

УДК: 543.4:535.6

**Д. В. Снігур, О. М. Чеботарьов, Т. М. Щербакова, О. М. Рахлицька,
В. В. Шаповаленко**Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, 270892denis@gmail.com**ІОНІЗАЦІЯ ЕТАНОЛАМІНІВ У ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ
СЕРЕДОВИЩАХ**

У даній роботі методом потенціометричного титрування визначені константи іонізації (pK_a) моноетаноламіну, діетаноламіну та триетаноламіну у водно-етанольних, водно-ацетонітрильних та водно-ацетонових середовищах при різних концентраціях органічного розчинника в системі. Показано, що природа та фізико-хімічні властивості середовища впливають на характер та ступінь зміни електронодонорної здатності досліджуваних нітрогеновмісних органічних основ. Встановлено, що для досліджених сполук при переході від водного середовища до органічного (етанолу, ацетонітрилу або ацетону) величини pK_a закономірно зменшуються при збільшенні вмісту органічного розчинника в системі. Показано, що залежність величин pK_a досліджуваних нітрогеновмісних органічних основ від зворотної величини діелектричної проникності водно-етанольних і водно-ацетонових розчинів прагне до лінійної, що узгоджується з теорією Ізмайлова.

Ключові слова: моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін, потенціометричне титрування, константи іонізації.

Для розробки простих методів диференційованого визначення сполук, які проявляють кислотно-основні властивості, необхідно мати уявлення про їх величини показників констант іонізації (pK_a) у широкому інтервалі температур та вмісту органічних розчинників або поверхнево-активних речовин, що впливають на їхні силові показники. Певний інтерес викликає вивчення зміни електронодонорної здатності сполук в змішаних середовищах різноманітної природи [1,2]. Дана робота є продовженням опублікованих нами раніше досліджень [3–5], у яких за допомогою методу потенціометричного титрування були визначені константи іонізації аніліну, піридину, октиламіну, морфоліну, бензиламіну та піперидину у водно-етанольних, водно-ацетонових, водно-диметилформаїдних та водно-діоксанових середовищах.

Нами були обрані такі широко використовувані представники етаноламінів (моноетаноламін (МЕА), діетаноламін (ДЕА) та триетаноламін (ТЕА)) в якості об'єктів дослідження.

Метою даного дослідження є визначення pK_a деяких органічних основ (МЕА, ДЕА та ТЕА) у водних, органічних (етанол, ацетон і ацетонітрил) та водно-органічних розчинах методом потенціометричного титрування.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані етаноламіни (МЕА, ДЕА та ТЕА) попередньо переганяли під вакуумом, а контроль чистоти отриманих фракцій проводили за показником заломлення на рефрактометрі ИРФ-454. Для визначення pK_a (МЕА, ДЕА та ТЕА)

у змішаних розчинниках були приготовлені серії 0,01М водних, етанольних, ацетонітрилових, ацетонових та водно-органічних розчинів досліджуваних сполук із вмістом етанолу, ацетонітрилу або ацетону 25, 50, 75 об.%. Потенціометрична установка складалася з іономіру И-130 зі скляним індикаторним електродом ЭСЛ-43–07 та хлоридсрібним електродом порівняння ЭВЛ-1, яка була попередньо відкалібрована з використанням фталатного й боратного буферних розчинів. Для проведення потенціометричного титрування до сухого стакану вносили 20 мл 0,01 М розчину досліджуваної сполуки, занурювали електроди та титрували 0,1 М розчином хлоридної кислоти порціями по 0,1 мл, а ближче до точки еквівалентності – по 0,05 мл. Після додання кожної порції титранту очікували встановлення рівноваги та реєстрували показання приладу. Величини pK_a розраховували згідно рекомендацій викладених в роботі [6].

Величини діелектричної проникності водно-органічних розчинів обчислювали за рівнянням Зільберштейна:

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

де ε' – діелектрична проникність розчину, V і ε_1 – об'єм і діелектрична проникність органічного розчинника, $100 - V$ і ε_2 – об'єм і діелектрична проникність води. Використовували величини діелектричної проникності для води (81), етанолу (26), ацетонітрилу (37,5) та ацетону (20), взяті із роботи [7].

Оскільки шкала кислотності не є однаковою для водних та водно-органічних розчинів, вводили поправку, що враховує склад такої системи [8]. Усі використувані в роботі реактиви мали кваліфікацію не нижче за «ч.д.а.». Одержані результати опрацьовували методами математичної статистики.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вивчено залежності кислотно-основних властивостей етаноламінів у водно-етанольних, водно-ацетонітрильних та водно-ацетонових розчинах від вмісту органічного розчинника у системі. Відповідні константи іонізації досліджуваних етаноламінів у водно-органічних розчинах узагальнено в таблиці.

