

УДК 54-45:547.436.3:547.262-304.2

Р. Є. Хома^{1,2*}, А. А.-А. Еннан¹, Т. С. Беньковська¹, Л. Т. Осадчий¹,
О. Л. Рой²

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса

²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

*e-mail: rek@onu.edu.ua

БУФЕРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТУ ТА N-АЛКІЛАМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТІВ МОНОЕТАНОЛАМОНІЮ

Визначені границі рН буферної дії ($pH_{\text{буф}}$) розчинів $YNHCH_2SO_3H - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$ ($Y = H, CH_3, HOCH_2CH_2, t-C_4H_9$ та $C_6H_5CH_2$) та оцінено їх буферну ємність за моноетаноламіном в інтервалі температур 293–313 К. Для систем з $NH_2CH_2SO_3H$, $CH_3NHCH_2SO_3H$, $HOCH_2CH_2NHCH_2SO_3H$ та $C_6H_5CH_2NHCH_2SO_3H$ (**BzAMSA**) підвищення температури спричинює до зменшення значень рН нижньої границі буферної дії їх розчинів з моноетаноламіном; у випадку $t-C_4H_9NHCH_2SO_3H$ (**t-BuAMSA**) – збільшення вказаної характеристики. Підвищення температури для систем з найбільш гідрофобними *t*-BuAMSA та BzAMSA (порівняно з іншими дослідженими амінометансульфонокислотами) призводить до зниження значень рН верхньої границі буферної дії. Зменшення концентрацій $YNHCH_2SO_3H$ та $NH_2CH_2CH_2OH$ спричинює зсув границь рН буферної дії в більш кислу область. Виявлено характер впливу емпіричної функції, що поєднує їхні кислотно-основні властивості та ліпофільність ($pK_a + \lg P_{ow}$) на концентраційну залежність буферної ємності за МЕА. Показано, що буферна дія досліджених систем зумовлена присутністю, окрім систем $YNHCH_2SO_3^+ - YNHCH_2SO_3^-$ та $NH_3CH_2CH_2OH - NH_2CH_2CH_2OH$, іонних асоціатів (пар і трійників).

Ключові слова: амінометансульфонокислоти, моноетаноламін, водні розчини, буферна ємність.

Внаслідок специфічних фізико-хімічних властивостей [1–5] та широкого спектру біологічної активності [1, 6–9] амінометансульфонокислота (**AMSA**) та її N-алкіловані похідні (**YAMSA**) знаходять застосування як компонента буферних розчинів Н. Гуда [10–13], що використовуються у медико-біологічних та біохімічних дослідженнях. Етаноламіни, зокрема моноетаноламін (**МЕА**), та їх похідні використовуються у фармації та косметичі для рН-буферизації або приготування емульсій [14].

Як було відзначено [15], перспективним є спільне використання слабоосновного МЕА [16] і слабокислої AMSA (або однієї з YAMSA) [4, 17] у складі буферних розчинів, що, очевидно, дозволить розширити межі рН їх буферної дії та збільшить буферну ємність [18]; зазначені характеристики визначаються іон-молекулярним складом розчинів, константами процесів дисоціації та асоціації, що перебігають у них. У зв'язку з цим метою даної роботи було виявлення факто-

рів, що впливають на буферну ємність та границі рН буферної дії розчинів AMSA (YAMSA) – MEA – H₂O в інтервалі температур 293–313 К, з використанням даних рН-метричного дослідження взаємодії у згаданих розчинах [15].

В результаті обробки експериментальних даних [15] встановлено (табл. 1), що, на відміну від систем YNHCH₂SO₃H – YNHCH₂SO₃K – H₂O [13], в результаті додавання до водних 0,01 М розчинів YNHCH₂SO₃H 0,1 М розчину NH₂CH₂CH₂OH можна отримувати буферні розчини, за допомогою яких можна підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень рН (6,8–7,8) у всьому інтервалі досліджених температур (293–313 К). Для систем з AMSA, її N-метильною (MeAMSA), N-(2-гідрокси)етильною (HEAMSA) та N-бензильною (BzAMSA) похідними підвищення температури спричинює зменшення значень рН нижньої границі буферної дії їх розчинів з додаванням MEA (табл. 1); у випадку N-ізопробутильної (*t*-BuAMSA) похідної навпаки, – збільшення вказаної характеристики. Підвищення температури для систем з найбільш гідрофобними *t*-BuAMSA та BzAMSA (порівняно з іншими дослідженими амінометансульфокислотами) призводить до зниження значень рН верхньої границі їх буферної дії. Зменшення концентрацій YAMSA та MEA (рис. 1, табл. 2) спричинює зсув границь рН буферної дії у більш кислу область.

