

Р. Е. Хома^{1,2}

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН Украины и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082
e-mail: rek@onu.edu.ua

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА – ВОДА

Проведены рН- и кондуктометрическое исследования системы аминотансульфокислота (АМСК) – вода в области температур 298 – 313 К. Выявлены температурная и концентрационная зависимости константы ионизации АМСК и температурная – предельной молярной электропроводности ее водных растворов.

Ключевые слова: аминотансульфокислота, водный раствор, ионизация, электропроводность.

Для регулирования скорости и эффективности биологических и биохимических процессов, протекающих в водных системах, используются буферные растворы Гуда [1, 2]. pK_a составляющих их кислот находятся в области физиологических рН (6,0 – 8,0), при этом они обладают максимальной буферной емкостью [3]. Компоненты указанных систем очень хорошо растворяются в воде, но плохо в неполярных растворителях, что затрудняет прохождение компонентов через клеточные мембраны и возможность накапливаться в биологических системах. В таких системах не растворяются неполярные компоненты, например клеточные мембраны. Важными требованиями, предъявляемыми к компонентам буферных растворов Гуда, являются простота синтеза из недорогих компонентов и легкость очистки.

Широкое применение для поддержания рН нашли аминокансульфоново кислоты, их производные и соли [1, 2, 4-7], в частности АМСК. Другие классы соединений (цитрат, борат и фосфат) в биологических исследованиях неприменимы из-за их токсичности или метаболического воздействия [7]. Кроме того, АМСК, ее производные и соли – биологически активные вещества, проявляющие антимиотические, цитостатические, бактерицидные и инсектицидные свойства [8]. Ранее [9, 10] нами был предложен новый метод одностадийного синтеза АМСК, отличающийся от известных [11-13] высоким выходом целевого продукта (до 95 %), дешевизной и доступностью используемого сырья.

Данные о поведении АМСК в водных растворах немногочисленны. Значения константы ($pK_a = 5,75, 6,01$) и энтальпии ионизации (26,0, 29,14 кДж/моль) в воде цвиттер-иона $^+H_3NCH_2SO_2O^-$ в литературе приведены только при 298 К [5, 14]. С целью установления температурной и концентрационной зависимостей константы ионизации и молярной электропроводности [15] АМСК в воде были проведены рН-метрическое и кондуктометрическое исследования ее поведения при 298 – 313 К.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали АМСК, синтезированную по оригинальной методике [9, 10]. Дополнительную очистку дистиллированной воды от органических

примесей, растворенных кислорода и оксида углерода (IV), а также ионов NH_4^+ и Cl^- проводили по методике [16].

Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра рН-121. В качестве электродов использовали стеклянный марки ЭСЛ 43-07 и хлорсеребряный марки ЭВЛ ИМЗ. Удельную электропроводность растворов АМСК в абсолютированном ДМСО и дистиллированной воде измеряли на кондуктометре Эксперт-002.

Раствор АМСК в ДМСО является слабым электролитом [17]: значение молярной электропроводности раствора ($1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) составляет $5,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Для водных растворов АМСК в диапазоне концентраций ($1,0 \div 9,0$) $\cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ определены рН и молярная электропроводность (рис. 1).

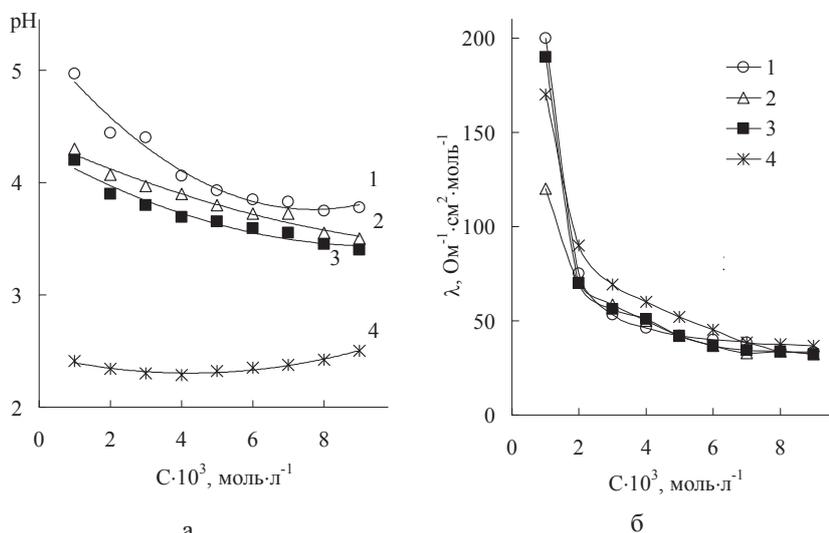
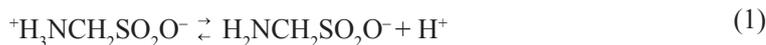


