

УДК: 543.4:535.6

О. М. Чеботарьов¹, О. М. Рахлицька¹, Д. В. Снігур¹, Т. М. Щербакова¹,
К. В. Бевзюк², К. В. Снігур¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net

²Одеський національний медичний університет

65082, Одеса, пров. Валіховський, 2

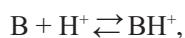
ІОНІЗАЦІЯ ДЕЯКИХ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ У ВОДНО-ЕТАНОЛЬНИХ І ВОДНО-АЦЕТОНОВИХ РОЗЧИНАХ

У даній роботі методом потенціометричного титрування визначені константи іонізації (pK_a) морфоліну, бензиламіну та піперидину у водно-етанольних та водно-ацетонних 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 нітрогенвмісних органічних основ. Встановлено, що для досліджених сполук при переході від водного середовища до органічного (етанолу або ацетону) величини pK_a закономірно зменшуються при збільшенні вмісту органічного розчинника в системі. Показано, що залежність величин pK_a досліджуваних нітрогенвмісних органічних основ від зворотної величини діелектричної проникності водно-етанольних і водно-ацетонних розчинів прагне до лінійної, що узгоджується з теорією Ізмайлова.

Ключові слова: морфолін, піперидин, бензиламін, потенціометричне титрування, константи іонізації.

Нітрогенвмісні органічні основи (**НОО**) володіють яскраво вираженими електронодонорними властивостями, які проявляються у їх основній природі та обумовлені наявністю вільної електронної пари атома нітрогену. Аліфатичні аміни у порівнянні з ароматичними та гетероциклічними легше приєднують протон і тому є більш сильними основами. До того ж НОО є достатньо токсичними сполуками [1].

Відповідно до теорії Бренстеда-Лоурі протолітичні рівноваги у розчинах НОО (В) можна описати наступною схемою:



та охарактеризувати відповідною константою іонізації (pK_a). Для більшості НОО величини pK_a визначені тільки у водних або чистих неводних розчинниках. Особливий інтерес представляє вивчення зміни електронодонорної здатності НОО у змішаних середовищах різноманітної природи, так як для створення простих методів диференційованого визначення НОО необхідно мати уявлення про їх значення pK_a у широкому інтервалі температур та вмісту органічних розчинників, що впливають на їхні силові показники. Отримання необхідних експериментальних даних ускладнюється, наприклад, вимірами на рівні похибки приладу, що призводить до недостовірності одержуваних результатів. Однією з актуальних

задач постає створення математичних моделей [2], що описують зміну величин pK_a , а отже й протолітичних властивостей досліджуваних НОО при варіюванні складу та характеристик хімічної системи [3, 4].

Нами були обрані такі широко використовувані представники різних класів НОО, як морфолін, бензиламін та піперидин у якості об'єктів дослідження. Дана робота є продовженням опублікованих нами раніше досліджень [5,6], у яких за допомогою методу потенціометричного титрування були визначені константи іонізації аніліну, піридину та октиламіну у водно-етанольних, водно-ацетонових, водно-диметилформамідних та водно-діоксанових середовищах. Для досліджуваних систем [5] побудовано математичні моделі, які несуть прогностичний характер та адекватно описують зміни величини pK_a при варіюванні складу водно-органічного розчину та температури.

Метою даного дослідження є визначення pK_a деяких органічних основ (морфолін, бензиламін, піперидин) у водних, органічних (етанол, ацетон) та водно-органічних розчинах методом потенціометричного титрування.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані НОО (морфолін, бензиламін, піперидин) попередньо переганяли під вакуумом, а контроль чистоти отриманих фракцій проводили за показником заломлення на рефрактометрі ИРФ-454. Для визначення pK_a НОО у змішаних розчинниках були приготовлені серії 0,01М водних, етанольних, ацетонових та водно-органічних розчинів НОО зі вмістом етанолу або ацетону 25, 50, 75 об. %. Потенціометричну установку, яка складається з іономіру И-130 з скляним індикаторним електродом ЭСЛ-43-07 та хлорсрібним електродом порівняння ЭВЛ-1 попередньо було відкалібровано з використанням фталатного та боратного буферних розчинів. Для виконання потенціометричного титрування у сухий стакан вносили 20 мл 0,01 М розчину НОО, опускали електроди та титрували 0,1 М розчином хлоридної кислоти порціями по 0,1 мл, а біля точки еквівалентності – по 0,05 мл. Після додання кожної порції титранту чекали до встановлення рівноваги та реєстрували показники приладу. Титрування продовжували до тих пір, поки не встановлювалось постійне значення рН. Величини pK_a розраховували згідно рекомендацій авторів [7].