Згідно з даними, представленими у [5], залежності $C_{\text{MEA}} = f(\text{pH})$ описуються рівнянням виду (1), параметри якого наведені в табл. 1.

$$C_{\text{MEA}} = A_i + B_i \cdot \text{pH} + C_i \cdot \text{pH}^2 + D_i \cdot \text{pH}^3 \quad (1)$$

У випадку систем YNHCH₂SO₃H – YNHCH₂SO₃K – H₂O залежність $C_{\text{KOH}} = f(\text{pH})$ описується поліномом другого порядку [13]:

$$C_{\text{KOH}} = A_i + B_i \cdot \text{pH} + C_i \cdot \text{pH}^2. \quad (2)$$

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості амінометансульфокислот,
границі рН буферної дії та параметри рівняння (1) для систем YAMSA – MEA – H₂O
при $0,2 \leq C_{\text{MEA}}/C_{\text{YAMSA}} \leq 1,0$. $C_{\text{MEA}}^0 = 0,1 \text{ М}$, $C_{\text{YAMSA}}^0 = 0,01 \text{ М}$

Table 1

Aminomethanesulfonic acids physicochemical properties, buffering range pH limits
and the parameters of equation (1) for YAMSA – MEA – H₂O systems
at $0,2 \leq C_{\text{MEA}}/C_{\text{YAMSA}} \leq 1,0$. $C_{\text{MEA}}^0 = 0,1 \text{ М}$, $C_{\text{YAMSA}}^0 = 0,01 \text{ М}$

T, K	pK _a [4]	pK _a + lgP _{ow}	pH _{буф}	A _i · 10 ²	B _i · 10 ²	C _i · 10 ⁴	D _i · 10 ⁴	R ²
AMSA (lgP _{ow} = –0,67 [4])								
293	9,68	9,01	5,90–9,25	-20,89	8,027	-101,7	4,348	0,9893
298	9,31	8,64	5,90–9,70	-14,97	5,780	-73,42	3,155	0,9946
303	9,02	8,35	5,55–9,50	-8,241	3,045	-36,29	1,504	0,9958
308	8,88	8,21	5,30–7,40	23,69	-12,05	199,7	-10,61	0,9871

Продовження таблиці 1

T, K	pK_a [4]	$pK_a + \lg P_{ow}$	$pH_{\text{буф}}$	$A_i \cdot 10^2$	$B_i \cdot 10^2$	$C_i \cdot 10^4$	$D_i \cdot 10^4$	R ²
313	8,80	8,13	5,30–8,71	-17,19	6,926	-91,74	4,130	0,9920
MeAMSA($\lg P_{ow} = -0,27$ [4])								
293	9,80	9,53	7,80–9,70	-505,7	171,6	-1941	73,26	0,9880
298	9,71	9,44	7,60–9,80	-2154	694,0	-7458	267,3	0,9861
303	9,56	9,29	6,70–9,55	-118,1	44,65	-560,0	23,34	0,9860
308	9,34	9,07	6,60–9,65	-90,10	34,41	-435,0	18,24	0,9905
313	8,77	8,50	6,75–9,60	-445,9	153,8	-1769	67,84	0,9817
HEAMSA($\lg P_{ow} = -0,71$ [4])								
293	9,37	8,66	4,15–8,80	-6,329	2,753	-36,88	1,685	0,9968
298	9,21	8,50	3,80–7,45	4,430	-3,049	67,31	-4,447	0,9941
303	9,02	8,31	3,80–8,45	-1,426	0,592	-6,270	0,3071	0,9895
308	8,67	7,96	3,60–9,80	-2,770	1,286	17,99	0,8952	0,9958
313	8,01	7,30	3,50–9,00	-3,344	1,691	-26,80	1,460	0,9979
<i>t</i>-BuAMSA ($\lg P_{ow} = 0,57$ [4])								
293	10,01	10,58	5,60–9,60	-88,17	32,36	-395,57	16,15	0,9891
298	9,99	10,56	5,80–9,55	-1363	461,9	-5219,6	196,6	0,9856
303	9,93	10,50	6,00–9,50	-247,7	90,42	-1093,7	43,91	0,9808
308	9,42	9,99	6,00–9,45	-554,0	184,4	-2054,8	76,69	0,9819
313	7,56	8,13	6,25–9,30	119,8	-34,06	299,52	-7,623	0,9886
BzAMSA ($\lg P_{ow} = 1,51$ [4])								
293	9,09	10,60	6,25–8,90	-44,60	18,07	-244,5	11,11	0,9909
298	8,97	10,48	5,50–7,80	102,3	-42,23	575,2	-25,73	0,9949
303	8,57	10,08	4,90–7,60	-33,58	15,58	-239,9	12,38	0,9945
308	7,56	9,07	4,30–7,45	8,562	-3,985	59,17	-2,588	0,9976
313	6,25	7,76	4,25–7,30	-17,47	8,686	-143,1	7,952	0,9946

Більш складна залежність $C_{\text{MEA}} = f(\text{pH})$, на відміну від $C_{\text{KOH}} = f(\text{pH})$ [13], очевидно, зумовлена у системах з МЕА додатковим утворенням іонних трійників (рівняння 3–5) та пар (рівняння 6, 7) [15].

