

РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$

© 2021 г. Р. Е. Хома^{a,b,*}, А. А. Эннан^a, Р. М. Длубовский^a, Ю. В. Ишков^b,
Т. С. Беньковская^a, Е. М. Рахлицкая^b

^a Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека Министерства образования
науки и Национальной академии наук Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082 Украина

^b Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, Одесса, 65082 Украина

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

Поступило в Редакцию 1 марта 2021 г.

После доработки 1 марта 2021 г.

Принято к печати 11 марта 2021 г.

Проведено рН-, редокс- и кондуктометрическое исследование кислотно-основного взаимодействия в системах N-алкиламинометансульфокислота–2-аминоэтанол–вода (алкил = метил, 2-гидроксиэтил, трет-бутил, бензил) в интервале температур 293–313 К. Рассчитаны ион-молекулярный состав исследуемых растворов, константы образования ассоциатов – ионных пар и триад. Выявлены корреляции относительной устойчивости ионных ассоциатов с липофильностью ($\lg P_{\text{ow}}$) и с силой (pK_a) образующих их кислот.

Ключевые слова: N-алкиламинометансульфокислоты, 2-аминоэтанол, кислотно-основное равновесие, ионные ассоциаты

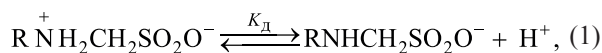
DOI: 10.31857/S00444460X21040016

Этаноламины, в частности 2-аминоэтанол, и их производные широко используются в качестве хемосорбентов кислых газов (SiF_4 , SO_2 , CO_2 , H_2S и др.) [1–13]. Их соли и комплексные соединения нашли применение при получении хемосорбентов-амфолитов, способных в зависимости от условий поглощать как кислые, так и основные газы [14, 15]. Известны буферные растворы на основе 2-аминоэтанола [16–19]. Аминометансульфокислота и ее N-алкилпроизводные применяются как компоненты буферных растворов Гуда вследствие их специфических физико-химических свойств и широкого спектра биологической активности [20–23].

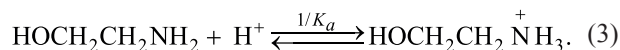
Совместное использование слабоосновного 2-аминоэтанола [24] и слабокислой аминометансульфокислоты [25, 26] в составе буферных растворов может расширить границы рН их буферного действия и увеличить буферную емкость [27]. Указанные характеристики зависят от ион-молеку-

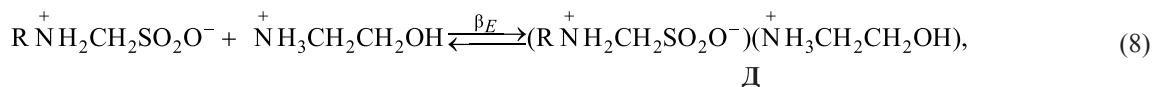
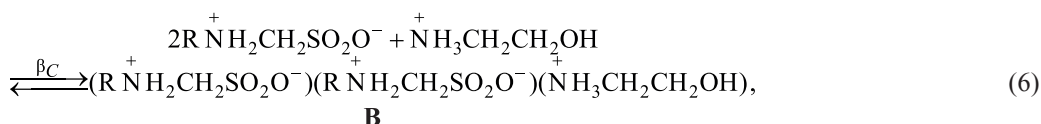
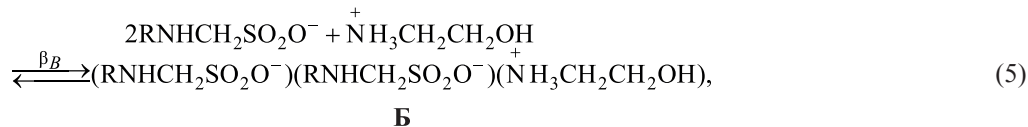
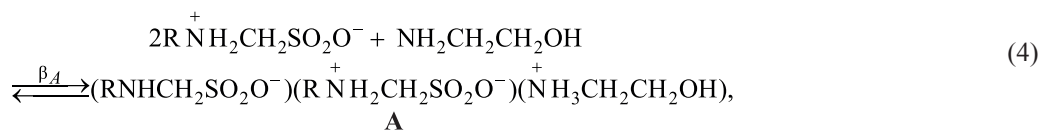
лярного состава растворов, констант диссоциации и ассоциации.

Нами выявлены факторы, влияющие на ион-молекулярный состав растворов N-алкиламинометансульфокислота–2-аминоэтанол–вода и рассчитаны константы равновесных процессов при 293–313 К. Аминометансульфокислоты в водных растворах преимущественно находятся в виде цвиттер-ионов ($\geq 95\%$) [28], продукты диссоциации которых – аминометансульфонат-ионы (1). Автопротолиз воды описывается уравнением (2). В водных растворах 2-аминоэтанол протонируется (3).



$\text{R} = \text{H}$ (1), CH_3 (2), HOCH_2CH_2 (3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (4), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (5).





