

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

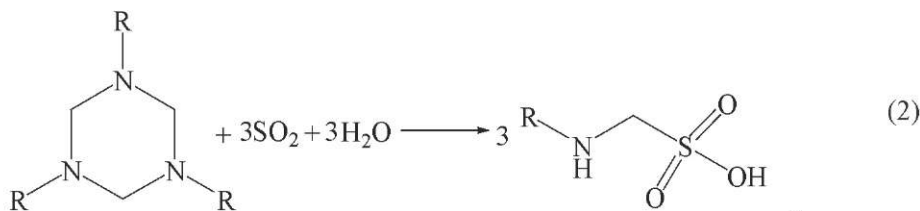
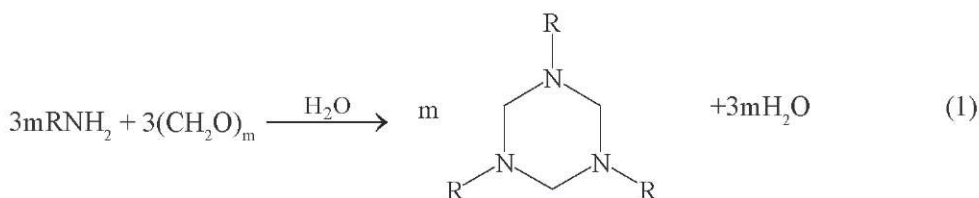
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

На основании рН-метрических исследований определены концентрационные зависимости силы N-производных аминометансульфокислоты. Установлено, что по силе сульфокислоты располагаются в ряд $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{H}_0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > (\text{HOCH}_2)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Проведена оценка границ рН буферного действия их растворов и их буферные емкости.

Ключевые слова: N-производные аминометансульфокислоты, буферные растворы, константа ионизации.

В биологических исследованиях для регулирования рН среды широкое применение нашли буферные растворы Н. Гуда [1,2]. В основном, это системы на основе соединений цвиттерионного строения, в частности аминоалкансульфокислоты, их производные и соли [1-6]. Буферные свойства растворов авторы [4-7] характеризуют, используя электрохимические методы.

Ранее для водных растворов аминометансульфокислоты (АМСК) были установлены температурная и концентрационная зависимости константы ионизации АМСК, а также температурная - предельной молярной электропроводности ее водных растворов [7]. Значения констант ионизации в литературе приведены лишь для АМСК ($\text{pK}_a = 5,75 \div 6,01$) [4, 8] и некоторых ее N-производных ($\text{pK}_a = 3,9 \div 7,9$) [6]. Авторами [9, 10] по оригинальной методике синтезирован ряд новых N-производных АМСК (R-АМСК) - перспективных компонентов буферных растворов Н.Гуда:



где R - HOCH₂CH₂ (I), (HOCH₂)₃C (II), (CH₃)₃C (III), C₆H₅CH₂ (IV) и C₆H₅ (V). По данным РСА, в случае с Tris выделен продукт гидролиза целевого соединения - гидроксиметансульфонат трис(оксиметил)аминометана, как и в случае [6]. С целью установления рK_a, границы рН буферного действия и оценки буферной емкости растворов R-АМСК (I) - (V) были проведены рН-метрическое исследование их поведения при 293 К.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали М-(гидроксиэтил)аминосulьфокиcлоту (I), гидроксиметансульфонат трис(оксиметил)аминометана (II), N-{трет-бутил)аминосulьфокиcлоту (III), N-бензиламинометансульфокиcлоту (IV) и N-фениламинометансульфокиcлоту (V), синтезированные по методике [9, 10]. Дополнительную очистку дистиллированной воды от органических примесей, растворенных кислорода и оксида углерода (IV), а также ионов NH₄⁺ и Cl⁻ проводили по методике [11].

Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра марки рН-121. В качестве электродов использовали стеклянный марки ЭСЛ 43-07 и хлорсеребряный марки ЭВЛ 1М3.

Для установления рK_a соединений I - V было проведено рН-метрическое титрование их 0,001 М водных растворов 0,01 М водным раствором NaOH (рис. 1) при 293 К.