З наведених в таблиці даних видно, що визначенні нами величини pK_a етаноламінів у водно-органічних середовищах закономірно зменшується зі збільшенням вмісту (об.%) органічного розчинника.

Для вивчення впливу природи та фізико-хімічних особливостей середовища на кислотно-основні властивості етаноламінів, нами побудовані графічні залежності pK_a від оберненої величини діелектричної проникності змішаних розчинників (рисунок).

Залежності величини pK_a етаноламінів від $1/\varepsilon$ у водно-етанольних (рисунок *a*), водно-ацетонових (рисунок *б*) та водно-ацетонітрильних (рисунок *в*) розчинах у цілому мають подібний вигляд і наближаються до лінійних (R^2 0,93÷0,96), що узгоджується з теорією Ізмайлова [9]. Такий вид залежності є свідченням того, що зміна співвідношення компонентів змішаного розчинника і, як наслідок, у цілому діелектричної проникності середовища не призводить до істотної зміни сольватційних характеристик відносно досліджуваних етаноламінів незалежно від їхньої

природи. Слід відмітити, що для досліджуваних у даній роботі етаноламінів при переході від води до органічного розчинника pK_a помітно змінюються, а ΔpK_a досягають 1,73 од.

Таблиця

Константи іонізації етаноламінів у водно-етанольних, водно-ацетонових та водно-ацетонітрильних розчинах (n=3; P=0.95)

Table

Ionization constants of ethanolamines in aqueous-ethanolic, aqueous-acetonic and aqueous-acetonitrilic solutions (n=3; P=0.95)

| $C_{\text{орг}}$ | Етанол-вода | | | Ацетон-вода | | | Ацетонітрил-вода | | |
|------------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|
| | МЕА | ДЕА | ТЕА | МЕА | ДЕА | ТЕА | МЕА | ДЕА | ТЕА |
| 0 | 9,47±0,01 | 8,90±0,01 | 7,94±0,01 | 9,47±0,01 | 8,90±0,01 | 7,94±0,01 | 9,47±0,01 | 8,90±0,01 | 7,94±0,01 |
| 25 | 9,27±0,01 | 8,78±0,01 | 7,61±0,02 | 8,82±0,01 | 8,62±0,01 | 7,63±0,02 | 9,05±0,01 | 8,58±0,01 | 7,70±0,02 |
| 50 | 9,25±0,03 | 8,70±0,02 | 7,50±0,03 | 8,77±0,03 | 8,50±0,02 | 7,57±0,03 | 8,78±0,03 | 8,51±0,02 | 7,54±0,03 |
| 75 | 9,10±0,02 | 8,59±0,03 | 7,27±0,01 | 8,70±0,02 | 8,43±0,03 | 7,28±0,01 | 8,71±0,02 | 8,42±0,03 | 7,47±0,01 |
| 100** | 8,41±0,04 | 7,74±0,02 | 6,21±0,01 | 8,27±0,04 | 7,95±0,02 | 7,01±0,01 | 8,64±0,04 | 8,25±0,02 | 6,97±0,01 |

* Вміст органічного розчинника, об.%;

** Для етанолу – 96 об.%.

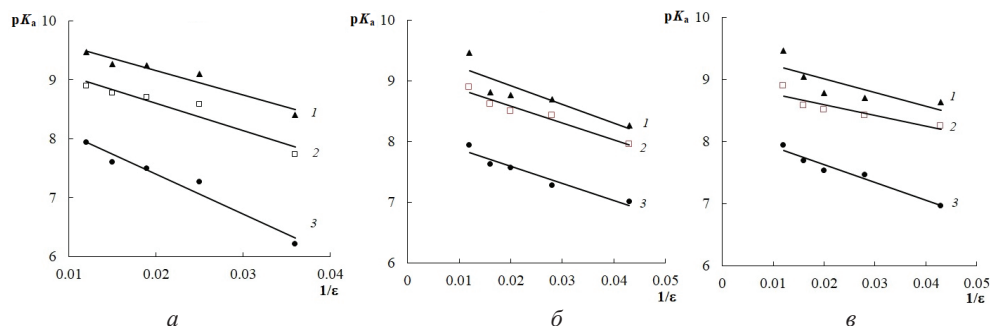


Рисунок. Залежність pK_a МЕА (1), ДЕА (2) і ТЕА (3) від оберненої величини діелектричної проникності у водно-етанольних (а), водно-ацетонових (б) та водно-ацетонітрильних (в) розчинах.