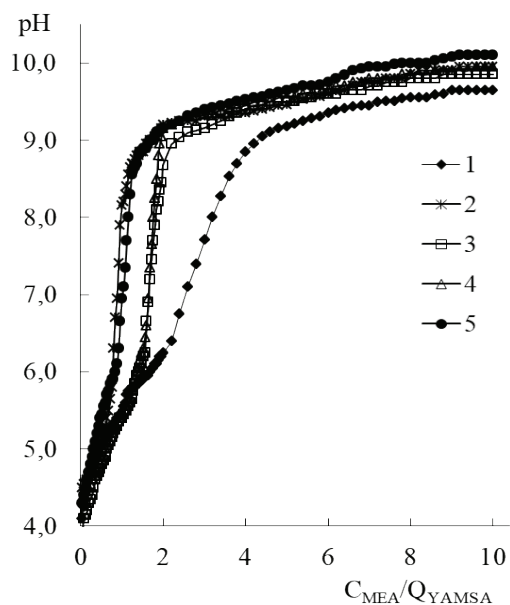


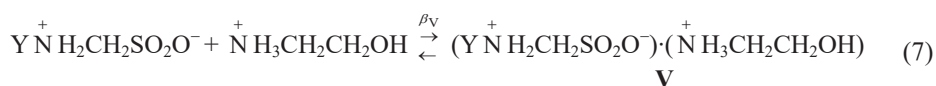
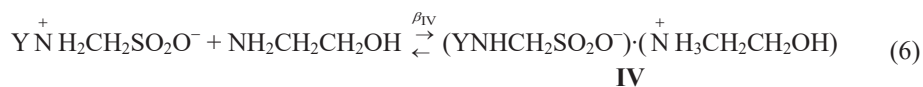
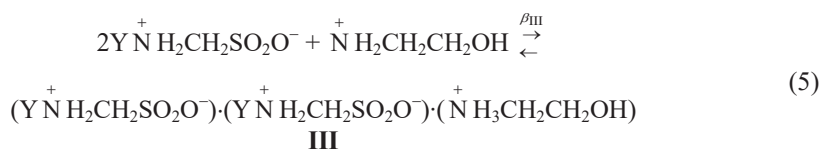
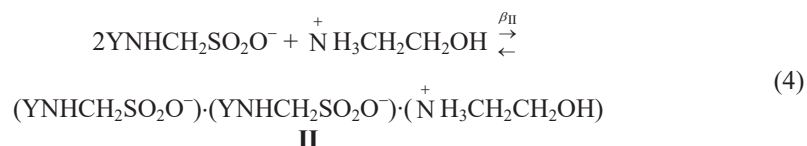
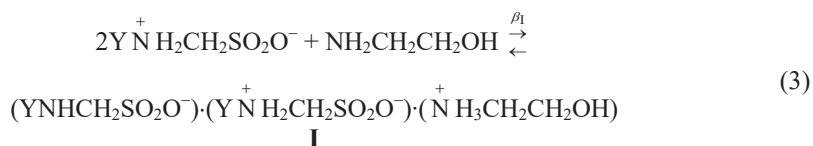
Рис. 1. pH-метричні криві титрування водних розчинів AMSA та її N-похідних водним розчином MEA при 293 К.

Fig. 1. pH-metric curves of titration of AMSA and its N-derivatives aqueous solutions by MEA aqueous solution at 293 K.

$V_{YAMSA}^0 = 25$ мл; $C_{YAMSA}^0 = 0,001$ M;
 $C_{MEA}^0 = 0,01$ M.

YAMSA: AMSA (1); MeAMSA (2); HEAMSA (3); *t*-BuAMSA (4); BzAMSA (5).