В системах N-алкиламинометансульфоукислота–2-аминоэтанол–вода [29–31] существует вероятность образования ионных триад (4)–(6) и пар (7), (8), а также ион-молекулярных соединений (9) при протекании кислотно-основных реакций и ассоциации за счет электростатического взаимодействия и образования Н-связей.

С учетом закона действующих масс [уравнения (1)–(9)], уравнения материального баланса по аминотансульфоукислоте **1–5** (10), 2-аминоэтанолу **6** (11) и условия электронейтральности (12) [32] получаем систему уравнений (10)–(12).

$$c_{1-5} = [\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + 2c_{\text{А}} + 2c_{\text{Б}} + 2c_{\text{В}} + c_{\text{Г}} + c_{\text{Д}} + c_{\text{Е}}, \quad (10)$$

$$c_6 = [\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2] + [\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3] + c_{\text{А}} + c_{\text{Б}} + c_{\text{В}} + c_{\text{Г}} + c_{\text{Д}} + c_{\text{Е}}, \quad (11)$$

$$[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-] + [\text{OH}^-] + C_{\text{II}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3] + c_{\text{В}} + c_{\text{Д}} + c_{\text{Е}}, \quad (12)$$

$$c_{\text{А}} = [(\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-) \cdot (\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})],$$

$$c_{\text{Б}} = [(\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-) \cdot (\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})],$$

$$c_{\text{В}} = [(\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-) \cdot (\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})],$$

$$c_{\text{Г}} = [(\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})],$$

$$c_{\text{Д}} = [(\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})],$$

$$c_{\text{Е}} = [(\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})].$$

Для определения электрохимических характеристик системы N-алкиламинометансульфоукислота–2-аминоэтанол–вода проведено рН-, редокс- и кондуктометрическое титрование 0.01 М. растворов аминотансульфоукислот **1–5** водным 0.10 М. раствором 2-аминоэтанола **6** в интервале температур 293–313 К (рис. 1–3).

Для системы аминотансульфоукислота **1–2**-аминоэтанол первые экстремумы (минимумы) на дифференциальных рН-метрических кривых титрования (табл. 1) наблюдаются при молярном соотношении компонентов основание–кислота 0.44–0.72 (~0.5), что, по-видимому, соответствует образованию ионных триад (ассоциатов **А**, **Б** или **В**). Вторые экстремумы, при молярном соотношении основание:кислота = 0.96–1.16 (~1.0), вероятно, обусловлены образованием ионных пар **Г** или/и **Д**, а также ион-молекулярного ассоциата **Е**. Указанным эффектам соответствуют 2 и 4 экстремумы на дифференциальной редокс-метрической кривой титрования (табл. 2), а также изломы на кондуктометрической кривой титрования (рис. 3, табл. 3).

Подобное поведение наблюдается и в системе аминотансульфоукислота **5–2**-аминоэтанол. Первому экстремуму (минимуму) на дифференциаль-

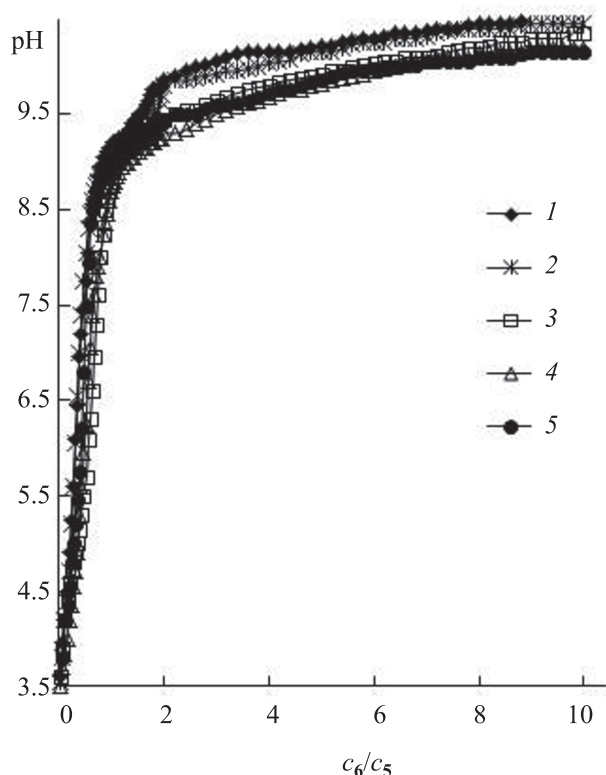


Рис. 1. pH-Метрические кривые титрования водного раствора N-бензиламиноэтансульфокислоты **5** водным раствором 2-аминоэтанола **6**. V_5^0 25 мл, c_5^0 0.01 моль/л, c_6^0 0.1 моль/л; T , К: 293 – 1, 298 – 2, 303 – 3, 308 – 4, 313 – 5.