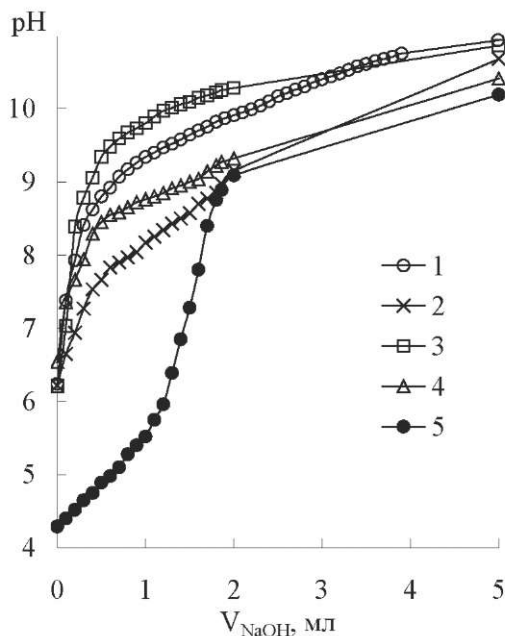


Рис. 1. рН-метрические кривые титрования водных растворов N-производных АМСК водным раствором NaOH. $V_{R-AMSK}^0 = 20$ мл $C_{R-AMSK}^0 = 0,001$ М; $C_{NaOH}^0 = 0,01$ М.
R-АМСК: I - 1; II - 2; III - 3; IV - 4; V - 5.

На основании экспериментальных данных, с использованием математической модели, учитывающей закон действующих масс (3), (4), материальный баланс по R-АМСК (5) и условие электронейтральности (6), рассчитан ион-молекулярный состав водных растворов R-АМСК (например, рис. 2).



$$Q_{\text{R-AMCK}} = [\text{RNH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^+] + [\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] \quad (5)$$

$$[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] \quad (6)$$

Согласно полученным данным (рис. 2), N-производные АМСК в водных растворах существуют при $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{R-AMCK}} < 0,5$ преимущественно в виде цвиттериона (кривая 2). Содержание аниона $\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$ (кривая 1) прямо пропорционально отношению $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{R-AMCK}}$ согласно уравнению (7), параметры которого представлены в табл. 1.

$$N_1 = A_i \cdot C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{R-AMCK}} \quad (7)$$

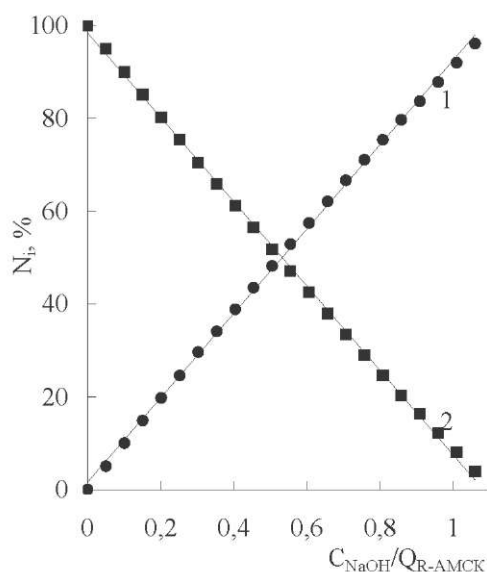


Рис. 2. Соотношение различных форм компонентов в системе $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от $C_{\text{NaOH}}/Q_{\text{R-AMCK}}$. N_i – мольная доля:

$$N_1 = \frac{[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{Q_{\text{R-AMCK}}}; N_2 = \frac{[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^+]}{Q_{\text{R-AMCK}}}$$

Таблица 1

Значения параметров в уравнении (7)
(r^2 – коэффициент корреляции; n – количество точек)

R-AMСК	A_1	r^2	N
I	92,95	0,998	21
II	99,25	0,999	21
III	82,08	0,994	21
IV	98,32	0,999	21
V	99,99	0,998	21

Используя полученные данные, были рассчитаны константы ионизации N-производных АМСК (8). Зависимости pK_a (9) от $C_{NaOH}/Q_{R-AMСК}$ представлены рис. 3.