У випадку гідрофільних амінометансульфокислот ($\lg P_{ow} < 0$), коли значення емпіричної функції, що поєднує їхню кислотність та ліпофільність ($pK_a + \lg P_{ow}$), потрапляє в межі $pH_{\text{буф}}$, коефіцієнт A_i рівняння (1) набуває від'ємних значень; якщо



$pK_a + \lg P_{ow}$ більше значення рН верхньої границі буферної дії, то $A_i > 0$ (табл. 1). Для гідрофобного *t*-BuAMSA навпаки: коли $pK_a + \lg P_{ow}$ вище значення рН верхньої границі буферної дії, то $A_i < 0$. Для досліджених буферних систем YAMSA – MEA – H₂O ($C_{MEA}^0 = 0,1$ М, $C_{YAMSA}^0 = 0,01$ М) коефіцієнти рівняння (1) зв'язані між собою прямо пропорційними залежностями (8) – (10).

$$B_i = 207,78 - 0,3272 \cdot A_i; R^2 = 0,9989; n = 20 \quad (8)$$

$$C_i = -45,049 + 0,0357 \cdot A_i; R^2 = 0,9953; n = 20 \quad (9)$$

$$D_i = 2,7334 - 0,0013 \cdot A_i; R^2 = 0,9886; n = 20 \quad (10)$$

Залежності $C_{MEA} = f(pH)$, показані на рис. 1, описуються рівнянням (1), параметри якого наведено у табл. 2; коефіцієнт D_i дорівнює нулю. Для вивчених систем YAMSA – MEA – H₂O при $C_{MEA}^0 = 0,01$ М, $C_{YAMSA}^0 = 0,001$ М коефіцієнти рівняння (1) A_i , B_i та C_i зв'язані між собою прямо пропорційними залежностями (11) та (12).

$$B_i = -4,4316 - 0,408 \cdot A_i; R^2 = 0,9982; n = 5 \quad (11)$$

$$C_i = 1,0724 + 0,0414 \cdot A_i; R^2 = 0,9913; n = 5 \quad (12)$$

Таблиця 2

Границі рН буферної дії та параметри рівняння (1)
для систем YAMSA – MEA – H₂O при 293 К
 $C_{MEA}^0 = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{YAMSA}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М. $0,2 \leq C_{MEA}/C_{YAMSA} \leq 1,0$

Table 2

Buffering range pH limits and the parameters of equation (1)
for YAMSA – MEA – H₂O systems at 293 K
 $C_{MEA}^0 = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{YAMSA}^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М. $0,2 \leq C_{MEA}/C_{YAMSA} \leq 1,0$

YAMSA	pH _{буф}	$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R ²
AMSA	4,25–5,40	72,46	-35,14	4,306	0,9959
MeAMSA	4,55–6,95	-91,35	32,81	-2,734	0,9926
HEAMSA	4,10–5,30	-9,662	-0,023	0,6357	0,9985
<i>t</i> -BuAMSA	4,40–5,30	-84,91	29,22	-2,209	0,9931
BzAMSA	4,40–6,10	0,7152	-3,030	0,6984	0,9968

Зіставлення даних роботи [15] з результатами розрахунків (рис. 2) показало, що, коли буферна дія розчинів з гідрофільними AMSA та HEAMSA зумовлена присутністю, окрім систем $YNH_2CH_2SO_3^- - YNHCH_2SO_3^-$ [13] та $NH_3CH_2CH_2OH - NH_2CH_2CH_2OH$, негативно заряджених іонних трійників II і нейтрально заряджених іонних пар IV, то положенням перших ефектів (мінімумів) на диференційних рН-метричних кривих титрування відповідають екстремуми на графічних залежностях $\pi = f(C_{MEA}/Q_{YAMSA})$. При цьому вигляд графічної залежності визначається знаком коефіцієнту D_i в рівнянні (1): $D_i > 0$ зумовлює увігнутість, а $D_i < 0$ – випуклість (рис. 2а, 2в).

Шляхом диференціювання рівняння (1) отримано вираз (рівняння 13) для розрахунку буферної ємності (π , М) за $NH_2CH_2CH_2OH$ розчинів YAMSA – MEA – H₂O.

$$\pi = \frac{dC_{MEA}}{dpH} = B_i + 2 \cdot C_i \cdot pH + 3 \cdot D_i \cdot pH, \quad (13)$$

Отримані результати для досліджених систем з AMSA, MeAMSA, HEAMSA, *t*-BuAMSA та BzAMSA представлені на рис. 2.