ной pH-метрической кривой титрования (рис. 1, основание:кислота = ~ 0.50) соответствует второй эффект (максимум) на кондуктометрической кривой (рис. 3, табл. 3) при 293 К. Положение второго экстремума (максимума) на дифференциальной pH-метрической кривой титрования (соотношение основание–кислота ~ 1.00) совпадает с положением третьего экстремума (максимума) на дифференциальной редокс-метрической кривой титрования и четвертого излома на кондуктометрической кривой.

В системе с аминотансульфокислотами **2**, **4** положения экстремумов на дифференциальных pH-метрических кривых титрования смещены в область меньших значений молярных соотношений основание–кислота по сравнению с системами кислота **1**–2-аминоэтанол **6** и кислота **5**–2-аминоэтанол **6** (табл. 1, рис. 1, кривые потенциометрического титрования кислот **1**–**4** однотипны с кривыми титрования кислоты **5**). На дифференциальных

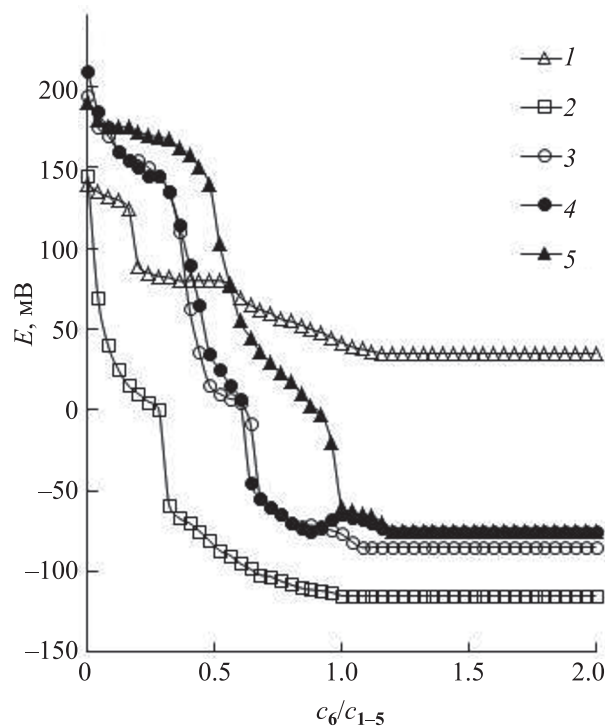


Рис. 2. Редоксметрические кривые титрования водных растворов R- аминотансульфокислот **1**–**5** (**1**–**5**) водным раствором 2-аминоэтанола **6** при 293 К. V_{1-5}^0 25 мл, c_{1-5}^0 0.01 моль/л, c_6^0 0.1 моль/л. R = Н (**1**), CH₃ (**2**), HOCH₂CH₂ (**3**), (CH₃)₃C (**4**), C₆H₅CH₂ (**5**).

pH-метрических кривых титрования системы с кислотой **4** наблюдаются по три экстремума в области температур 298–313 К (табл. 1).

Отрицательные значения Δk (рис. 3, табл. 3) указывают на образование слабодиссоциирующих частиц или/и менее подвижных ионов [33, 34], что подтверждается результатами расчетов, приведенных ниже.

На основании данных pH-метрического титрования с использованием вышеописанной физико-химической модели рассчитан ион-молекулярный состав систем N-алкиламиноэтансульфокислота–2-аминоэтанол–вода (например, рис. 4). Согласно полученным данным, аминотансульфокислоты в исследованных растворах при $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} < 0.5$ существуют преимущественно в виде цвиттер-ионов (кривые 2а и 2б), подобно системам RNHCH₂SO₃H–RNHCH₂SO₃K (RNHCH₂SO₃Na)–H₂O [34]. При этом доля анионов RNHCH₂SO₂O[–] (кривые 1а и 1б) меньше 1%, в