$$K_a = \frac{[RNHCH_2SO_2O^-] \cdot [H^+]}{[R\overset{+}{N}H_2CH_2SO_2O^-]} \quad (8)$$

$$pK_a = -\lg K_a \quad (9)$$

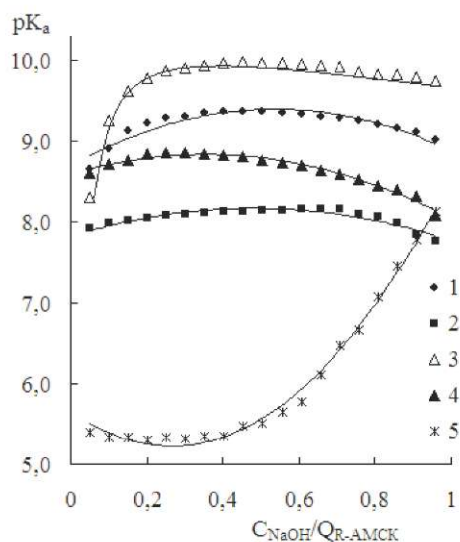


Рис. 3. Концентрационные зависимости pK_a в системах R-AMСК – NaOH – H₂O. R-AMСК: I – 1; II – 2; III – 3; IV – 4; V – 5.

Ввиду того, что зависимости $pK_a = f(C_{NaOH}/Q_{R-AMСК})$ имеют различный характер, для сравнения силы исследованных N-производных АМСК выбраны значения их

$$pK_a \text{ в точках при } \frac{[RNHCH_2SO_2O^-]}{[R\overset{+}{N}H_2CH_2SO_2O^-]} = 1 \text{ (} pK_{R-AMСК} \text{ в табл. 2)}$$

С повышением силы азотсодержащих оснований (pK_a) сила соответствующих им кислот понижается (pK_{R-AMCK}). Указанная зависимость описывается уравнением (10) с достоверностью аппроксимации².

$$pK_{R-AMCK} = 2,19 + 0,73 pK_a; \quad r^2 = 0,9842 \quad (10)$$

Сопоставляя данные табл. 1 и 2, необходимо отметить, что значения A , в уравнении (7) изменяются антибатно значениям $pH_{1/2}$. Зона эффективного буферного действия

раствора ($pH_{буф}$) лежит в области pH , при которой $\frac{1}{10} \leq \frac{[RNHCH_2SO_2O^-]}{[RNH_2^+CH_2SO_2O^-]} \leq \frac{10}{1}$ [12] (табл. 2).

Таблица 2

Кислотно-основные характеристики азотсодержащих оснований и соответствующих им аминотетрасульфо кислот

Основание	pK_a	Сульфокислота	pK_{R-AMCK}	$pH_{буф}$
NH_3	4,76 [13]	АМСК	5,75* [4, 8]	
$HOCH_2CH_2NH_2$	9,20 [14]	I	9,36	7,83 – 9,91
$(HOCH_2)_3CNH_2$	8,30 [15]	II	8,16	6,94 – 8,85
$(CH_3)_3CNH_2$	10,59 [14]	III	9,96	9,06 – 10,29
$C_6H_5CH_2NH_2$	9,34 [14]	IV	8,76	7,66 – 9,25
$C_6H_5NH_2$	4,58 [14]	V	5,51	4,52 – 10,19

* значение для термодинамической константы. Буферная емкость раствора (P)

$$\beta = \frac{dC}{dpH} \quad (11)$$

где dC - число молей добавленного основания (OH^-), которое вызвало численно равное увеличение концентрации основания ($RNHCH_2SO_2O^-$) за счет присутствующего в растворе сопряженной кислоты ($RNH_2^+CH_2SO_2O^-$), согласно:



Согласно данным, представленным на рис. 4, с ростом соотношения

$$\frac{[RNHCH_2SO_2O^-]}{[RNH_2^+CH_2SO_2O^-]} = 1, \text{ буферная емкость систем с R-AMCK I – IV увеличивается,}$$

а V - уменьшается.

$$\text{При } \frac{[RNHCH_2SO_2O^-]}{[RNH_2^+CH_2SO_2O^-]} \geq 0,7 \text{ } \beta, \text{ симбатно изменяется } pK_a \text{ соответствующих}$$

R-AMCK.