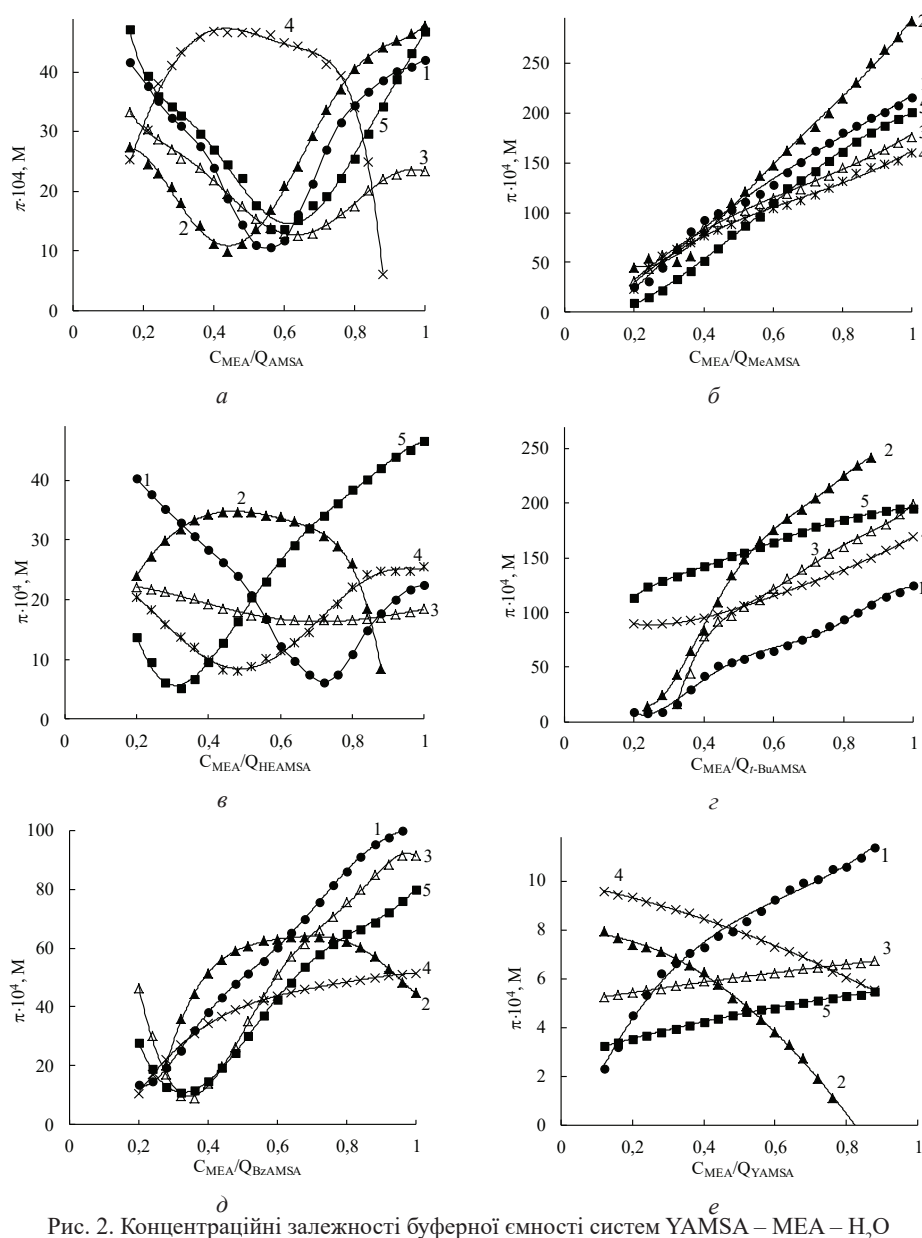


Рис. 2. Концентраційні залежності буферної ємності систем YAMSA – MEA – H₂O

Fig. 2. Buffer capacity concentration dependencies of YAMSA – MEA – H₂O systems Y – H (a, 1e); CH₃ (б, 2e); HOCH₂CH₂ (в, 3e); (CH₃)₃C (г, 4e); C₂H₅CH₂ (д, 5e). T, K: 293–1a–1d, e; 298–2a–2d; 303–3a–3d; 308–4a–4d; 313–5a–5d. C_{YAMSA} = 0,01 M (a–d); 0,001 M (e); C_{MEA} = 0,1 M (a–d); 0,01 M (e).

Буферна дія розчинів MeAMSA – MEA – H₂O спостерігається у концентраційному діапазоні існування нейтрально заряджених іонних трійників **III** та позитивно заряджених іонних пар **V**. Для системи з *t*-BuAMSA буферна дія спричинена існуванням асоціатів **II** та **IV** (при 293–303 К) або **III** (308 і 313 К). При цьому буферна ємність змінюється симбатно із співвідношенням $C_{\text{MEA}}/Q_{\text{YAMSA}}$ (рис. 2б, 2с) без явно виражених екстремумів на залежностях $\pi = f(C_{\text{MEA}}/Q_{\text{YAMSA}})$. Буферна дія розчинів VzAMSA – MEA – H₂O зумовлена наявністю асоціатів **II** та **IV** (рис. 2д).