Величину діелектричної проникності досліджуваних водно-органічних розчинів при відповідній температурі розраховували 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) та ацетону (20), взяті із керівництва [8].

Оскільки шкала кислотності не є однаковою для водних та неводних розчинів, вводили відповідну поправку, яка враховує склад водно-органічної системи [9]. Усі використовувані реактиви мали кваліфікацію не нижче «ч.д.а.». Отримані результати опрацьовували з використанням методів математичної статистики.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Варіюючи вміст органічного розчинника у системі, нами були вивчені кислот-но-основні властивості НОО у водно-етанольних та водно-ацетонових розчинах. Відповідні константи іонізації досліджуваних НОО в водно-етанольних та водно-ацетонових розчинах узагальнено в таблиці.

Як видно з таблиці, задовільне узгодження визначених нами величин pK_a НОО у водних розчинах з літературними даними [6] вказує на правильність ви-користовуваного підходу. З наведених в таблиці даних видно, що визначенні нами значення pK_a НОО у водно-органічних середовищах закономірно зменшується зі збільшенням вмісту (об.%) органічного розчинника.

Таблиця

**Константи іонізації нітрогеновмісних органічних основ
у водно-етанольних та водно-ацетонових розчинах**

Table

**Ionization constants of nitrogen-containing organic bases
in aqueous-ethanolic and aqueous-acetonic solutions**

COPГ*	Етанол-вода			Ацетон-вода		
	Морфолін	Бензиламін	Піперидин	Морфолін	Бензиламін	Піперидин
0	8,62±0,01	9,35±0,01	10,90±0,01	8,62±0,01	9,35±0,01	10,90±0,01
25	8,56±0,01	9,17±0,01	10,61±0,02	8,25±0,01	8,83±0,04	10,10±0,01
50	8,46±0,03	8,85±0,02	10,28±0,03	8,16±0,04	8,48±0,03	10,02±0,01
75	8,37±0,02	8,72±0,03	10,10±0,01	8,06±0,01	7,86±0,01	9,80±0,01
100**	7,40±0,04	7,26±0,02	9,20±0,01	7,50±0,01	6,92±0,02	9,24±0,03

* Вміст органічного розчинника, об. %;

** Для етанолу – 96 об. %.

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

Залежності величини pK_a НОО від $1/\epsilon$ у водно-етанольних (рисунок а) та водно-ацетонових (рисунок б) розчинах у цілому мають схожий вигляд і прагнуть до лінійності (R^2 0,94÷0,97), що узгоджується з теорією Ізмайлова [10]. 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 сольватаційних характеристик відносно досліджу-ваних НОО незалежно від їхньої природи. Слід відмітити, що для досліджуваних у даній роботі НОО при переході від води до органічного розчинника pK_a помітно змінюються, а ΔpK_a досягають 2,43 од.

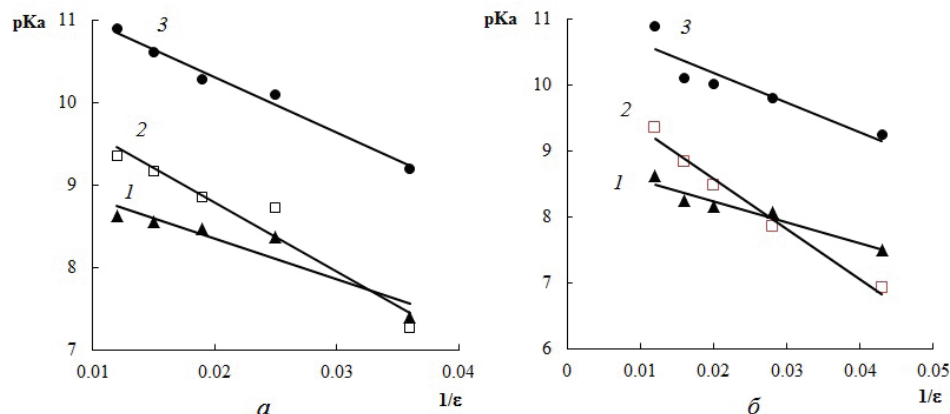


Рисунок.