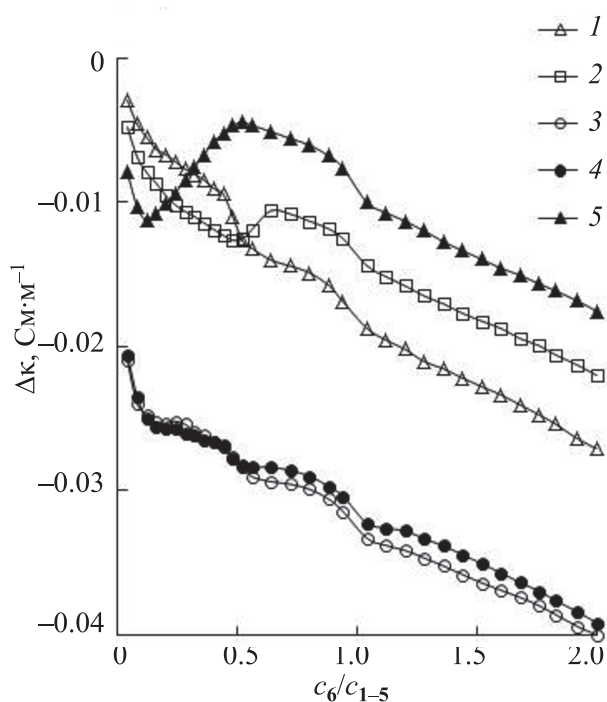


Рис. 3. Кондуктометрические кривые титрования водных растворов R-аминометансульфокислот 1–5 (1–5) водным раствором 2-аминоэтанола 6 при 293 К. V_{1-5}^0 25 мл, c_{1-5}^0 0.01 моль/л, c_6^0 0.1 моль/л; $\Delta\kappa = \kappa_3 - \kappa_2 - \kappa_1$, где κ_1 – удельная электропроводность (См·м⁻¹) системы основание 6–H₂O; κ_2 – удельная электропроводность (См·м⁻¹) системы кислота 1–5–H₂O; κ_3 – удельная электропроводность (См·м⁻¹) системы кислота 1–5–основание 6–H₂O.

Указанные процессы обуславливают появление первых эффектов на редоксметрических кривых: скачка на интегральной (рис. 2, 1) и максимума на дифференциальной кривой (табл. 2).

В отличие от незамещенной аминотетансульфокислоты 1, ее N-(2-гидрокси)этил- и N-бензил-производные при соотношениях $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} < 0.5$ образуют только отрицательно заряженные ионные триады Б. Косвенно подтверждает образование заряженных триад в системе с N-бензил аминотетансульфокислотой 5 участок на кондуктометрической кривой, на котором значения $\Delta\kappa$ увеличиваются.

Для систем с кислотами 1, 3, 5 при $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} < 0.5$ 2-аминоэтанол 6 находится в виде протонированной формы N⁺H₃CH₂CH₂OH (рис. 4а, 5) и ионных ассоциатов А и/или Б (рис. 4а, 6); доля протонированной формы прибли-

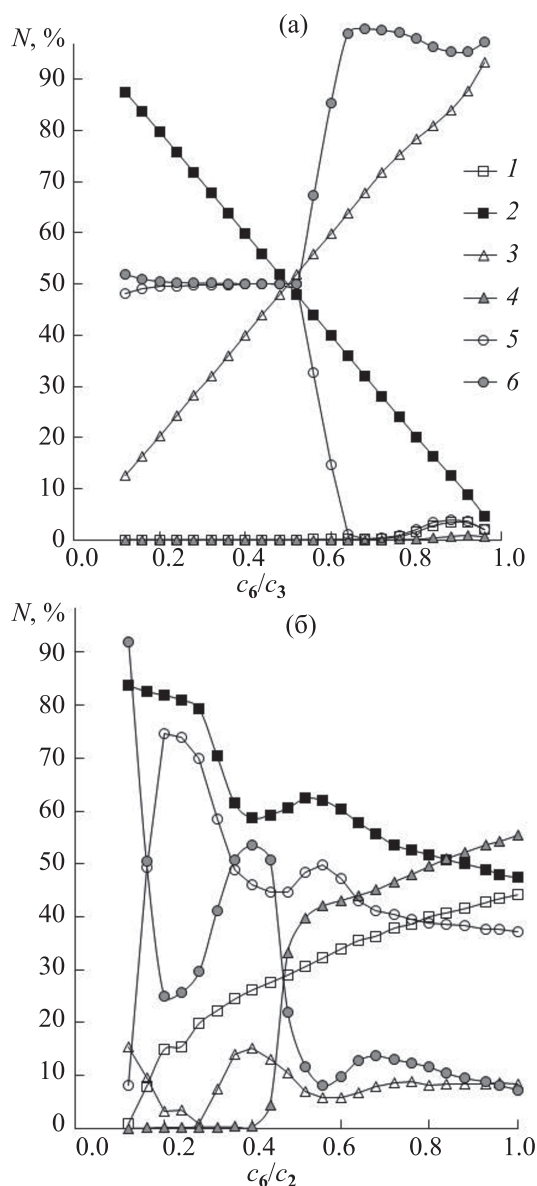


Рис. 4. Соотношение различных форм (А–Д) компонентов в системах RNHCH₂SO₃H (2, 3)–NH₂CH₂CH₂OH (6)–H₂O в зависимости от соотношения $c_6/c_{2,3}$ при 293 К. R = HOCH₂CH₂ (а); CH₃ (б). Мольная доля:

$$N_1 = \frac{[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{c_{2,3} + c_B + c_D + c_E}; N_2 = \frac{[\text{RNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{c_{2,3} + c_A + c_C + c_E};$$

$$N_{3a} = \frac{c_{2,3}}{c_3}; N_{3b} = \frac{c_{2,3}}{c_2};$$

$$N_4 = \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]}{c_6};$$

$$N_5 = \frac{[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]}{c_6};$$

$$N_{6a} = \frac{c_B + c_D + c_E}{c_6}; N_{6b} = \frac{c_A + c_C + c_E}{c_6}.$$

Таблица 2. Характеристики редокс-метрических кривых титрования 0.01 М. растворов аминотансульфокислоты 1–5 0.1 М. водным раствором 2-аминоэтанола **6** при 293 К

