

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
Факультет хімії та фармації  
Кафедра аналітичної хімії

## Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти бакалавра

на тему: «Електрохімічні властивості сульфамінату метиламонію»

«Electrochemical properties of the methylammonium sulfaminat»

Виконав: студент заочної форми навчання  
напряму підготовки 6.040101 Хімія

**Бакалов Валерій Вікторович**

Керівник: к. х. н., доц. Хома Р. Є. \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент: д. х. н., доц. Топоров С. В.

Рекомендовано до захисту:  
протокол засідання кафедри  
№ 14 від 19 червня 2019 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії №\_\_  
протокол № \_\_ від «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 р.  
Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.  
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії  
\_\_\_\_\_ д. х. н., проф. Ішков Ю. В.  
(підпис)

**Одеса – 2019**

## Реферат

Дипломна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню електрохімічних властивостей водних розчинів сульфамінату метиламонію. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за важливішою тематикою кафедри “Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями” та є частиною проведених в Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища і людини (ФХІЗНСІЛ) МОН України та НАН України систематичних досліджень з уловлювання та утилізації кислих газів. Робота виконана в рамках договору про науково-технічне співробітництво між ОНУ імені І.І. Мечникова і ФХІЗНСІЛ у відділі № 3 “Теоретичних основ уловлювання кислих і основних газів” інституту.

Мета роботи: встановлення факторів, що впливають на кислотно-основні властивості та електропровідність водних розчинів сульфамінату метиламонію.

Здійснено рН-метричне та кондуктометричне дослідження кислотно-основних та електрохімічних властивостей водних розчинів сульфамінату метиламонію в діапазоні температур 293 – 313 К. Оцінено ступінь гідролізу сульфамінат-аніону. Розраховано значення граничної молярної електропровідності шляхом екстраполяції за Шидловським. Отримані активаційні параметри електропровідності системи “сульфамінат метиламонію – вода” при 293 – 313 К.

Можлива область застосування: хімічний аналіз, агрохімія, енергетика.

*Ключові слова:* сульфамінат метиламонію, водні розчини, гідроліз, електропровідність.

Кваліфікаційна робота складається з: 39 стор. машинописного тексту, 11 рис., 2 табл., 48 використаних джерел літератури.

	Стор.
<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	5
<b>СУЛЬФАМІНОВА КИСЛОТА І СУЛЬФАМІНАТИ</b> .....	5
<b>1.1. Сульфамінова кислота</b> .....	5
<b>1.2. Сульфамінати</b> .....	11
<b>1.3. Синтез сульфамінової кислоти та їх похідних</b> .....	13
<b>1.4 Аналітичні аспекти</b> .....	14
<b>1.5 Інші прикладні аспекти</b> .....	16
<b>РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....	20
<b>2.1. Методика синтезу моногідрату сульфамату метиламонію</b> .....	21
<b>2.2. Методики проведення електрохімічного експерименту</b> .....	22
<b>2.4. Методика спектрофотометричного визначення вмісту</b> <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> у розчинах</b> .....	22
<b>2.5. Результати та їх обговорення</b> .....	24
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	33
<b>ЛІТЕРАТУРА</b> .....	34

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сульфамінова кислота, її похідні та солі (сульфамінати), як сполуки з унікальними фізико-хімічними властивостями представляють науковий інтерес і мають практичне значення. Вони широко використовуються в гальваніці, ядерній техніці, енергетиці, аналітичній хімії для визначення нітрит-іонів та хлорид-іонів, а також в ацидометрії; як лікарських препаратів, дезинфікуючих засобів, гербецидів, реагентів і каталізаторів органічного синтезу [1-18].

