

УДК: 543.4:535.6

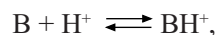
**А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая, Н. В. Чумак, Д. В. Снигур**Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net**ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ**

В данной работе методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации анилина, пиридина и октиламина в водно-этанольных и водно-ацетоновых средах при различных концентрациях органического растворителя в системе. Показано, что на характер и степень изменения электронодонорной способности исследуемых азотсодержащих органических оснований существенное влияние оказывает их природа и физико-химические свойства среды. Отмечено, что для анилина в водно-этанольных растворах при переходе от воды к органическому растворителю величина  $pK_a$  мало изменяется ( $\Delta pK_a = 0,9$ ), при этом для пиридина и октиламина такие изменения весьма существенны, а значения  $\Delta pK_a$  составляют 2,9 и 1,7 соответственно, что вероятно можно объяснить специфической сольватацией аминогруппы анилина этанолом. В случае водно-ацетоновых растворов поведение исследуемых АОО в целом подобно, а значения  $\Delta pK_a$  находятся в пределах 1,7-2,6.

**Ключевые слова:** анилин, пиридин, октиламин, потенциометрическое титрование, электронодонорные свойства.

Азотсодержащие органические основания (АОО) обладают ярко выраженными электронодонорными свойствами, проявляющимися в их основной природе, которые обусловлены наличием свободной электронной пары у атома азота. Алифатические амины являются достаточно сильными основаниями, легко присоединяющими протон. В свою очередь, ароматические и гетероциклические амины более слабые основания, чем алифатические. К тому же АОО обладают ярко выраженными токсическими свойствами [1].

Согласно теории Бренстеда-Лоури протолитические равновесия в растворах органических оснований (В) можно описать следующей схемой:



и охарактеризовать соответствующей константой ионизации ( $pK_a$ ). Для многих аминов величины  $pK_a$  определены только в водных или чистых неводных растворителях. Особый интерес представляет изучение изменения электронодонорной способности АОО в смешанных средах различной природы, т.к. для создания простых методов дифференцированного определения АОО необходимо оперировать значениями их  $pK_a$  в широком интервале температур и содержания органических растворителей, влияющих на их силовые показатели. Получение необходимых экспериментальных данных затрудняется, например, измерениями на уровне погрешности приборов, что ведет к сомнительной достоверности получаемых результатов. В таких случаях актуальной задачей становится создание математических моделей [2], описывающих изменение протолитических свойств

исследуемых азотсодержащих токсикантов при варьировании состава и характеристик растворителя [3, 4].

Нами были выбраны представители различных классов АОО: анилин, пиридин и октиламин как объекты исследования, в связи с их многотоннажным производством, широким применением в различных отраслях промышленности. Данная работа является продолжением опубликованных нами ранее исследований [5] в которой методом потенциометрического титрования определены термодинамические константы диссоциации анилина, пиридина и октиламина в водно-диметилформамидных и водно-диоксановых средах. Нами [5] построены математические модели, которые носят прогностический характер и адекватно описывают изменения величин  $pK_a$  при варьировании характеристик системы. На основании полученных моделей оценено влияние содержания органического растворителя и температуры системы на электродонорные свойства исследуемых АОО. Задачей настоящего исследования было определение  $pK_a$  некоторых азотсодержащих органических оснований (анилин, пиридин, октиламин) в водных, органических (этанол, ацетон) и водно-органических растворах методом потенциометрического титрования.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все исследуемые АОО предварительно перегоняли под вакуумом, а чистоту полученных фракций контролировали по показателю преломления. Для определения  $pK_a$  АОО в смешанных растворителях готовились серии 0,1М водно-органических растворов АОО с содержанием этанола или ацетона 25, 50, 75 об.%. Потенциометрическая установка, состоящая из иономера И-130 с электродной парой: стеклянный электрод ЭСЛ-43-07 и хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1, предварительно была откалибрована по фталатному и боратному буферным растворам. Затем в сухой стакан вносили 20 мл 0,01 М раствора АОО, опускали электроды и титровали 0,1 М раствором хлоридной кислоты порциями по 0,1 мл, а вблизи точки эквивалентности по 0,05 мл. После добавления титранта давали установиться равновесию и снимали показания прибора. Титрование продолжали до тех пор, пока не устанавливалось постоянное значение рН. Величины  $pK_a$  рассчитывали согласно рекомендациям авторов [6].