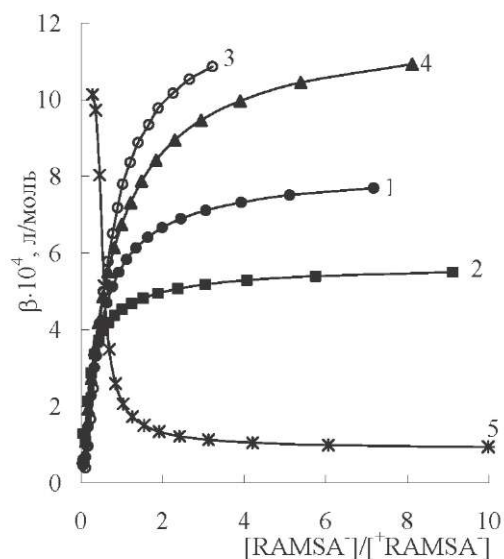


Рис. 4. Зависимость буферной емкости (β) растворов R-AMCK – NaOH – H₂O от соотношения

$$\frac{[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{[\text{RNH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]} \text{ R-AMCK: I – 1; II – 2; III – 3; IV – 4; V – 5.}$$

Таким образом, определены концентрационные зависимости силы N-производных AMCK, границы pH буферного действия их растворов, а также установлены их буферные емкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Good N.E., Winget G.D., Winter W., Connolly T.N., Izawa S., Singh R.M.M. Hydrogen Ion Buffers for Biological Research II Biochemistry. - 1966. - Vol 5, No 2 - P. 467-477.
2. Good N.E., Izawa S. Hydrogen ion buffers II Methods Enzymol. - 1972. - Vol. 24. - P. 53-68.
3. Grady J.K., Chasteen N.D., Harris D.C. Radicals from "Good's" Buffers // Analyt. Biochem. - 1988. - No 173. - P. 111-115.
4. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid II Can. J. Chem. - 1988. - V. 66. - P. 3038-3043.
5. 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.
6. Long R.D., Milliard Jr. N.R, 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 II Beilstein Journal of Organic Chemistry. - 2010. - Vol. 6, No 31. doi:10.3762/bjoc.6.31
7. Хома P.E. Электрохимические свойства системы аминотансульфонокислота - вода II Вестник ОНУ. Химия- 2013.-Т. 18, №3. -С. 89-95.
8. Bickerton J., MacNab J.I., Skinner H.A., Pilcher G. Enthalpies of solution of some aromatic sulphonic acids and of some aminosulphonic acids II Thermochemica Acta. - 1993. - No 222. - P. 69-77.
9. Патент України на корисну модель UA 06510 МПК C07C 309/00, 309/15 Спосіб одержання N-похідних амінометансульфонової кислоти /Хома P.C., Еннан А.А., Коросва Л.В., Лаврека О.О., Гельмбольдт В.О. Заявл. 29.05.2012; Опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22 2012.

10. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Корова Л.В. "Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики α -(гидроксиэтил)аминометансульфокислоты" // Журн. общ. химии. - 2013. - Т. 83, № 5. - С. 834-836.
11. Корякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. - М.: Химия, 1974. - 407 с.
12. Harvey D.T. Modern analytical chemistry. 2000. - P. 167.
13. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник химика. К.: Наукова думка, 1974. - 991 с.
14. Hall H.K., Jr. Correlation of the Base Strengths of Amines // J. A.m. Chem. Soc. 1957. - Vol. 79, No 20. - P. 5441-5444.
15. El-Harakany A.A., AbdelHalima F.M., Barakata O. Dissociation constants and related thermodynamic quantities of the protonated acid form of tris-(hydroxymethyl)-aminomethane in mixtures of 2-methoxyethanol and water at different temperatures. // J. Electroanal. Chem. - 1984. - Vol. 162, No 1-2. - P. 285-305. DOI:10.1016/S0022-0728(84)80171-0.
16. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. - М.: Мир, 1975. - 240 с.

Стаття надійшла до редакції 30.10.13

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 N-ПОХІДНИХ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТИ

Резюме

На основі рН-метричних досліджень визначені концентраційні залежності сили N-похідних амінометансульфокислот. Встановлено, що за силою сульфокислоти розташовуються в ряд $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}-\text{HCH}_2\text{SO}_3\text{H} > (\text{HOCH}_2)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Проведена оцінка границь рН буферної дії їх розчинів та їх буферні ємності.

Ключові слова- N-похідні амінометансульфокислоти, буферні розчини, константа іонізації.

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 ACIDS N-DERIVATIVES

Summary

On the basis of the pH-metric studies the concentration-dependence forces N-derivatives aminomethanesulphonic acids have been determined. It is found sulphonic acids arranged in series $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}-\text{HCH}_2\text{SO}_3\text{H} > (\text{HOCH}_2)_3\text{CNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$. The estimation of the buffering solutions and buffers capacity has been done.

Keywords: aminomethanesulphonic acids N-derivatives, buffers, ionization constant.