Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії

Київська Конференція
з Аналітичної Хімії
Сучасні Тенденції
2017

Тези доповідей
Київської Конференції з аналітичної хімії
Сучасні Тенденції
2017

Book of Abstracts
Kyiv Conference on analytical chemistry
Modern Trends
2017

18-21 жовтня 2017, Київ

Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії

Тези доповідей
Київської Конференції з аналітичної хімії
Сучасні Тенденції
2017

Book of Abstracts
Kyiv Conference on analytical chemistry
Modern Trends
2017

18–21 жовтня 2017, Київ

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ N-АЛКІЛОВАНИХ ПОХІДНИХ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТИ

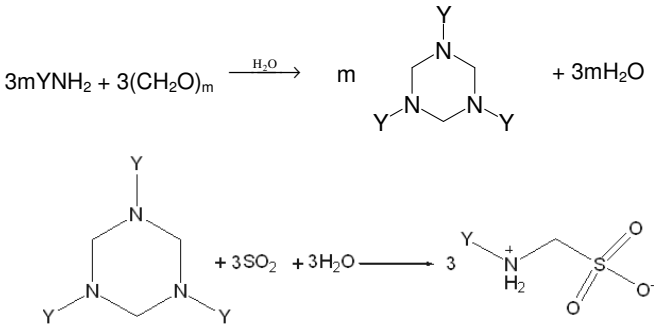
Р.Є. Хома[1,2], О.Л. Рой[1], О.М. Чеботарьов[1], А.А.-А. Еннан[2]

[1]Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса; email: rek@onu.edu.ua
[2]Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса

Аміометансульфокислота (AMSA) та її N-алкіловані похідні є важливим в прикладному відношенні класом N,S-вмісних органічних сполук. Інтерес до вказаної групи сполук продиктований їх специфічними фізико-хімічними властивостями (зокрема, значення pK_a цих кислот знаходяться в області фізіологічних pH (6,8 – 7,8) і широким спектром біологічної активності [1].

Метою роботи було встановлення термодинамічних функцій дисоціації N-алкілованих похідних AMSA та границі pH буферної дії їх водних розчинів.

N-похідні AMSA одержували за двохстадійною схемою синтезу [2]:



(1)

(2)

де Y – CH_3, $HOCH_2CH_2$, *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9, $(CH_3)_3C$, *н*-C_7H_{15}, *н*-C_8H_{17} та $C_6H_5CH_2$.

На основі даних pH-метрії, з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас (3), (4), матеріальний баланс за YAMSA (5) та умову електронейтральності (6), розраховано іон-молекулярний склад систем YAMSA – NaOH – H_2O в області 293–313 К .

$$Y\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^- \rightleftarrows YNHCH_2SO_3^- + H^+, \quad (3)$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad (4)$$

$$Q_{YAMSA} = [Y\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-] + [YNHCH_2SO_3^-] \quad (5)$$

$$[YNHCH_2SO_3^-] + [OH^-] = [H^+] + [Na^+] \quad (6)$$

Використовуючи отримані дані, були розраховані константи іонізації YAMSA (7). Отримані залежності pK_{YAMSA} від C_{NaOH}/Q_{YAMSA}.

$$K_{YAMSA} = \frac{[YNHCH_2SO_3^-]\cdot[H^+]}{[Y\overset{+}{N}H_2CH_2SO_3^-]}, \quad (7)$$

$$pK_{YAMSA} = -\lg K_{YAMSA}. \quad (8)$$

Через те, що залежності $pK_{YAMSA} = f\,(C_{NaOH}/Q_{YAMSA})$ мають різний характер [3, 4], для порівняння сили досліджених YAMSA (за рівнянням 3) були обрані значення їхніх pK_{YAMSA} в ізоелектричній точці при $m = 4{,}75\times10^{-4}$ М. З підвищенням сили нітрогенвмісних основ (pK_a) сила відповідних їм кислот (pK_{YAMSA}) знижується. Вказана залежність описується рівнянням (9).

$$pK_{YAMSA} = 2{,}32 + 0{,}712\times pK_a;\ r^2 = 0{,}982;\ n = 7 \quad (9)$$

Залежності $pK_{YAMSA} = f\,(T)$ описуються рівнянням (10). Значення термодинамічних функцій для процесу кислотно-основної дисоціації аміометансульфокислот (8) можуть бути отримані рішенням рівнянь (11-13) [5].

$$pK_{Y\text{-}AMCK} = \frac{A_i}{T} - B_i + C_i\times T, \quad (10)$$

$$\Delta G = \ln(10)\times R\times(A_i - B_i\times T + C_i\times T^2) \quad (11)$$

$$\Delta H = \ln(10)\times R\times(A_i - C_i\times T^2) \quad (12)$$

$$\Delta S = \ln(10)\times R\times(B_i - 2\times C_i\times T) \quad (13)$$

де ΔG – зміна енергії Гіббса, Дж/моль; ΔH – зміна ентальпії, Дж/моль; ΔS – зміна ентропії, Дж/моль×К; R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль×К).

Для вивчених кислот константи рівняння (10) A_i, B_i та C_i зв'язані між собою прямо пропорційними залежностями (14) та (15).

$$B_i = (156{,}91 \pm 12{,}51) - (2{,}2233\pm 0{,}0041)\times10^{-2}\times A_i;\ r^2 = 0{,}998 \quad (14)$$

$$C_i = (-20{,}629 \pm 1{,}427) + (3{,}3247 \pm 0{,}0047)\times10^{-3}\times A_i;\ r^2 = 0{,}998 \quad (15)$$

При цьому параметри рівняння (10) змінюються симбатно з електроноакцепторною здатністю (c_i) замісників при атомі N:

$$A_i = (-2{,}7984 \pm 0{,}2604)\times10^{-6} + (1{,}5095 \pm 0{,}1474)\times10^{-6}\times c_i;\ r^2 = 0{,}972 \quad (16)$$

N-алкілування AMSA призводить до зміни знака температурних залежностей ΔH і ΔS дисоціації в ізоелектричній точці на протилежний. Посилення електронодонорних властивостей алкільного заступника у атома N аміометансульфокислот призводить до збільшення кутів нахилу залежностей ΔH (T) і ΔS (T), що в свою чергу негативно позначається на ΔG (T)–залежності. Зазначена дія частково послаблюється за рахунок ентальпійно -ентропійної компенсації.

Зона ефективної буферної дії розчинів N-гідроксиетил, N-пропіл, N-бутил та N-гептил похідних AMSA дозволяють підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних pH (6,8 – 7,8).

1. *Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., H.M.V.M. Soares*, RSC Adv., 2015, 5, P. 30989–31003.
2. *Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В.*, Журн. общ. химии., 2013, 83 (5), С. 834-836. DOI: 10.1134/S1070363213050149
3. Хома Р.Е., Вісник ОНУ. Хімія, 2013, 18 (4), С. 63-68. DOI: 10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890
4. Хома Р.Е., Осадчий Л.Т., Длубовский Р.М. Вісник ОНУ. Хімія, 2015, 20 (3), С. 66-75. DOI: 10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005
5. Хома Р.Е. Журн. физич. химии., 2017, 91 (1), С. 79-82. DOI: 10.1134/S0036024417010125