Величину диэлектрической проницаемости исследуемых водно-органических растворов при соответствующей температуре рассчитывали по уравнению Зильберштейна:

$$\varepsilon' = \frac{V}{100} \varepsilon_1 + \frac{100 - V}{100} \varepsilon_2,$$

где  $\varepsilon'$  – диэлектрическая проницаемость раствора,  $V$  и  $\varepsilon_1$  – объем и диэлектрическая проницаемость органического растворителя,  $100 - V$  и  $\varepsilon_2$  – объем и диэлектрическая проницаемость воды. Использовали величины диэлектрической проницаемости для воды (81), этанола (26) и ацетона (20), взятые из руководства [7].

В связи с неодинаковой шкалой кислотности для водных и неводных растворов вводили соответствующую поправку, учитывающую состав водно-органической

системы [8]. Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже «ч.д.а.». Полученные результаты обрабатывали методами математической статистики.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами изучены кислотно-основные свойства АОО в водно-этанольных и водно-ацетоновых растворах при варьировании содержания органического растворителя в системе. Методом потенциометрического титрования определены значения соответствующих констант ионизации (таблица).

Таблица

Константы ионизации азотсодержащих органических оснований  
в водно-этанольных и водно-ацетоновых растворах

C <sub>орг</sub> *	Этанол-вода			Ацетон-вода		
	Анилин	Пиридин	Октиламин	Анилин	Пиридин	Октиламин
0	4,82±0,04	5,04±0,02	10,62±0,02	4,82±0,04	5,04±0,02	10,62±0,02
25	4,64±0,02	5,00±0,03	10,54±0,04	4,46±0,01	4,90±0,02	10,50±0,01
50	4,42±0,01	4,50±0,01	9,94±0,01	4,06±0,02	4,62±0,01	10,26±0,01
75	4,35±0,01	4,16±0,04	9,84±0,01	3,47±0,03	3,62±0,04	10,00±0,03
100**	3,92±0,02	2,97±0,01	8,93±0,01	3,09±0,01	2,45±0,02	8,63±0,01

\* Содержание органического растворителя, об. %;

\*\* Для этанола – 96%.

Определенные нами величины  $pK_a$  АОО в водных растворах удовлетворительно согласуются литературными данными [6], что указывает на правильность используемого подхода. Как видно из таблицы, приведенные значения  $pK_a$  АОО в водно-органических средах закономерно изменяются в зависимости от содержания (%) органического растворителя. Согласно приведенным в таблице данным, можно говорить, что с повышением содержания органического растворителя уменьшаются значения  $pK_a$ .

Для изучения влияния природы и физико-химических особенностей среды на кислотно-основные свойства АОО нами построены графические зависимости  $pK_a$  от обратной величины диэлектрической проницаемости смешанных растворителей (рисунок).

Зависимость величины  $pK_a$  АОО от  $1/\epsilon$  в водно-этанольных (рисунок а) и водно-ацетоновых (рисунок б) растворах стремится к линейной ( $R 0,96 \div 0,98$ ), что согласуется с теорией Измайлова [9]. Линейная зависимость свидетельствует о том, что изменение соотношения компонентов смешанного растворителя и, как следствие, в целом диэлектрической проницаемости среды не приводит к существенному изменению сольватационных характеристик относительно исследуемых АОО независимо от их природы. Следует отметить, что для анилина в водно-этанольных растворах при переходе от воды к органическому растворителю

величина  $pK_a$  мало изменяется ( $\Delta pK_a=0,9$ ), при этом для пиридина и октиламина такие изменения весьма существенны, а значения  $\Delta pK_a$  составляют 2,9 и 1,7 соответственно. Вероятно, это можно объяснить специфической сольватацией [3] аминогруппы анилина этанолом. В случае водно-ацетоновых растворов (рисунок б) поведение всех исследуемых АОО в целом подобно, а значения  $\Delta pK_a$  находятся в пределах 1,7-2,6.