Figure. Dependence of pK_a of monoethanolamine (1), diethanolamine (2) and triethanolamine (3) on the inverse dielectric permittivity in aqueous-ethanolic (a), aqueous-acetonic (b) and aqueous-acetonitrilic (c) solutions.

Отже, із використанням методу потенціометричного титрування, в даній роботі визначено константи іонізації моноетаноламіну, діетаноламіну та триетаноламіну в водно-етанольних, водно-ацетонітрильних та водно-ацетонових середови-

щах при різних концентраціях органічного розчинника у системі. Показано, що на характер та ступінь зміни електронодонорної здатності досліджуваних етаноламінів впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища. Показано, що при переході від води до органічного розчинника величини pK_a досліджуваних амінів помітно зменшуються, а значення ΔpK_a досягають 1,73 од.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982.– 256 с.
2. Фиалков Ю. А. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990.– 240 с.
3. 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 // Вісник ОНУ. Хімія.– 2012. – Т. 17, № 3. – С. 29–36.
4. Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е. М., Чумак Н. В., Снігур Д. В. Электронодонорные свойства азотсодержащих органических оснований в водно-этанольных и водно-ацетоновых растворах // Вісник ОНУ. Хімія.– 2018. – Т. 23, № 3. – С. 80–85. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140865](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140865)
5. Чеботарев О.М., Рахлицька О.М., Снігур Д.В., Щербакова Т.М., Бевзюк К.В., Снігур К.В. Іонізація деяких нітрогеновмісних органічних основ у водно-етанольних і водно-ацетонових розчинах // Вісник ОНУ. Хімія.– 2020. – Т. 25, № 2. – С. 97–102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2\(74\).204386](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2(74).204386)
6. Альберт А., Сергент 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 28.07.2022

**D. V. Snigur, A. N. Chebotarev, T. M. Shcherbakova, E. M. Rakhlytskaya,
V. V. Shapovalenko**

¹Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: 270892denis@gmail.com

IONIZATION OF ETHANOLAMINES IN WATER-ORGANIC MEDIA

In this paper, the ionization constants (pK_a) of some nitrogen-containing organic bases (monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine) in water-ethanol, water-acetone and water-acetonitrile solutions at various concentrations of organic solvent in the studied systems have been determined by the potentiometric titration method. It was found that the values of pK_a of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine in aqueous-organic solutions naturally decrease with increasing concentration of organic solvent in the system. It was shown that their nature 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 studied nitrogen-containing organic bases. It should be noted that for the studied nitrogen-containing organic bases (monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine), when passing from an aqueous medium to an organic one (ethanol or acetone or acetonitrile), the pK_a values naturally decrease with an increase in the content of the organic solvent in the system. In general, in the transition from an aqueous medium to an organic one (ethanol or acetone or acetonitrile), a change in pK_a can reach 1.73 units. It was established that the dependence of the values of pK_a of nitrogen-containing organic bases which were determinate via potentiometric titration method on the inverse of the dielectric constant of water-ethanol

and water-acetone or water-acetonitrile 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 studied nitrogen-containing organic bases.

Keywords: monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, potentiometric titration, ionization constants.

REFERENCES

1. Kreshkov A.P. *Analiticheskaja himija nevodnyh rastvorov* [Analytical chemistry of non-aqueous solutions]. Moscow, 1982, 256 p. (in Russian)
2. 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)
3. Chebotarev 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*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2012, vol. 17, no 3, pp. 29–36.
4. Chebotarev A.N., Rakhliitskaya E. M., Chumak N. V., Snigur D. V. *Elektronodonornye svoystva azotsoderzhashhih organicheskikh osnovanij v vodno-jetanol'nyh i vodno-acetonovyh rastvorah* [Electron-donating properties of nitrogen-containing organic bases in water-ethanol and water-acetone solutions]. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2018, vol. 23, no 3, pp. 80–85. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140865](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140865) (in Russian)
5. Chebotarev A.N., Rakhliitskaya E. M., Snigur D. V., Shcherbakova T.M., Bevziuk K. V., Snihur K. V. *Ionizacija dejakih nitrogenovmisnyh organichnyh osnov u vodno-etalol'nyh i vodno-acetonovyh rozchynah*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2020, vol. 25, no 2, pp. 97–102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2\(74\).204386](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2(74).204386) (in Ukrainian)
6. Albert A., Sargent E. *Ionization constants of acids and bases*. New York, 1962, 178 p.
8. 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)