với mỗi phép chuẩn độ. Từ giá trị V_{TD}, dễ dàng tính được tỉ lệ số mol của KOH và số mol của H₂DSA tại ĐTĐ.

Từ hình 2 chúng ta thấy: trên cả 10 đường cong chuẩn độ đều chỉ có 1 bước nhảy chuẩn độ (BNCD) với khoảng pH biến thiên khá rộng là pH ≈ 5,0 ÷ 9,5, trong khi đó tại ĐTĐ số mol KOH tiêu thụ của cả 10 phép chuẩn độ đều bằng 2 lần số mol của H₂DSA, nghĩa là khi chuẩn độ đến

ĐTĐ thì cả 2 proton của axit này đã bị trung hòa. Như vậy **không có khả năng chuẩn độ riêng nấc 1 đối với axit H₂DSA mà chỉ chuẩn độ được tổng 2 nấc**:



Do đó, theo lý thuyết chuẩn độ axit-bazơ [5], cho phép suy đoán về axit H₂DSA: i) có HSCB tương đối lớn (do BNCD khá rộng); ii) chắc chắn pK_{a2} < 9 (do chuẩn độ được nấc 2) và iii) pK_{a2} - pK_{a1} < 4 (tức là giá trị K_{a1} và K_{a2} không chênh lệch nhau nhiều, do không chuẩn độ riêng được nấc 1). Điều này hoàn toàn phù hợp với những dự đoán khi phân tích cấu trúc của axit H₂DSA ở trên. Chính vì vậy có khả năng xác định được đồng thời cả 2 giá trị K_{a1} và K_{a2} từ các giá trị pH đo được.

Tương tự [3], để tính HSCB của axit H₂DSA theo phương pháp bình phương tối thiểu, cần lựa chọn các hệ đệm khác nhau. Từ kết quả tính V_{TD} (ứng với pH_{TD}) của 10 phép chuẩn độ, dễ dàng tính được nồng độ của bazơ DSA²⁻ (là thành phần thu được tại ĐTĐ). Cũng từ giá trị V_{TD} tính được theo mỗi phép chuẩn độ, kết hợp với số liệu thực nghiệm đo được (bảng 2), chúng tôi căn cứ vào thể tích của thuốc thử thêm vào để lựa chọn được 2 hệ đệm khác nhau:

+ Hệ đệm gồm H₂DSA và HDSA⁻ (kí hiệu là hệ H₂DSA + HDSA⁻), ứng với thời điểm mà tại đó chọn V₁ = V_{KOH} < 0,5.V_{TD}

+ Hệ đệm gồm HDSA⁻ và DSA²⁻ (kí hiệu là hệ HDSA⁻ + DSA²⁻) ứng với thời điểm chọn 0,5.V_{TD} < V₂ = V_{KOH} < V_{TD}

Từ các giá trị V₁ và V₂ là thể tích KOH cần lựa chọn (ứng với các giá trị pH thực nghiệm đã đo được) từ bảng 2 để thu được 2 hệ đệm trên, chúng tôi tính được nồng độ của từng cấu tử có trong mỗi hệ đệm. Kết quả đo pH các dung dịch (DD) axit H₂DSA (khi V_{KOH} = 0,00 mL), kết quả tính V_{TD}, pH_{TD} (chính là pH của dung dịch DSA²⁻), tỉ lệ số mol các chất phản ứng (n_{KOH} : n_{H₂DSA}) và C_{DSA²⁻} từ số liệu thực nghiệm của 10 phép chuẩn độ, được ghi trong bảng 3. Kết quả lựa chọn V₁, V₂ từ số liệu bảng 2 (ứng với các giá trị pH đo được) và kết quả tính nồng độ các cấu tử trong 2 hệ đệm được trình bày trong bảng 4

Bảng 3: Kết quả đo pH các dung dịch H₂DSA và kết quả xác định V_{TD}, pH_{TD}, C_{DSA²⁻} của 10 phép chuẩn độ