Эффект	c_6/c_{1-5}	Интегральная кривая	Дифференциальная кривая	
		E , мВ	вид	dE/dpc_6 , мВ
1				
1-й	0.20	89	Максимум	376
2-й	0.50	80	Минимум	0
3-й	0.60	70	Максимум	279
4-й	0.80	55	Минимум	63
5-й	1.00	42	Максимум	198
6-й	1.20	35	Плато	0
2				
1-й	0.20	10	Минимум	53
2-й	0.32	−59	Максимум	1053
3-й	0.40	−70	Минимум	68
4-й	0.50	−85	Максимум	187
5-й	1.00	−115	Плато	0
3				
1-й	0.20	155	Минимум	0
2-й	0.40	166	Максимум	1066
3-й	0.60	0	Минимум	71
4-й	0.68	−54	Максимум	1883
5-й	1.00	−85	Плато	0
4				
1-й	0.05	30	Максимум	830
2-й	1.00	−66	Минимум	−266
3-й	1.20	−75	Плато	0
5				
1-й	0.05	103	Максимум	1133
2-й	0.75	310	Минимум	240
3-й	1.00	−60	Максимум	2477
4-й	1.20	−75	Плато	0

Таблица 3. Характеристики кондуктометрических кривых титрования 0.01 М. растворов аминотансульфокислоты 1–5 0.1 М. водным раствором 2-аминоэтанола **6** при 293 К

Кислота	Эффект	c_6/c_{1-5}	$\Delta\kappa$, См·м ^{–1}	Вид
1	1-й	0.50	–0.0111	Излом
	2-й	1.00	–0.0185	Излом
2	1-й	0.50	–0.0127	Минимум
	2-й	0.64	–0.0106	Максимум
	3-й	1.00	–0.0144	Излом
3	1-й	0.20	–0.0253	Минимум
	2-й	0.50	–0.0290	Излом
	3-й	1.00	–0.0144	Излом
4	1-й	0.20	–0.0257	Минимум
	2-й	0.50	–0.0282	Излом
	3-й	1.00	–0.0323	Излом
5	1-й	0.12	–0.0113	Минимум
	2-й	0.50	–0.0045	Максимум
	3-й	0.80	–0.0060	Излом
	4-й	1.00	–0.0100	Излом

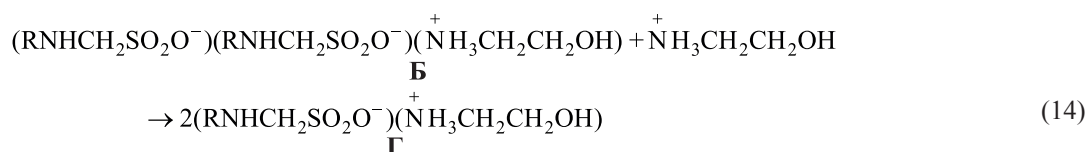
Таблица 4. Значения коэффициентов A_i и B_i в уравнении (18) для ионных ассоциатов А–Д