Раніше співробітниками кафедри аналітичної хімії запропоновано м'який спосіб синтезу сульфамінату метиламонію з використанням оксиду сірки (IV) і тіоацетаміду, котрий не вимагає використання агресивних реагентів типу олеуму і хлорсульфонової кислоти [19]. Для дослідження кислотно-основних властивостей і електропровідність водних розчинів електролітів широко застосовуються електрохімічні методи (рН-, редокс-, і кондуктометрія) [20-24]. Однак в літературі не знайдені дані про гідролітичну стійкість і електропровідності водних розчинів сульфамінату метиламонію.

Тому більш детальне дослідження кислотно-основних та електрохімічних властивостей систем “сульфамінат метиламонію – вода” за допомогою методів рН- та кондуктометрії є, безумовно, актуальним завданням.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи було встановлення факторів, що впливають на кислотно-основні властивості та електропровідність водних розчинів сульфамінату метиламонію. Для реалізації вказаної мети було необхідно вирішити наступні завдання:

- провести рН- і кондуктометричне дослідження водних  $(0,1 \div 10,0) \cdot 10^{-3}$  М розчинів сульфамінату метиламонію при  $293 \div 313$  К;
- розрахувати параметри рівняння Шидловського водних  $(0,1 \div 10,0) \cdot 10^{-3}$  М розчинів сульфамінату метиламонію;
- визначити значення граничної молярної електропровідності водних розчинів сульфамінату метиламонію;

- визначити енергію, ентальпію і ентропію активації електропровідності водних розчинів сульфамінату метиламонію.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше для водних розчинів сульфамінату метиламонію оцінено ступінь його гідролізу, визначені значення граничної молярної електропровідності при 293 – 313 К; вперше встановлено активаційні параметри електропровідності досліджених водних розчинів; відзначена ентальпійно-ентропійна компенсація.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані в роботі дані можуть бути використані в хімічному аналізі, агрохімії і енергетиці.

## ВИСНОВКИ

На основі даних рН- та кондуктометрії встановлено особливості кислотно-основної поведінки та електропровідності водних розчинів сульфамінату метиламонію.

1. Визначено температурні та концентраційні залежності молярної електропровідності водних розчинів сульфамінату метиламонію в діапазоні температур 293 - 313 К.
2. Шляхом екстраполяції по Шидловському отримані чисельні значення граничних молярних електропровідностей для водних розчинів сульфамінату метиламонію в діапазоні температур 293 - 313 К.
3. Розраховані активаційні параметри електропровідності водних розчинів сульфамінату метиламонію в діапазоні температур 298 – 308 К.
4. Відзначено відносне зниження рухливості іонів водню в розчинах сульфамінату метиламонію, порівняне з величиною рухливості при перенесенні по ланцюгах Н-зв'язків води.
5. Визначено температурні і концентраційні області освіти активованих комплексів при електропровідності в водних розчинах сульфамінату метиламонію, обумовлені за рахунок процесів асоціації і дисоціації. Зазначені компенсаційні ефекти в активаційних параметрах електропровідності зазначених водних розчинах.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Yoshikubo K., Suzuki M. *Sulfamic acid and sulfamates*. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons. 2000. 13 p. DOI: 10.1002/0471238961.1921120625151908.a01
2. Spillane W., Malaubier J.-B. *Sulfamic Acid and Its N- and O-Substituted Derivatives*. *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114, N 4. P. 2507-2586. DOI: 10.1021/cr400230c
3. Xu Y., Yan H.-K. *Thermodynamics of Ionization of Aqueous Sulfamic Acid, an Almost-Strong Electrolyte*. *J. Solution Chem.* 1993. Vol. 22, N 10. P. 919-926. DOI: 10.1007/bf00646603
4. Pat. 7183246 USA, IC C11D 17/00. *Cleaning/disinfectant composition to clean surfaces*. Schulhoff J., Schaal C. Publ. 27.02.2007
5. Pat. 5186946 USA, IC A01N 59/02. *Disinfectant with wide spectrum germicidal activity*. Vallieres L. Publ. 16.02.1993.
6. Максим В.И., Стандритчук О.З. *Диаграммы растворимости систем сульфамат никеля-вода, сульфамат кобальта-вода*. *Журн. прикл. химии*. 2007. Т. 80, № 7. С. 1079-1086.
7. Золотарева Л.П., Месонжник Л.К. *Применение гербицидов при выращивании посадочного материала в лесных питомниках Пермской области*. *Леса Урала и хозяйство в них*. 1972. № 7. С. 187-194.
8. Максим В.И., Стандритчук О.З., Литовченко О.В., Бреславський А.Я. *Перспективи використання сульфаматів ванадію, марганцю і хрому для підживлення мікроелементами рослин та тварин*. XVI-е читання В.В. Подвысоцкого: Бюллетень матеріалів научної конференції. 18-19 мая 2017 г. Одесса: УкрНИИ медицини транспорту, 2017. С. 213-215.
9. Gieling R.G., Babur M., Mamnani L., Burrows N., Telfer B.A., Carta F., Winum J.-Y., Scozzafava A., Supuran C.T., Williams K.J. *Antimetastatic Effect of Sulfamate Carbonic Anhydrase IX Inhibitors in Breast Carcinoma Xenografts*. *J. Med. Chem.* 2012. Vol. 55, N 11. P. 5591-5600. DOI: 10.1021/jm300529u
10. Shankaraiah N., Kumar N.P., Amula S.B., Nekkanti S., Jeengar M.K., Naidu V.G.M., Reddy T.S., Kamal A. *One-pot synthesis of podophyllotoxin-thiourea congeners by*