Необхідно відзначити, що концентраційна та температурна залежності буферної ємності систем YNHCH₂SO₃H – NH₂CH₂CH₂OH – H₂O набагато складніші, ніж систем YNHCH₂SO₃H – YNHCH₂SO₃K – H₂O [13] та NH₂CH₂COOH – NH₂CH₂COOK – H₂O [17]. Заміна амінометансульфонату калію на MEA спричинює зсув границь рН буферної дії в кислу область та підвищує буферну ємність отриманих систем. Отримані дані щодо буферних властивостей систем YNHCH₂SO₃H – NH₂CH₂CH₂OH – H₂O рекомендується використовувати в хімічному аналізі, мікробіологічних та біохімічних дослідженнях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Grygorenko O.O., Biiitseva A.V., Zherish S. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds. // Tetrahedron. – 2018. – Vol. 74, N13. – P. 1355–1421. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.033>
2. Хома Р.Е. Электрохимические свойства системы аминотансульфокислота – вода. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 89–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179)
3. Хома Р.Е. Электрохимические свойства N-производных аминотансульфокислоты. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 63–68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890)
4. Хома Р.Е. Термодинамика диссоциации аминотансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293–313 К. // Журн. физич. химии. – 2017. – Т. 91, № 1. – С. 79–82. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024417010125>
5. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Dlubovskii R.M., Toporov S.V. Electrochemical properties of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates // Укр. хім. журн. – 2020. – Т. 86, № 11. – С. 51–64. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16>
6. Гридіна Т.Л., Хома Р.С., Еннан А.А.-А., Федчук А.С., Грузевський О.А. Дослідження протимікробної активності амінометансульфокислот щодо штамів Staphylococcus aureus із різним рівнем чутливості до антибіотиків. // Запорозький мед. журн. – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 234–239. <http://dx.doi.org/10.14739/2310-1210.2019.2.161502>
7. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Еннан А.А., Гридіна Т.Л., Федчук А.С., Лозицкий В.П., Ракипов И.М., Владыка А.С. Синтез, антиоксидантная и противогриппозная активность аминотансульфокислот // Хим.-фарм. журн. – 2019. – Т. 53, № 5. – С. 65–68. <https://doi.org/10.1007/s11094-019-02016-w>
8. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Snihach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.V. Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(n-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives. // Питання хімії та хімічн. технол. – 2019. – № 6. – С. 255–262. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262>
9. Патент України на корисну модель UA 136213. МПК C07C309/00 N-Алкиловані похідні амінометансульфокислоти як антиоксиданти / Хома Р.С., Еннан А.А., Длубовський Р.М. № u201901783; заявл. 21.02.2019; опубл. 12.08.2019, Бюл. № 15.
10. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acid storelated compounds in the Good buffer series. // Beilstein J. Org. Chem. – 2010. – Vol. 6, N31. <https://doi.org/10.3762/bjoc.6.31>
11. Хома Р.Е., Осадчий Л.Т., Длубовский Р.М. Аминотансульфокислота и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 3. – С. 66–75. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005)

12. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review. // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, N39. – P. 30989–31003. <https://doi.org/10.1039/c4ra15453c>
13. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В. Аминометансульфонатная и алкиламинметансульфонатные буферные системы. // Укр. хім. журн. – 2019. – Т. 85, № 9. – С. 3–16. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16>
14. Fiume M.M., Heldreth B.A., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Marks J.G., Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen F.A. Safety Assessment of Ethanolamine and Ethanolamine Salts as Used in Cosmetics. // Int. J. Toxicol. – 2015. – Vol. 34, N2. – P. 84S-98S. <https://doi.org/10.1177/1091581815596439>
15. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Длбровский Р.М., Ишков Ю.В., Беньковская Т.С., Рахлицкая Е.М. Равновесные процессы в растворах $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ // Журн. общ. химии. – 2021. – Т. 91, № 4. – С. 495–505. <https://doi.org/10.1134/S1070363221040010>
16. Asuero A. Buffer Capacity of a Polyprotic Acid: First Derivative of the Buffer Capacity and pK_a Values of Single and Overlapping Equilibria. // Critical Rev. Anal. Chem. – 2007. – Vol. 37, N4. – P. 269–301. <http://dx.doi.org/10.1080/10408340701266238>
17. Хома Р.Е., Чеботарев О.М., Будько Л.С., Осадчий Л.Т. Буферні розчини на основі гліцину // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 1. – С. 109–122. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124551](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124551)