Рис. 1. рН (а) и молярная электропроводность (б) водных растворов АМСК.
Т (К): 298 – 1; 303 – 2; 308 – 3; 313 – 4.

Согласно полученным данным (рис. 1а), с ростом температуры от 298 до 313 К кислотные свойства АМСК увеличиваются (растет степень ее диссоциации). Причем при 313 К рН исследованных водных растворов АМСК мало зависит от концентрации (рН = 2,30 ÷ 2,40).

На основании экспериментальных данных, с использованием математической модели, учитывающей закон действующих масс (1), (2), материальный баланс по АМСК (3) и условие электронейтральности (4), рассчитали ион-молекулярный состав водных растворов аminosульфокислоты (например, рис. 2).



$$Q_{\text{АМСК}} = [{}^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] \quad (3)$$

$$[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] \quad (4)$$

Согласно полученным данным (рис. 2), АМСК в воде при 298-308 К преимущественно находится в виде цвиттер-иона (³ 95 %), что подтверждается данными ИК-спектроскопии для кристаллического образца [9, 10] и кондуктометрии для раствора в ДМСО, приведенное выше.

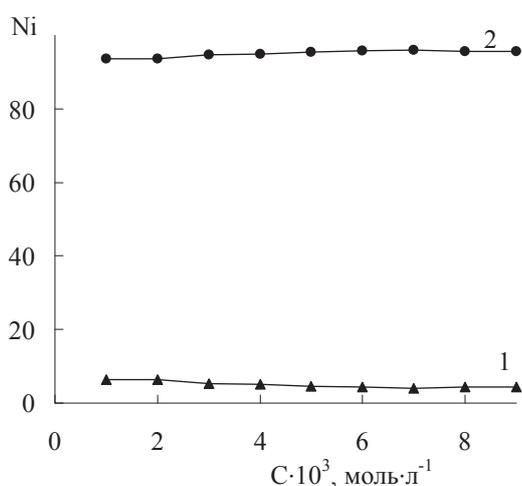


Рис. 2. Соотношение различных форм компонентов в системе АМСК – H₂O в зависимости от

$Q_{\text{АМСК}}$ при 303 К. N_i – мольная доля: $N_1 = \frac{[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{Q_{\text{SO}_2}}$; $N_2 = \frac{[{}^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{Q_{\text{SO}_2}}$.

В системе АМСК – H₂O с повышением $Q_{\text{АМСК}}$ и температуры ионная сила (m , моль·л⁻¹), рассчитанная по уравнению (5) [18], увеличивается (рис. 3) за счет накопления ионов водорода (рис. 1а) и H₂NCH₂SO₂O⁻ (рис. 2). Указанная концентрационная зависимость описывается уравнением (6), параметры которого приведены в табл. 1.

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ([\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{OH}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{H}^+] \cdot (-1)^2) \quad (5)$$

$$\mu = A_i + B_i \cdot Q_{\text{АМСК}} \quad (6)$$

Используя полученные данные, рассчитаны константы ионизации АМСК (7) в области 298-308 К. Зависимости pK_a (8) от μ (например, рис. 3) описываются уравнением (9). Коэффициенты уравнения (9) представлены в табл. 1.

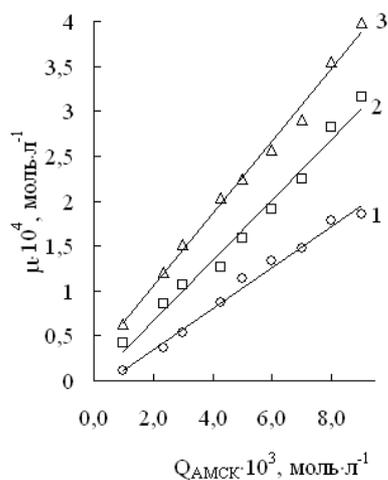


Рис. 2. Концентрационные зависимости ионных сил (μ , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в системе АМСК – H_2O . Т (К): 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308.