- employing NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H/NaI: Anticancer activity, DNA topoisomerase-II inhibition, and apoptosis inducing agents.* Bioorg. Med. Chem. Lett. 2015. Vol. 25, N 19. P. 4239-4244. DOI: 10.1016/j.bmcl.2015.07.100
11. Морозкина С.Н., Глуздилов И.А., Дроздов А.С., Селиванов С.И., Ковалев Р.А., Филатов М.В., Шавва А.Г. *Синтез и исследование некоторых биологических свойств сульфаматов  $\delta\alpha$ -аналогов стероидных эстрогенов.* Журн. орг. химии. 2015. Т. 51, № 3. С. 425-430.
  12. Максін В.І., Стандритчук О.З., Максін В.В., Варганова А.Д. *Метод віддалення сульфамат-йонів.* Біоресурси і природокористування. 2015. Т. 7, № 3-4. С. 28-34.
  13. Siddiqui Z.N., Ahmed N. *NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H–SiO<sub>2</sub> as a new water-compatible, recyclable heterogeneous catalyst for the synthesis of novel ( $\alpha,\beta$ -unsaturated)  $\beta$ -amino ketones via aza-Michael reaction.* Appl. Organom. Chem. 2013. Vol. 27. P.553–561. DOI: 10.1002/aoc.3031
  14. Wang B. *Sulfamic Acid: A Very Useful Catalyst.* Synlett. 2005. Vol. 2005, N 8. P. 1342-1343. DOI: 10.1055/s-2005-868479
  15. Pat. US4513006, Int. cl. A61K 31/35. *Anticonvulsantsulfamate dervatives.* Maryanoff B.E. Gardocki J.F. Publ. 23.04.1985.
  16. Бадалян О.Л., Савенков А.А., Таишева К.Х., Тертышник О.Ю. *Применение препарата топирамат в комплексной терапии эпилепсии.* Эпилепсия и пароксизмальные состояния. 2010. Т. 2, № 1. С. 25-29.
  17. Семкина Е.В., Школьникова Т.В. *Кинетика осаждения меди и никеля из электролитов, содержащих сульфамат-ион.* Вестн. нац. техн. унив. “ХПИ”. 2007. № 9. С. 46-50.
  18. Безносюк С.А., Фомина Л.В. *Моделирование строения сульфаматных аквакомплексов иридия (IV, III) и механизмов их активации в электрохимическом осаждении металла на поверхность арсенида галлия.* Изв. Алтайского гос. унив. Химия. 2003. С. 7-12.
  19. Хома Р.Е., Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О., Шестака А.А., Короева Л.В., Цапко М.Д., Эннан А.А. *Синтез, спектральные характеристики и некоторые свойства сульфамината метиламмония. Новый путь к производным сульфаминовой*