T, K	$pK_{1-5} [26]$	A_i	B_i , л/моль	R^2 ^a	c_6/c_{1-5}	A_i	B_i , л/моль	R^2 ^a	c_6/c_{1-5}	A_i	B_i , л/моль	R^2 ^a	c_6/c_{1-5}
1													
		А					Б					Г	
293	9.24	-10.83	16.10	0.9798	0–0.20	-6.379	-256.9	0.9764	0.25–0.50	8.326	-1460	0.9827	0.50–1.00
298	9.31	-8.347	-114.9	0.9582	0–0.20	14.70	-1480	0.8952	0.25–0.50	-15.99	917.7	0.9054	0.50–0.70
303	9.02	-8.211	-157.7	0.9607	0–0.20	-1.612	-492.3	0.9564	0.25–0.50	10.94	-1631	0.9656	0.50–0.70
308	8.88	–	–	–	–	-0.797	-580.8	0.9451	0–0.50	-6.236	-393.7	0.9770	0.50–0.70
313	8.80	-8.052	-150.8	0.9985	0–0.20	-5.429	-255.4	0.9668	0.25–0.50	1.683	-640.3	0.9710	0.50–0.70
2													
		А					В					Д	
293	9.67	-6.922	0	0.9999	0–0.24	-12.18	505.9	0.9432	0.25–0.44	-9.079	430.9	0.9742	0.50–10.0
298	9.71	-7.031	0	0.9999	0–0.24	-7.364	195.9	0.9894	0.25–0.44	-6.306	261.2	0.9875	0.50–10.0
303	9.56	-6.962	0	0.9999	0–0.24	-8.264	262.7	0.9979	0.25–0.44	-7.263	321.7	0.9869	0.50–10.0
308	9.34	-6.792	0	0.9999	0–0.24	-7.849	229.2	0.9999	0.25–0.44	-7.707	377.4	0.9481	0.50–10.0
313	8.77	-6.350	0	0.9999	0–0.24	-9.817	411.3	0.9927	0.25–0.44	-7.179	336.7	0.9833	0.50–10.0
3													
		В					Г					Д	
293	9.37	-5.769	-453.9	0.9739	0–0.56	3.378	-1237	0.9871	0.58–1.00	–	–	–	–
298	9.21	-5.520	-502.8	0.9827	0–0.48	-4.465	-835.3	0.9618	0.84–1.00	–	–	–	–
303	9.02	-6.683	-392.4	0.9969	0–0.48	-4.091	-496.6	0.9881	0.52–1.00	–	–	–	–
308	8.74	1.841	-810.0	0.9713	0–0.44	10.77	-1398	0.9791	0.52–0.72	-5.481	218.7	0.9902	0.80–10.00
313	8.01	34.89	-2593	0.9641	0–0.44	–	–	–	–	-4.929	150.8	0.9891	0.52–10.00
4													
		Б					Г					Д	
293	9.91	30.38	-2237	0.9878	0–0.56	-5.381	189.4	0.8367	0.58–1.00	–	–	–	–
298	9.99	23.31	-153	0.9545	0–0.48	-5.242	175.0	0.9670	0.56–1.00	–	–	–	–
303	9.95	-29.66	1330	0.9748	0–0.48	-7.271	266.8	0.9586	0.56–1.00	-14.71	703.3	0.9448	1.00–10.00
		Б					В					Д	
308	9.42	-7.778	0	0.9999	0–0.16	-9.548	345.6	0.8626	0.20–1.00	-2.61	0	0.9999	1.00–10.00
313	7.56	-6.127	0	0.9999	0–0.16	-12.22	599.1	0.9657	0.20–1.00	-3.778	-61.20	0.6137	1.00–10.00
5													
		Б					Г					Д	
293	8.76	16.87	-1674	0.9970	0–0.48	-6.209	253.5	0.9659	0.52–1.00	–	–	–	–
298	8.97	19.69	1828	0.9922	0–0.48	-6.152	233.3	0.9358	0.52–1.00	–	–	–	–
303	8.61	-5.103	-403.5	0.9902	0–0.48	3.306	-1070	0.9752	0.52–1.00	–	–	–	–
308	7.56	5.626	-948.0	0.9755	0–0.48	-12.89	684.5	0.9761	0.52–1.00	-12.45	766.8	0.9681	1.00–10.00
313	6.25	13.43	-1185	0.9769	0–0.56	-5.00	0	0.9999	0.90	-2.209	0	0.9567	1.00–10.00

^a R^2 – величина достоверности аппроксимации.

зительно равна суммарной доле ассоциатов. Дальнейшее увеличение количества 2-аминоэтанола **6** в указанных системах приводит к его связыванию

с цвиттер-ионами (рис. 4, 3, 6) в ионную пару **Г** за счет протекания реакций (7) и (14).



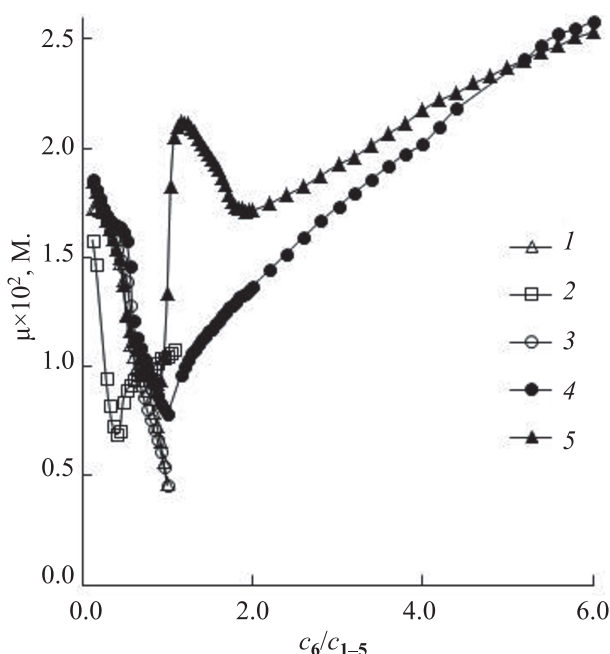


Рис. 5. Концентрационные зависимости ионных сил (μ , моль/л) в системах $\text{RNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (1–5)– $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (6)– H_2O (1–5) при 293 К. R = H (1), CH_3 (2), HOCH_2CH_2 (3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (4), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (5).

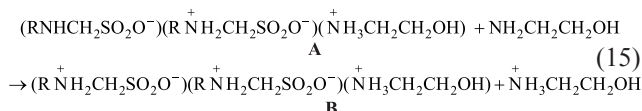
Начало реакции (14) фиксируется редокс-метрическим (рис. 2, 1, 3, 5; табл. 2) и кондуктометрическим (рис. 3, 1, 3, 5; табл. 3) титрованием при соотношении $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} \approx 0.5$.