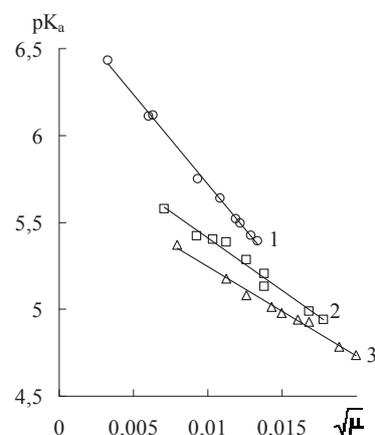


Рис. 3. Зависимость pK_a от ионной силы (μ , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в системе АМСК – H_2O . Т (К): 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308.

Таблица 1

Значения параметров в уравнении (6)
(R^2 – коэффициент корреляции; N – количество точек)

Т, К	$A_i \cdot 10^6$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$B_i \cdot 10^2$	R^2	N
298	3,16	2,08	0,986	9
303	5,40	3,31	0,980	9
308	8,06	4,38	0,982	9

Согласно определению [18], коэффициент A_i в уравнении (9) является отрицательным десятичным логарифмом термодинамической константы ионизации АМСК, значение которой при 298 К соответствует $pK_a^T = 6,75$ (табл. 2), что отличается от таковой, приведенной авторами [5, 14]. Это, очевидно, обусловлено различием в постановке эксперимента.

Термодинамическая константа ионизации АМСК с повышением температуры растет, о чем свидетельствуют значения коэффициентов A_i в уравнении (9) (табл. 2). Влияние концентрационной составляющей (B_i) на степень ионизации АМСК уменьшается с ростом температуры (табл. 2)

Судя по результатам кондуктометрического исследования системы АМСК – H_2O (рис. 1б), увеличение температуры от 298 до 313 К сопровождается повышением электропроводности системы вследствие роста степени диссоциации электролитов и (или) подвижности образующихся ионов.

Таблица 2

Значения коэффициентов A_i , B_i в уравнении (9) для АМСК
(R^2 – коэффициент корреляции; N – количество точек)

Т, К	A_i	B_i	R^2	N
298	6,75	-103,3	0,997	9
303	6,02	-60,63	0,978	9
308	5,76	-51,46	0,991	9

Данные по электропроводности водных растворов АМСК, приведенные в табл. 3, представляют результат корреляционного анализа зависимости величины λ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$) от молярной концентрации АМСК в трехпараметрической зависимости по Шедловскому (10), описывающей поведение растворов электролитов.

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot C^{0,5} + B_2 \cdot C + B_3 \cdot C^{1,5} \quad (10)$$

Таблица 3

Параметры уравнения Шедловского (10) для водных растворов АМСК.

$$C_{\text{АМСК}} = (1,0 \div 9,0) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } n = 9$$

Т, К	B_0	B_1	B_2	$B_3 \cdot 10^6$	R^2
298	951	-37891	517722	-2,0	0,990
303	344	-10548	123564	-4,9	0,991
308	850	-33167	447506	-2,0	0,980
313	576	-19814	252850	-1,0	0,989

Величины достоверности аппроксимации ($R^2 \geq 0,98$) свидетельствуют об удовлетворительном характере корреляции по уравнению (10), а значения предельной электропроводности (λ_0), численно равны коэффициентам B_0 .

Таким образом, полученное путем экстраполяции по Шедловскому экспериментальное значение молярной электропроводности АМСК $\lambda_0 = 951 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ при 298 К. Ионизация АМСК с ростом ее концентрации и температуры увеличивается.