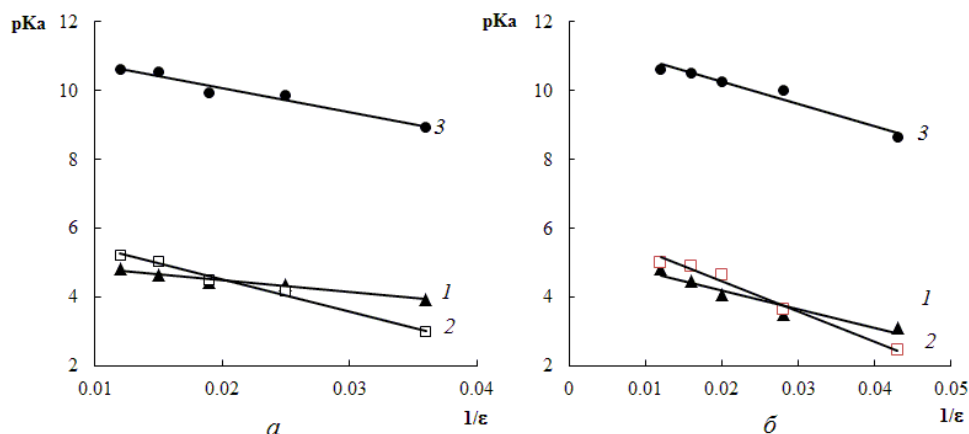


Рисунок. Зависимость  $pK_a$  анилина (1), пиридина (2) и октиламина (3) от обратной величины диэлектрической проницаемости в водно-этанольных (а) и водно-ацетоновых (б) растворах.

Таким образом, методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации анилина, пиридина и октиламина в водно-этанольных и водно-ацетоновых средах при различных концентрациях органического растворителя в системе. Показано, что на характер и степень изменения электродонорной способности исследуемых азотсодержащих органических оснований существенное влияние оказывает их природа и физико-химические свойства среды. Показано, что для анилина в водно-этанольных растворах при переходе от воды к органическому растворителю величина  $pK_a$  мало изменяется ( $\Delta pK_a = 0,9$ ), при этом для пиридина и октиламина такие изменения весьма существенны, а значения  $\Delta pK_a$  составляют 2,9 и 1,7 соответственно, что вероятно можно объяснить спецификой сольватации аминогруппы анилина этанолом. В случае водно-ацетоновых растворов (рисунок б) поведение исследуемых АОО в целом подобно, а значения  $\Delta pK_a$  находятся в пределах 1,7-2,6.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабад Л.М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. – М.: Медицина, 1973. – 367 с.
2. Солтис М.М., Загордонський В.П. Математичне моделювання у хімії та хімічній технології. – Л.: Вид. ЛНУ ім. І.Франка, 2011. – 327с.
3. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
4. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.

5. *Chebotařov A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Kachan S.V., Chernyi O.S.* The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media // Вісник ОНУ. Хімія. – 2012. – Т. 17, №3. – С. 29-36.
6. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. – М.: Химия, 1964. – 178 с.
7. *Hansen C.M.* Solubility Parameters: a user's handbook. – CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – P. 521.
8. *Irving H.M., Rossotti H.S.* The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 2904-2910. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9540002904>
9. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Х.: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.

Стаття надійшла до редакції 26.06.2018

**О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, Н. В. Чумак, Д. В. Снігур**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: alexch@ukr.net

## **ЕЛЕКТРОНОДОНОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРОГЕНВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ У ВОДНО- ЕТАНОЛЬНИХ І ВОДНО-АЦЕТОНОВИХ РОЗЧИНАХ**

У даній роботі методом потенціометричного титрування визначено константи дисоціації ( $pK_a$ ) ряду нітрогеновмісних органічних основ різної природи (аніліну, піридину і октиламіну) в водно-етанольних і водно-ацетонових середовищах при різних концентраціях (0-100 об. %) органічного розчинника в хімічній системі. Встановлено, що значення  $pK_a$  нітрогеновмісних органічних основ у водно-органічних середовищах закономірно зменшуються при збільшенні вмісту органічного розчинника (етанолу або ацетону) в системі. Показано, що на характер і ступінь зміни електронодонорної здатності досліджуваних нітрогеновмісних органічних основ істотно впливає їх природа (аліфатичні, ароматичні, гетероциклічні) і фізико-хімічні властивості середовища. Відзначено, що для аніліну в водно-етанольних розчинах при переході від води до органічного розчинника величина  $pK_a$  мало змінюється ( $\Delta pK_a = 0,9$ ), при цьому для піридину і октиламіну такі зміни досить істотні, а значення  $\Delta pK_a$  становлять 2,9 і 1,7 відповідно, що ймовірно можна пояснити специфічною сольватацією аміногрупи аніліну етанолом. У разі водно-ацетонових розчинів поведінка досліджуваних нітрогеновмісних органічних основ в цілому подібна, а відповідні значення  $\Delta pK_a$  знаходяться в межах 1,7-2,6. Встановлено, що залежність величин  $pK_a$  нітрогеновмісних органічних основ від оберненої величини діелектричної проникності водно-етанольних і водно-ацетонових розчинів прагне до лінійної, що узгоджується з теорією Ізмайлова. Таким чином можна зробити висновок, що зміна співвідношення компонентів змішаного водно-етанольного (водно-ацетонового) розчинника і, як наслідок, в цілому діелектричної проникності хімічної системи не призводить до істотної зміни сольватаційних характеристик водно-органічного середовища щодо досліджуваних нітрогеновмісних органічних основ.