DD H ₂ DSA	Hệ H ₂ DSA		V _{TD}	n _{KOH} : n _{H₂DSA}	Hệ DSA ²⁻	
	C _{H₂DSA} · 10 ³ (M)	pH _{H₂DSA}			C _{DSA²⁻} · 10 ³ (M)	pH _{DSA²⁻}
DD ₁	0,929	3,01	10,10	≈ 2 : 1	0,660	7,17
DD ₂	1,020	2,97	11,10	≈ 2 : 1	0,706	7,14
DD ₃	1,110	2,94	12,10	≈ 2 : 1	0,748	7,11
DD ₄	1,210	2,91	13,11	≈ 2 : 1	0,787	7,08
DD ₅	1,300	2,89	14,11	≈ 2 : 1	0,831	7,04
DD ₆	1,390	2,86	15,11	≈ 2 : 1	0,866	6,97
DD ₇	1,490	2,84	16,12	≈ 2 : 1	0,900	6,94
DD ₈	1,580	2,82	17,26	≈ 2 : 1	0,935	7,54
DD ₉	1,670	2,80	18,28	≈ 2 : 1	0,970	7,52
DD ₁₀	1,770	2,78	19,29	≈ 2 : 1	0,999	7,47

Bảng 4: Kết quả thực nghiệm đo pH và tính nồng độ của cấu tử trong 2 hệ đệm

DD	Hệ H ₂ DSA + HDSA ⁻				Hệ HDSA ⁻ + DSA ²⁻			
	V ₁ (mL)	C _{H₂DSA} · 10 ³ (M)	C _{HDSA⁻} · 10 ³ (M)	pH _{H₂DSA+HDSA⁻}	V ₂ (mL)	C _{HDSA⁻} · 10 ³ (M)	C _{DSA²⁻} · 10 ³ (M)	pH _{HDSA⁻+DSA²⁻}
DD ₁	2,00	0,518	0,340	3,14	8,00	0,292	0,410	3,83
DD ₂	4,00	0,246	0,633	3,24	9,00	0,285	0,465	3,85
DD ₃	3,00	0,499	0,492	3,12	7,00	0,730	0,137	3,44
DD ₄	3,00	0,579	0,492	3,08	10,00	0,403	0,454	3,71
DD ₅	4,00	0,488	0,633	3,10	11,00	0,403	0,500	3,72
DD ₆	2,00	0,947	0,340	2,96	12,00	0,390	0,549	3,74
DD ₇	5,00	0,468	0,765	3,09	13,00	0,377	0,597	3,76
DD ₈	4,00	0,729	0,633	3,00	15,00	0,254	0,734	3,94
DD ₉	5,00	0,635	0,765	3,02	15,00	0,379	0,671	3,77
DD ₁₀	6,00	0,539	0,888	3,04	15,00	0,491	0,615	3,66

Từ các giá trị thực nghiệm đo pH của hệ đa axit H₂DSA, hệ đa bazơ DSA²⁻ (bảng 3), của hệ đệm H₂DSA + HDSA⁻ và hệ đệm HDSA⁻ + DSA²⁻ (bảng 4), chúng tôi sử dụng thuật toán tính lặp theo phương pháp bình phương tối thiểu (BPTT) tương tự [3] để tính HSCB của axit H₂DSA. Vì H₂DSA là axit mới tổng hợp, chưa có tài liệu công bố về HSCB, do đó để có kết quả đối chứng, chúng tôi đã sử dụng phương pháp hóa lượng tử ab-initio (phương

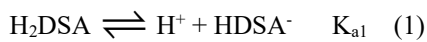
pháp DFT (B3LYP)) để tính hằng số phân li axit cho 2 nhóm chức -NH⁺ và -OCH₂COOH. Kết quả xác định HSCB của axit H₂DSA theo 4 hệ nghiên cứu, mỗi hệ gồm 10 giá trị pH đo được của 10 phép chuẩn độ dung dịch axit H₂DSA bằng KOH (phương pháp thực nghiệm) và kết quả tính lý thuyết theo phương pháp tính hóa lượng tử ab-initio, được tóm tắt trong bảng 5.