Залежність pK_a морфоліну (1), бензиламіну (2) і піперидину (3) від оберненої величини діелектричної проникності у водно-етанольних (а) та водно-ацетонових (б) розчинах.

Figure.

Dependence of pK_a of morpholine (1), benzylamine (2) and piperidine (3) on the inverse dielectric permittivity in aqueous-ethanolic (a) and aqueous-acetonic (b) solutions.

Таким чином, використовуючи метод потенціометричного титрування, в даній роботі визначено константи іонізації морфоліну, піперидину та бензиламіну у водно-етанольних та водно-ацетонових середовищах при різних концентраціях органічного розчинника у системі. Показано, що на характер та ступінь зміни електронодонорної здатності досліджуваних нітрогенвмісних органічних основ впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища. Показано, що при переході від води до органічного розчинника величини pK_a досліджуваних амінів помітно змінюються, а значення ΔpK_a досягають 2,43 од.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шабод 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. 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.
6. Чеботарьов А.Н., Рахлицька Е.М., Чумак Н.В., Снігур Д.В. Електронодонорные 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)
7. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. – 178 с.
8. Hansen C.M. Solubility Parameters: a user's handbook. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – P. 521.
9. 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>
10. 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 19.05.2020

**А. Н. Чеботарёв¹, Е. М. Рахлицкая¹, Д. В. Снигур¹, Т. М. Щербакова¹,
Е. В. Бевзюк², К. В. Снигур¹**

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: alexch@ukr.net

²Одесский национальный медицинский университет, пер. Валиховский, 2, Одесса, Украина, 65082

ИОНИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ

В данной работе методом потенциометрического титрования определены константы ионизации (pK_a) ряда азотсодержащих органических оснований различной природы (морфолин, бензиламин, пиперидин) в водно-этанольных и водно-ацетоновых средах при варьировании концентрации (0-100 об. %) органического растворителя в химической системе. Установлено, что для исследованных соединений (морфолин, пиперидин, бензиламин) при переходе от водной среды к органической (этанолу или ацетону) величины pK_a закономерно уменьшаются при увеличении содержания органического растворителя в системе. Показано, что зависимость величин pK_a азотсодержащих органических оснований от обратной величины диэлектрической проницаемости водно-этанольных и водно-ацетоновых растворов стремится к линейной, что согласуется с теорией Измайлова. Отмечено, что изменение соотношения компонентов смешанного водно-этанольного (водно-ацетонового) растворителя и, как следствие, в целом диэлектрической проницаемости химической системы не приводит к существенному изменению сольватационных характеристик водно-органической среды по отношению к исследуемым азотсодержащим органическим основаниям.

Ключевые слова: морфолин, пиперидин, бензиламин, потенциометрическое титрование, константы ионизации.

**A. N. Chebotarev¹, E. M. Rakhlytskaya¹, D. V. Snigur¹, T. M. Scherbakova¹,
K. V. Bevziuk², K. V. Snihur¹**

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net

²Odessa National Medical University, Valikhovskiy lane, 2, Odessa, 65082, Ukraine

IONIZATION OF SOME NITROGEN-CONTAINING ORGANIC BASES IN WATER-ETHANOL AND WATER-ACETONE MEDIA

In this paper, the ionization constants (pK_a) of some nitrogen-containing organic bases (morpholine, piperidine and benzylamine) 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 (aromatic or 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 should be noted that for the studied nitrogen-containing organic bases (morpholine, piperidine and benzylamine),

when passing from an aqueous medium to an organic one (ethanol or acetone), 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), a change in pK_a can reach 2.43 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 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: morfoline, piperidine, benzylamine, potentiometric titration, ionization constants.

REFERENCES

1. Shabad L.M. *O tsirkulyatsii kantserogenov v okruzhayushchey srede* [On the circulation of carcinogens in the environment]. Moscow, 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. 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.
6. Chebotarev A.N., Rakhlitskaya E.M., Chumak N.V., Snigur D.V. *Jelektronodonornye svojstva 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)
7. 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.
9. 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>
10. 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)