Стаття надійшла до редакції 18.05.2021

Р.Е. Хома^{1,2*}, А.А.-А. Эннан¹, Т.С. Беньковская^{1,2},
Л.Т. Осадчий¹, Е.Л. Рой²

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина

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

*email: rek@onu.edu.ua

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОНАТА И N-АЛКИЛАМИНОМЕТАНСУЛЬФОНАТОВ МОНОЭТАНОЛАММОНИЯ

Определены границы pH буферного действия ($\text{pH}_{\text{буф}}$) растворов $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{HOCH}_2\text{CH}_2, t\text{-C}_4\text{H}_9$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) и оценена их буферная емкость (π) по моноэтанолламину (МЕА) в интервале температур 293–313 К. Для систем с аминометансульфонокислотой (АМСА), ее N-метил, N-гидроксиэтил (HEАМСА) и бензил (BzАМСА) производными повышение температуры приводит к уменьшению значений pH нижней границы буферного действия их растворов с моноэтанолламином; в случае N-трет-бутиламинметансульфонокислоты (t-BuАМСА) – к увеличению указанной характеристики. Повышение температуры для систем с наиболее гидрофобными t-BuАМСА и BzАМСА (по сравнению с другими исследованными аминометансульфонокислотами) приводит к понижению значений pH верхней границы буферного действия. Понижение концентрации $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ и $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ приводит к смещению границ pH буферного действия в более кислую область.

Выявлен характер влияния эмпирической функции, объединяющей их кислотно-основные свойства и липофильность ($\text{pK}_a + \lg P_{\text{ов}}$), на концентрационную зависимость буферной емкости по МЕА. Показано, что буферное действие исследованных систем обусловлено присутствием, кроме систем N-алкиламмонийметансульфонат – N-алкиламинметансульфонат и 2-гидроксиэтиламмоний – моноэтанолламин, ионных ассоциатов (пар и тройников). Положение экстремумов на графических

$\pi = f(C_{\text{MEA}})/Q_{\text{YAMSA}}$) зависимостях для систем с гидрофильными AMSA и HEAMSA совпадает с положением первых минимумов на дифференциальных кривых титрования $\text{dpH/dV} = f(C_{\text{MEA}})/Q_{\text{YAMSA}}$). Замена аминотансульфоната калия на MEA приводит к смещению границ pH буферного действия в более кислую область и повышает буферную емкость полученных систем.

Ключевые слова: аминотансульфокислоты, моноэтаноламин, водные растворы, буферная емкость.

**R. E. Khoma^{1,2*}, A. A.-A. Ennan¹, T. S. Bienkovska^{1,2}, L. T. Osadchiy¹,
E. L. Roy²**

¹Physico-Chemical Institute for the Protection of the Environment and Human of MES of Ukraine and NAS of Ukraine, st. Preobrazhenskaya 3, Odessa, 65082, Ukraine

²Mechnikov Odessa National University,
st. Dvoryanskaya, 2, Odessa, Ukraine, 65082;

*email: rek@onu.edu.ua

BUFFER SYSTEMS BASED ON AMINOMETANESULPHONATE AND MONOETHANOLAMMONIUM N-ALKYLAMINOMETHANESULPHONATES

The limits of the pH buffering action (pH_{buff}) of $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ solutions ($\text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{HOCH}_2\text{CH}_2, t\text{-C}_4\text{H}_9$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) were determined and their buffer capacity (π) for monoethanolamine (MEA) was estimated in the temperature range 293–313 K. For systems with aminomethanesulfonic acid (AMSA), its N-methyl, N-hydroxyethyl (HEAMSA) and N-benzyl (BzAMSA) derivatives, an increase in temperature leads to a decrease in the pH values of the lower limit of the buffering action of their solutions with monoethanolamine; in the case of N-*tert*-butylaminomethanesulfonic acid (*t*-BuAMSA) – to an increase in the specified characteristic. An increase in temperature for systems with the most hydrophobic *t*-BuAMSA and BzAMSA (in comparison with other studied aminomethanesulfonic acids) leads to a decrease in the pH values of the upper limit of the buffer action. A decrease in the $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ and $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ concentration leads to a shift in the boundaries of the pH of the buffering action to a more acidic region.