Литература

1. Good N.E., Winget G.D., Winter W., Connolly T.N., Izawa S., Singh R.M.M. Hydrogen Ion Buffers for Biochemical Research // Biochemistry. – 1966. – Vol 5, No 2 – P. 467–477.
2. Good N.E., Izawa S. Hydrogen ion buffers // Methods Enzymol. – 1972. – Vol. 24. – P. 53–68.
3. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. – М.: Мир, 1075. – 240с.
4. Grady J.K., Chasteen N.D., Harris D.C. Radicals from “Good’s” Buffers // Analyt. Biochem. – 1988. – No 173. – P. 111-115.
5. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid // Can. J. Chem. – 1988. – V.66. – P. 3038-3043.

6. Yu Q., Kandegedara A., Xu Y., Rorabacher D.B. Avoiding Interferences from Good's Buffers: A Contiguous Series of Noncomplexing Tertiary Amine Buffers Covering the Entire Range of pH 3–11 // *Analyt. Biochem.* – 1997. – No 253. – P. 50–56.
7. Long R.D., Hilliard Jr. N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acids to related compounds in the Good buffer series // *Beilstein Journal of Organic Chemistry.* – 2010. – Vol. 6, No 31. doi:10.3762/bjoc.6.31
8. Gryaznov P.I., Kataeva O.N., Naumova O.E., Musin R.Z., Al'fonsov V.A. Reaction of β -iminoalcohols with sulfur dioxide. Synthesis of (\pm)-(2-hydroxyalkylamino)phenyl(isopropyl)-methanesulfonic acids // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2010. – V. 80, № 4. – P. 761–764.
9. Патент України на корисну модель UA 59830, МПК C07C 309/00, 309/15. Спосіб одержання амінометансульфонової кислоти / Хома Р.Є., Шестака О.О., Коросва Л.В., Еннан А.А., Гельмбольдт В.О. – Заявл. 15.11.2010; Опубл. 10.05.2011, Бюл. № 9 2011.
10. Хома Р.Є., Шестака А.А., Шишкін О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короєва Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. Особенности взаимодействия в системе оксид серы(IV) – гексаметилентетрамин – вода. Первый пример идентификации продукта со связью сера–углерод // *Журн. общ. химии.* – 2011. – Т. 81, № 3. – С. 525–526.
11. Neelakantan L., Hartung W.H. α -Aminoalkanesulfonic Acids // *J. Org. Chem.* – 1959. – Vol 24, No 12. – P. 1943–1948.
12. Batyeva É.S., Andreev S.V. Aminoalkanesulfonic acids and derivatives: Synthesis and antiviral activity // *Pharm. Chem. J.* – 1991. – Vol. 25, No 4. – P. 272–274.
13. Gryaznov P.I., Kataeva O.N., Naumova O.E., Musin R.Z., Al'fonsov V.A. Reaction of β -iminoalcohols with sulfur dioxide. Synthesis of (\pm)-(2-hydroxyalkylamino)phenyl(isopropyl)-methanesulfonic acids // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2010. – V. 80, № 4. – P. 761–764.
14. Bickerton J., MacNab J.I., Skinner H.A., Pilcher G. Enthalpies of solution of some aromatic sulphonic acids and of some aminosulphonic acids // *Thermochimica Acta.* – 1993. – No 222. – P. 69–77.
15. Ионная сольватация / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перельгин и др. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
16. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 407 с.
17. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds // *Coordination Chemistry Reviews.* – 1971. – Vol. 7, No 1. – P. 82–122.
18. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. – 360 с.

Стаття надійшла до редакції 30.08.13

Р. Є. Хома^{1,2}

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА – ВОДА

Резюме

Проведені рН- та кондуктометричне дослідження системи амінометансульфо-кислота (АМСК) – вода в області температур 298 – 313 К. Виявлені температурна і концентраційна залежності константи іонізації АМСК та температурна – граничної молярної електропровідності її водних розчинів

Ключові слова: амінометансульфокислота, водний розчин, іонізація, електропровідність.

R. E. Khoma^{1,2}

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF AMINOMETHANESULPHONIC ACID – WATER SYSTEM

Summary

The aminomethanesulphonic acid (AMSA) – water system has been investigated by pH- and conductometric methods in the temperature range 298 – 313 K. The temperature and concentration dependences on the AMSA ionization constant and temperature dependence on the molar conductivity of aqueous solutions have been determined.

Keywords: aminomethanesulphonic acid, aqueous solutions, ionization, conductivity.