Bảng 5: So sánh kết quả xác định chỉ số hằng số phân li axit từng nấc của axit H₂DSA theo phương pháp thực nghiệm và phương pháp tính toán lý thuyết.

Phương pháp	pK _a	Hệ H ₂ DSA	Hệ H ₂ DSA + HDSA ⁻	Hệ HD ₂ SA ⁻ + DSA ²⁻	Hệ DSA ²⁻
Phương pháp thực nghiệm	pK _{a1}	2,156	1,841	1,589	Không xác định được
	pK _{a2}	3,321	3,391	3,403	
Phương pháp DFT (B3LYP)		pK _{a(-NH⁺)} = 2,00		pK _{a(-OCH₂COOH⁺)} = 3,50	

Nhận xét: Theo kết quả *bảng 5* cho thấy, từ các giá trị pH đo được của hệ đa axit và 2 hệ đệm, thuật toán tính lập theo phương pháp bình phương tối thiểu đều cho phép xác định được đồng thời cả pK_{a1} và pK_{a2}, trong đó giá trị pK_{a2} tính được trong cả 3 trường hợp đều phù hợp tốt với nhau. Còn giá trị pK_{a1} xác định được từ pH của hệ đa axit và hệ đệm H₂DSA+HDSA⁻ là khá gần nhau, nhưng có sai lệch so với trường hợp tính theo hệ đệm HDSA⁻+DSA²⁻. Riêng đối với hệ đa bazơ DSA²⁻, chúng tôi không xác định được HSCB của axit nghiên cứu từ số liệu ngoại suy được của hệ này theo kết quả chuẩn độ.

Như vậy, có sự phù hợp rất tốt giữa kết quả tính toán thực nghiệm với những dự đoán lý thuyết về các giá trị HSCB khi phân tích cấu trúc của axit H₂DSA và phân tích đường cong chuẩn độ: pK_{a1} < pK_{a2} < 4,76 và pK_{a2} - pK_{a1} < 4 (*bảng 5*). Chính vì pK_{a1} ≈ pK_{a2}, do đó không những trong dung dịch đa axit H₂DSA mà trong cả dung dịch đệm H₂DSA+HDSA⁻ đều xảy ra 2 cân bằng:



được đặc trưng bởi K_{a1} và K_{a2}, vì vậy từ pH của 2 hệ này cho phép xác định được đồng thời cả 2 giá trị K_{a1} và K_{a2}. Điều này hoàn toàn phù hợp với những nhận xét đã được rút ra từ [3], [6]: *i) Từ các giá trị pH đo được bằng thực nghiệm, thường chỉ xác định được chính xác giá trị hằng số cân bằng của quá trình nào tồn tại chính trong dung dịch và ảnh hưởng trực tiếp đến pH của hệ đó; ii) Phương pháp nghiên cứu cho phép xác định được đồng thời các*

HSCB có giá trị không chênh lệch nhau nhiều.

Trong khi đó, trong dung dịch đệm HDSA⁻+DSA²⁻ chỉ có cân bằng (2) - liên quan trực tiếp đến K_{a2} - là quá trình chủ yếu, cho nên từ pH của hệ này chỉ cho phép xác định chính xác được giá trị K_{a2}. Điều đó có nghĩa là giá trị pK_{a1} = 1,589 (tính được theo hệ đệm HDSA⁻+DSA²⁻) là không hợp lý.

Riêng với hệ đa bazơ DSA²⁻, trong dung dịch xảy ra các quá trình:



Do tích số ion của cả 3 cân bằng (3), (4), (5) đều nhỏ và xấp xỉ nhau, nên cả 2 quá trình nhận proton của DSA²⁻ đều xảy ra không đáng kể và hầu như không ảnh hưởng nhiều đến pH của nước. Điều này thể hiện ở giá trị pH_{TĐ} ≈ 7 (*bảng 2*). Chính vì vậy từ pH của hệ đa bazơ không xác định được HSCB của axit H₂DSA.