Поведение N-трет-бутиламинометансульфокислоты 4 в области температур 293–303 К аналогично кислоте 3. Согласно расчетам (табл. 4), вначале ($c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} < 0.5$) образуются отрицательно заряженные ионные триады, которые при соотношении $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} \geq 0.56$ переходят в ионную пару Г, что подтверждается данными кондуктометрии и редокс-метрии. Ход кривых титрования водного раствора кислоты 3 (рис. 2, 3, кривые 3) подобен ходу кривых титрования водного раствора кислоты 4 (рис. 2, 3, кривые 4).

В области $1.0 < c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} \leq 10.0$ для систем с кислотами 3, 5 (при 308 и 313 К) и 4 (при 303–313 К) зафиксировано образование ассоциата Д (табл. 4). Кроме того, кислота 4 при 308 и 313 К образует положительно заряженную триаду В вместо ожидаемой ионной пары Г, характерной для кислот 1, 3, 5.

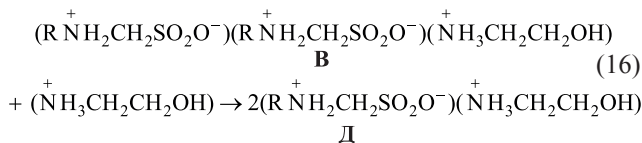
Кислота 2, подобно кислоте 1, при $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} \leq 0.24$ ($\text{pH} \leq 9.10$) образует ас-

социат А, который при дальнейшем увеличении общего количества 2-аминоэтанола переходит в ионную триаду В [уравнение (15)], в отличие от других аминотансульфокислот. Это обуславливает изломы на соответствующих кривых (рис. 4б, 3, 6).



Происходит связывание цвиттер-ионов (рис. 4б, 2) с ионами $\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (рис. 4б, 5) по реакции (6). Описанные процессы обуславливают появлению максимумов на дифференциальных рН-метрических кривых (табл. 1), скачок на интегральной (рис. 2, 2) и максимум на дифференциальной (табл. 2) редокс-метрических кривых титрования (табл. 2).

В системе с кислотой 2 триада В при $c_6/c_2 > 0.45$ ($\text{pH} > 9.20$) с увеличением концентрации 2-аминоэтанола переходит в ионную пару Д [уравнение (16)]. Это приводит к появлению эффектов на дифференциальной редокс-метрической (табл. 2) и кондуктометрической (рис. 4, 2) кривых титрования.



Согласно проведенным расчетам, в исследованных системах N-алкиламинометансульфокислота–2-аминоэтанол–вода в температурном диапазоне 293–313 К образование ион-молекулярного ассоциата Е не происходит. В связи с этим ионная сила растворов определяется выражением (17).

$$\mu = \frac{1}{2} \{ [\text{RNHCH}_2\text{SO}_3^-](-1)^2 + [\text{R}^+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]2^2 + [\text{OH}^-](-1)^2 + [\text{H}^+](+1)^2 + [\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}](+1)^2 + c_{\text{Б}} \times (-1)^2 + c_{\text{В}} \times (+1)^2 + c_{\text{Д}} \times (+1)^2 \}. \quad (17)$$

Из-за отмеченной выше многокомпонентности ион-молекулярного состава изученных систем, концентрационные зависимости ионной силы (рис. 5) имеют сложный характер. В областях об-

Таблица 5. Значения липофильности ($\lg P_{ow}$) аминотансульфокислот **1–5** и параметров уравнений (19) и (20) для ионных ассоциатов **А–Д**

Кислота	$\lg P_{ow}$ [35]	Ассоциат	Уравнение	$\alpha_i \pm \Delta\alpha$	$\delta_i \pm \Delta\delta$	R^2 ^a	T , К
1	–0.67	А	19	-3.024 ± 0.646	-0.573 ± 0.071	0.9847	298–313
2	–0.27	А	19	-0.021 ± 0.003	-0.723 ± 0.030	0.9949	293–313
1	–0.67	Б	20	-607.4 ± 12.9	-59.35 ± 1.69	0.9976	293–313
3	–0.71	Б	20	-753.4 ± 15.3	-52.53 ± 0.93	0.9990	293–313
4	0.57	Б	20	-386.8 ± 73.8	-58.25 ± 2.64	0.9980	293–303
5	1.51	Б	20	193.8 ± 41.2	88.62 ± 4.23	0.9610	298–308
2	–0.27	В	20	-283.2 ± 66.8	-66.44 ± 7.22	0.9658	293–303
1	–0.67	Г	20	-664.6 ± 95.9	-90.76 ± 9.72	0.9667	293–313
3	–0.71	Г	20	-920.8 ± 110.2	-50.74 ± 17.21	0.8129	293–308
4	0.57	Г	20	-48.48 ± 5.23	-43.40 ± 3.70	0.9928	293–303
2	–0.27	Д	20	-110.9 ± 6.82	-60.81 ± 8.17	0.9486	293–313

^a R^2 – величина достоверности аппроксимации.

