

УДК: 543.4:535.6

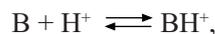
А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая, Н. В. Чумак, Д. В. СнигурОдесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net**ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ
И ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ**

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 ΔpK_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 ΔpK_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 электронодонорные 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 ε' – диэлектрическая проницаемость раствора, V и ε_1 – объем и диэлектрическая проницаемость органического растворителя, $100 - V$ и ε_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 _{орг} *	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 ΔpK_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 ΔpK_a находятся в пределах 1,7-2,6.

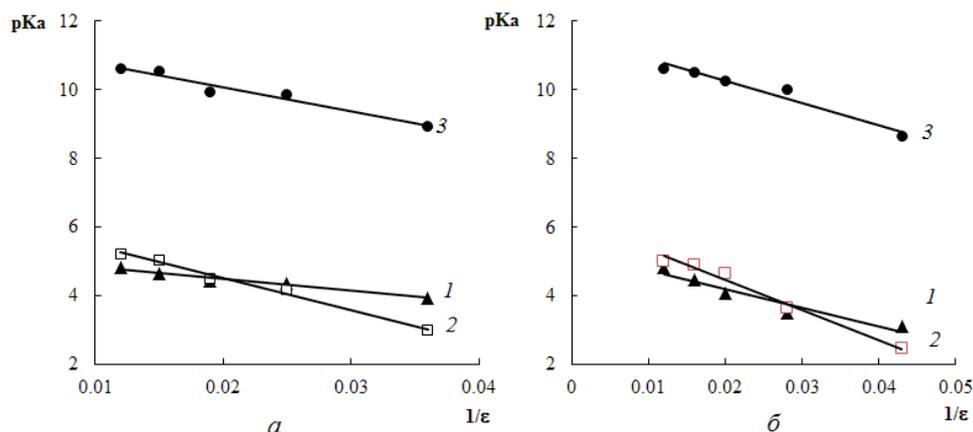


Рисунок. Зависимость pK_a анилина (1), пиридина (2) и октиламина (3) от обратной величины диэлектрической проницаемости в водно-этанольных (а) и водно-ацетоновых (б) растворах.

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 ΔpK_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 ΔpK_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 ΔpK_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 ΔpK_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 ΔpK_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 ΔpK_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)