The nature of the influence of the empirical function, combining their acid-base properties and lipophilicity ($\text{p}K_{\text{a}} + \lg P_{\text{ow}}$), on the concentration dependence of the buffer capacity according to MEA was revealed. It is shown that the buffering effect of the studied systems is due to the presence, in addition to the systems N-alkylammoniummethanesulfonate – N-alkylaminomethanesulfonate and 2-hydroxyethylammonium – monoethanolamine, ionic associates (pairs and triples). The position of the extrema on the graphical $\pi = f(C_{\text{MEA}})/Q_{\text{YAMSA}}$ dependencies for systems with hydrophilic AMSA and HEAMSA coincides with the position of the first minima on the differential titration curves $\text{dpH/dV} = f(C_{\text{MEA}})/Q_{\text{YAMSA}}$). Substitution of MEA to potassium aminomethanesulfonate leads to a shift in the pH buffering action to a more acidic region and increases the buffer capacity of the resulting systems.

Keywords: aminomethanesulfonic acids, monoethanolamine, aqueous solutions, buffer capacity.

REFERENCES

1. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zhersh S. *Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds*. Tetrahedron, 2018, vol. 74, no 13, pp. 1355–1421. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.033>
2. Khoma R.E. *Electrochemical properties of aminomethanesulphonic acid – water system*. Visn. Odes. nac. univ. Him. 2013, vol. 18, no 3, pp. 89–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179) (in Russian)
3. Khoma R.E. *Electrochemical properties of aminomethanesulphonic acids N-derivatives*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2013, vol. 18, no 4, pp. 63–68. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890) (in Russian)
4. Khoma R.E. *Thermodynamics of the Dissociation of Aminomethanesulfonic Acid and its N-Substituted Derivatives in Aqueous Solutions at 293–313 K*. Russ. J. Phys. Chem., 2017, vol. 91, no 1, pp. 76–79. <https://doi.org/10.1134/S0036024417010125>
5. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Dlubovskii R.M., Toporov S.V. *Electrochemical properties of aqueous solutions of sodium aminomethanesulfonates*. Ukr. Chem. J. 2020., vol. 86, no 11, pp. 51–64. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16>
6. Hrydina T.L., Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Fedchuk A.S., Hruzevskiy O.A. *Investigations of the antimicrobial activity of aminomethanesulfonic acids against strains of Staphylococcus aureus with different antimicrobial susceptibility*. Zaporozhye Med. J., 2019, vol. 21, no 2, pp. 234–239. <http://dx.doi.org/10.14739/2310-1210.2019.2.161502> (in Ukrainian)
7. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitsky V.P., Rakipov I.M., Vladika A.S. *Synthesis and Antioxidant and Anti-Influenza Activity of Aminomethanesulfonic Acids*. Pharm. Chem. J., 2019, vol. 53, no 5, pp. 436–439. <https://doi.org/10.1007/s11094-019-02016-w>
8. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Sniach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.V. *Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(n-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii., 2019, no 6, pp. 255–262. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262>
9. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M. *N-Alkilovani pohidni aminometansul'fokislotti yak antioksidanti*. Patent UA no 136213. publ. 12.08.2019. (in Ukrainian)
10. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. *Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acid storelated compounds in the Good buffer series*. Beilstein J. Org. Chem., 2010, vol. 6, no 31. <https://doi.org/10.3762/bjoc.6.31>
11. Khoma R.E., Osadchiy L.T., Dlubovskiy R.M. *Aminomethanesulphonic acids and its N-derivatives are components of N. Goods buffers*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2015, vol. 20, no 3, pp. 66–75. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005) (in Russian)
12. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. *(Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review*. RSC Adv., 2015, vol. 5, no 39, pp. 30989–31003. DOI: 10.1039/c4ra15453c
13. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V. *Aminomethansulfonic and alkylaminomethansulfonic buffer systems*. Ukr. Chem. J., 2019, vol. 85, no 9, pp. 3–16. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16> (in Russian)
14. Fiume M.M., Heldreth B.A., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Marks J.G., Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen F.A. *Safety Assessment of Ethanolamine and Ethanolamine Salts as Used in Cosmetics*. Int. J. Toxicol., 2015, vol. 34, no 2, pp. 84S–98S. <https://doi.org/10.1177/1091581815596439>
15. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Ishkov Yu.V., Bienkovska T.S., Rakhitskaya E.M. *Equilibrium processes in $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ solutions*. Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91, no 4, pp. 583–592. <https://doi.org/10.1134/S1070363221040010>
16. Asuero A. *Buffer Capacity of a Polyprotic Acid: First Derivative of the Buffer Capacity and pK_a Values of Single and Overlapping Equilibria*. Critical Rev. Anal. Chem., 2007, vol. 37, no 4, pp. 269–301. <http://dx.doi.org/10.1080/10408340701266238>
17. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Bud'ko L.S., Osadchiy L.T. *Buffer solutions based on glycine*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2018, vol. 23, no 1, pp. 109–122. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124551](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124551) (in Ukrainian)