- кислоты. Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55, № 12. С. 1939-1941. DOI: 10.1134/S0036023610120016
20. Хома Р.Е. *Электрохимические свойства системы “оксид серы (IV) – вода”*. Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 1. С. 44-50. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.1(45).31463
21. Хома Р.Е. *Электрохимические свойства системы аминотансульфокислота – вода*. Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, № 3. С. 89-95. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179
22. 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. DOI: 10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005
23. Хома Р.Е., Чеботарев А.Н., Калараш К.Н., Осадчий Л.Т. *Электропроводность водных растворов N-алкилованных производных аминотансульфокислоты*. Вісник ОНУ. Хімія. 2018. Т. 23, № 3. С. 16-28. DOI: 10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798
24. Хома Р.Е., Чеботарев А.Н., Осадчий Л.Т., Водзинский С.В., Топоров С.В. *Кислотно-основные свойства N-н-пропил, N-н-бутил и N-н-гептил производных аминотансульфокислоты*. Вісник ОНУ. Хімія. 2019. Т. 24, № 1. С. 122-136. DOI: 10.18524/2304-0947.2019.1(69).158502
25. Notley J.M. *The hydrolysis rate of sulphamic acid* J. Appl. Chem. Biotechnol. 2007. Vol. 23, N 10. P. 717-723. DOI: 10.1002/jctb.5020231003
26. Hickling S.J., Woolley R.G. *An ab initio Hartree-Fock study of the zwitterion of sulphamic acid,  $^+H_3NSO_3^-$* . Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 166, N 1. P. 43-48. DOI: 10.1016/0009-2614(90)87047-u
27. Woolley R.G. *Ab initio geometries and frequencies for aminosulphuric acid,  $H_2NSO_2(OH)$ , and the sulphamate anion,  $H_2NSO_3^-$* . J. Mol. Struct. 1991. Vol. 228. P. 329-333. DOI: 10.1016/0166-1280(91)90069-v
28. Remko M.J. *Theoretical Study of Molecular Structure and Gas-Phase Acidity of Some Biologically Active Sulfonamides*. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107, N 5. P. 720-725. DOI: 10.1021/jp026980m

29. Huige C.J.M., Altona C.J. *Force field parameters for sulfates and sulfamates based on ab initio calculations: Extensions of AMBER and CHARMM fields*. Comput. Chem. 1995. Vol. 16, N 1. P. 56-79. DOI: 10.1002/jcc.540160106
30. Whitfield D.M., Lamba D., Tang T.-H., Csizmadia I.G. *Binding properties of carbohydrate sulfamates based on ab initio  $6-31+G^{**}$  calculations on N-methyl and N-ethyl sulfamate anions*. Carbohydr. Res. 1996. Vol. 286. P. 17-39. DOI: 10.1016/0008-6215(96)00032-8
31. Xu Y., Yan H.-K. *Thermodynamics of ionization of aqueous sulfamic acid, an almost-strong electrolyte*. J. Solution Chem. 1993. Vol. 22, N 10, P. 919-926. DOI: 10.1007/bf00646603
32. Andersen K.K., Kociolek M.G. *Acidity of Cyclic Sulfamates: Study of Substituted 1,2,3-Benzoxathiazole 2,2-Dioxides and Theoretical Investigation of the Effect of Conformation on Acidity*. J. Org. Chem. 1995. Vol. 60, N 7. P. 2003-2007. DOI: 10.1021/jo00112a022
33. Littlejohn D., Wizansky A.R., Chang S.G. *The dissociation constant and acid hydrolysis rate of hydroxysulfamic acid*. Can. J. Chem. 1989. Vol. 67, N 10. P. 1596-1598. DOI: 10.1139/v89-243
34. Belyaev A.V., Emel'yanov V.A., Khramenko S.P., Fedotov M.A. *NMR Study of Reactions between Pd, Ru, and Rh Nitrite Complexes with Sulfamic Acid*. Russ. J. Coord. Chem. 2001. Vol. 27, N 3. P. 184-194. DOI: 10.1023/a:1009550312656
35. Langeslay D.J., Beni S., Larive C.K. *Detection of the  $^1H$  and  $^{15}N$  NMR Resonances of Sulfamate Groups in Aqueous Solution: A New Tool for Heparin and Heparan Sulfate Characterization*. Anal. Chem. 2011. Vol. 83, N 20. P. 8006-8010. DOI: 10.1021/ac202144m
36. Kumar A.S., Iype L., Rajesh R., Varughese G., Joseph G., Louis G. *Electrical conductivity and dielectric properties of potassium sulfamate single crystals*. Cryst. Res. Technol. 2011. Vol. 46, N 10. P. 1027-1034. DOI: 10.1002/crat.201000135
37. Avranas A., Terzoglou V., Papadopoulos N. *A Conductance Investigation of Sulfamic Acid in Aqueous Solutions of Methanol, Ethanol and Isopropanol at 25 °C*. Collect. Czech. Chem. Commun. 1992. Vol. 57, N 8. P. 1613-1620.