Để kết luận về các giá trị HSCB của axit H₂DSA, theo *bảng 5* ta thấy: giá trị pK_{a1} xác định từ các giá trị pH đo được của hệ đa axit và của hệ đệm H₂DSA+HDSA⁻ là tương đối phù hợp nhau và cũng phù hợp với giá trị pK_a của nhóm -NH⁺ tính được theo phương pháp Hóa lượng tử. Tương tự giá trị pK_{a2} tính được từ pH của cả hệ đa axit và cả 2 hệ đệm đều phù hợp tốt với nhau và cũng phù hợp với giá trị pK_a của nhóm -OCH₂COOH (tính theo phương pháp B3LYP). Mặt khác, cũng theo [3], [5] cho thấy: *Kết quả tính HSCB của các axit từ giá trị pH của hệ đệm là hợp lý và chính xác nhất.* Chính vì vậy chúng tôi chọn kết quả xác định HSCB của axit H₂DSA từ các giá trị pH đo

được của hệ đệm $H_2DSA + HDSA^-$: $pK_{a1} = 1,841$ và gán cho nhóm $-NH^+$ của axit H_2DSA ; chọn $pK_{a2} = 3,391$ và gán cho nhóm chức $-OCH_2COOH$ của axit này

5. KẾT LUẬN

Đã sử dụng thuật toán tính lặp dựa trên phương pháp bình phương tối thiểu để xác định thành công HSCB của axit 5,6-đioxo-3-sunfoquinolin-7-yloxi axetic. Kết quả tính dựa trên số liệu thực nghiệm chuẩn độ điện thế hoàn toàn phù hợp với những dự đoán lý thuyết khi phân tích cấu trúc phân tử của axit nghiên cứu và phân tích đường cong chuẩn độ. Đồng thời kết quả thu được từ thực nghiệm cũng phù hợp tốt với kết quả tính toán lý thuyết bằng phương pháp Hóa lượng tử.

Từ sự phân tích cấu trúc và so sánh với những hợp chất có cấu trúc tương tự, chúng tôi đã gán hợp lý giá trị HSCB tính được cho từng nhóm chức: $pK_{a1} = 1,841 \approx pK_{a(-NH^+)}$ và $pK_{a2} = 3,391$

$$\approx pK_{a(-OCH_2COOH^+)}$$

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin chân thành cảm ơn PGS.TS. Lê Thị Hồng Hải và PGS. TS. Nguyễn Ngọc Hà (Khoa Hóa học, trường ĐHSPhN) đã giúp chúng tôi rất nhiều trong quá trình tổng hợp axit nghiên cứu và tính HSCB của axit này theo phương pháp Hóa lượng tử.

6. TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Nguyen Huu Dinh, Vu Thi Len, Bui Thi Yen Hang and Le Thi Hoa (2019), *Synthesis and Reactions of a New Quinone Quinoline 7-(Carboxymethoxy)-3-sulfoquinoline-5,6-dione*, Journal of Heterocyclic Chemistry, Doi:10.1002/jhet.3490.

[2] Đào Thị Phương Diệp (2010), *Xác định hằng số cân bằng của axit oxalic từ dữ liệu pH thực nghiệm bằng phương pháp bình phương tối thiểu*. Tạp chí Hóa học, T. 48 (4C), tr. 590-596.

[3] Đào Thị Phương Diệp, Trần Thế Ngà, Vũ Thị Tình (2019), *Sử dụng phương pháp tính lặp để tính hằng số phân li axit của axit citric trong dung dịch nước từ dữ liệu thực nghiệm đo pH*, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 24, Số 1, tr. 61-66.

[4] A. D. John (1999), *Lange's Handbook of chemistry* (McGraw-Hill. USA).

[5] Nguyễn Tinh Dung (2009), *Hóa học phân tích phân III. Các phương pháp định lượng Hóa học*, tái bản lần thứ 6, NXBGD Việt Nam.

[6] Đào Thị Phương Diệp, Vũ Thị Tình, Nguyễn Thị Thanh Mai (2015), *Xác định hằng số cân bằng của axit photphoric từ dữ liệu pH thực nghiệm bằng phương pháp bình phương tối thiểu. I. Xác định hằng số phân li nấc một của axit photphoric*. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T.20, số 3, tr.221-229.