**Ключеві слова:** анілін, піридин, октиламін, потенціометричне титрування, електронодонорні властивості.

A. N. Chebotarev, E. M. Rakhlytskaya, N. V. Chumak, D. V. Snigur  
Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net

## THE ELECTRON DONATING PROPERTIES OF NITROGEN-CONTAINING ORGANIC BASES IN WATER-ETHANOL AND WATER-ACETONE SOLUTIONS

In this paper, the dissociation constants ( $pK_a$ ) of some nitrogen-containing organic bases (aniline, pyridine and octylamine) in water-ethanol and water-acetone media at various concentrations of organic solvent in the system has been determined by the potentiometric titration method. It was established that the value of  $pK_a$  of nitrogen-containing organic bases in aqueous-organic media naturally decreases with increasing content of organic solvent in the system. It was shown that their nature (aliphatic, aromatic, heterocyclic) and the physico-chemical properties of the medium are significantly influenced by the nature and degree of change in the electron donor ability of the nitrogen-containing organic bases studied. It was noted that for aniline in water-ethanol solutions in the transition from water to an organic solvent, the value of  $pK_a$  does not change much ( $\Delta pK_a = 0,9$ ), while for pyridine and octylamine these changes are significant, and the values of  $\Delta pK_a$  are 2,9 and 1,7, respectively, which can be explained by the specific solvation of the aniline amino group with ethanol. In the case of water-acetone solutions, the behavior of the nitrogen-containing organic bases was studied generally similar, and the values of  $\Delta pK_a$  are within the range of 1,7-2,6. It was established that the dependence of the values of  $pK_a$  of nitrogen-containing organic bases on the inverse of the dielectric constant of water-ethanol and water-acetone solutions tends to be linear, consistent with Izmailov's theory. Thus, we can conclude that the change in the ratio of the mixed solvent components and, as a result, in general, dielectric permeability of the medium does not lead to a significant change in the solvation characteristics of the nitrogen-containing organic bases studied.

**Keywords:** aniline, pyridine, octylamine, potentiometric titration, electron-donating properties.

## REFERENCES

1. Shabad L.M. *O tsirkulyatsii kantserogenov v okruzhayushchey srede* [On the circulation of carcinogens in the environment]. Moskva, 1973, 367 p. (in Russian)
2. Soltys M.M., Zakordons'kyj V.P. *Matematychni modeljuvannja u himii ta himichnij tehnologii* [Mathematical modeling in chemistry and chemical engineering]. L'viv, 2011, 327 p. (in Ukrainian)
3. Kreshkov A.P. *Analiticheskaja himija nevodnyh rastvorov* [Analytical chemistry of non-aqueous solutions]. Moscow, 1982, 256 p. (in Russian)
4. Fialkov Ju.A. *Rastvoritel' kak sredstvo upravlenija himicheskim processom* [Solvent as a means to control a chemical process]. Saint Petersburg, 1990, 240 p. (in Russian)
5. Chebotaryov A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Kachan S.V., Chernyi O.S. *The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media*. Visnyk ONU. Chemistry, 2012, vol. 17, no 3, pp. 29-36.
6. Albert A., Sargent E. *Ionization constants of acids and bases*. New York, 1962, 178 p. (in Russian)
7. Hansen C.M. *Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, 521 p.
8. Irving H.M., Rossotti H.S. *The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents*. J. Chem. Soc., 1954, pp. 2904-2910. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9540002904>
9. Mchedlov-Petrosjan N.O. *Differencirovanie sily organicheskikh kislot v istinnyh i organizovannyh rastvorah* [Differentiation of the strength of organic acids in true and organized solutions]. Har'kov, 2004, 326 p. (in Russian)