38. Gelb R.I., Alper J.S. *Anomalous Conductance in Electrolyte Solutions: A Potentiometric and Conductometric Study of the Dissociation of Moderately Strong Acids*. Anal. Chem. 2000. Vol. 72, N 6. P. 1322-1327. DOI: 10.1021/ac991218a
39. Zhang H., Park S.-M. *Studies on the anodic decomposition products of sulfamate*. J. Appl. Electrochem. 1994. Vol. 24, N 11. P. 1182-1187. DOI: 10.1007/bf00241319
40. Rogers H., Humphrey G., Chiu A., Pei T. *A Novel and Facile One-Pot Method for the Synthesis of N-Substituted Sulfamates*. Synthesis. 2008. Vol. 2008, N 14. P. 2298-2302. DOI: 10.1055/s-2008-1067156
41. Hashemi M., Habibi A., Jahanshahi N. *Determination of cyclamate in artificial sweeteners and beverages using headspace single-drop microextraction and gas chromatography flame-ionisation detection*. Food Chem. 2011. Vol. 124, N 3. P. 1258-1263. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.07.057
42. Goodson L. *New Compounds. Methylammonium Sulfamate*. J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69, N 5. P. 1230. DOI: 10.1021/ja01197a067
43. Geary W.J. *The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds*. Coord. Chem. Rev. 1971. Vol. 7. N 1. P. 81-82. DOI: 10.1016/s0010-8545(00)80009-0
44. Avranas A., Terzoglou V., Papadopoulos N. *A conductance investigation of of sulfamic acid in aqueous solutions of methanol, ethanol and isopropanol at 25 °C*. Collect. Czech. Chem. Commun. 1992. Vol. 57, N 8. P. 1613-1620. DOI: 10.1135/cccc19921613
45. Чеботарьов О. М., Щербакова Т. М., Гузенко О. М., Рахлицька О. М. *Аналитична хімія навколишнього середовища: методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів III курсу (денного відділення) та V курсу (заочного відділення) хімічного факультету*. Одеськ. нац. ун-т імені І. І. Мечникова, 2013. 58 с.
46. *Ионная сольватация*. Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перельгин и др. М.: Наука, 1987. 320 с.
47. Крылов Е.Н., Вирзум Л.В. *Электропроводность водных растворов 4-толуолсульфокислоты*. Электронный журнал "Исследовано в России". 2005. Т. 8. С. 53-59. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/006.pdf>

48. Буданов В.В. *Об изложении теории активированного комплекса в курсе физической химии и расчетах активационных параметров химических реакций*. Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2007. Т. 50, № 6. С. 117–120.