разования ионных триад **А–В** и ионной пары **Г** для систем с кислотами **1** и **3** ионная сила μ имеет одинаковые значения (в пределах ошибки эксперимента); для всех изученных систем ионная сила изменяется антибатно отношению $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}}$ (рис. 5). В областях существования ионной пары **Д** в системах с кислотами **3** и **4** (при $c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} > 1.0$), а также в системе с кислотой **5** ($c_{\text{основание}}/c_{\text{кислота}} > 2.0$) взаимосвязь указанных величин имеет симбатный характер.

Рассчитаны концентрационные константы образования β_A – β_D ионных ассоциатов. В условиях эксперимента отрицательные десятичные логарифмы указанных констант образования ($p\beta_i$) < –1.0. Зависимости $p\beta_i$ от ионной силы растворов (μ , моль/л) имеют линейный характер и описываются уравнением (18), параметры которого представлены в табл. 4.

$$p\beta_i = A_i + B_i\mu. \quad (18)$$

Четкой температурной зависимости концентрационных констант β_A – β_D , а также коэффициентов уравнения (18) не наблюдается. Это, очевидно, указывает на различный тип связывания в ассоциатах одинакового состава при разных температурах.

Сила кислоты **1** и ее N-метилпроизводного (pK_a , табл. 4) при определенной температуре симбатна термодинамической константе образования соответствующих ионных триад **В**, т. е. (в соответствии с определением [36]) значению коэффициента A_i в уравнении (18). Параметры уравнения (19) представлены в табл. 5.

$$p\beta_i(T) = \alpha_i + \delta_i pK_a(T). \quad (19)$$

Анализируя данные табл. 4, следует также отметить, что для ионных ассоциатов **Б–Д** константы уравнения (18) связаны между собой зависимостью (20) (табл. 5).

$$B_i = \alpha_i + \delta_i A_i, \quad (20)$$

Для ионных ассоциатов одинакового состава параметры уравнений (19) и (20) изменяются симбатно липофильности ($\lg P_{ow}$) соответствующих им аминотансульфокислот (табл. 5).

В заключение следует отметить, что аминотансульфокислота и ее N-алкилпроизводные являются практически нетоксичными соединениями [37] (V класс токсичности по классификации [38] или IV класс [39]). С учетом выявленных факторов, влияющих на константы образования ионных пар и триад в системах аминотансульфокислота–2-аминоэтанол–H₂O, полученные результаты рекомендуется использовать при оценке буферных свойств исследованных растворов, а также при разработке хемосорбентов-амфолитов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали аминотансульфокислоту **1** и ее N-алкилпроизводные **2–5**, синтезированные по оригинальным методикам [23, 40–44]. Для приготовления исследуемых растворов использовали дистиллированную воду, при подготовке дистиллята для удаления O₂ и CO₂ продували азот, предварительно очищенный пропусканием через щелочной раствор пирогаллола и прокаленный хлорид кальция.

Потенциометрические измерения проводили при помощи иономера универсального ЭВ-74 и рН-метра рН-150М. Точность измерения рН ± 0.05 ед. (ЭВ-74) и ± 0.02 ед. (рН-150М), а редокс-потенциала ± 1 мВ (ЭВ-74). Кондуктометрические измерения выполняли на кондуктометре Эксперт-002 (относительная ошибка $\leq 0.5\%$).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morsi B.I., Charpentier J.C. // Mass Transfer with Chemical Reaction in Multiphase Systems. NATO ASI Series (E). 1983. Vol. 72–73. Dordrecht: Springer, 1983. doi 10.1007/978-94-015-6900-2_4
2. Resnik K.P., Yeh J.T., Pennline H.W. // Int. J. Env. Techn. Manage. 2004. Vol. 4. N 1–2. P. 89. doi 10.1504/IJETM.2004.004634
3. Воронков М.Г., Гребнева Е.А., Трофимова О.М., Албанов А.И., Чернов Н.Ф., Чипанина Н.Н. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 1938; Voronkov M.G., Grebneva E.A., Trofimova O.M., Albanov A.I., Chernov N.F., Chipanina N.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 12. P. 1851. doi 10.1134/S1070363206120012
4. Гельмбольдт В.О. // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 6. С 981; Gelmboldt V.O. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. N 6. P. 916. doi 10.1134/S003602360906014X
5. Nasrifar K., Tafazzol A.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49. N 16. P. 7620. doi 10.1021/ie901181n
6. Jeon S.-B., Lee S., Kang M.-K., Kang D.-J., Oh K.-J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52. N 13. P. 4881. doi 10.1021/ie302667
7. Ren S., Hou Y., Tian S., Chen X., Wu W. // J. Phys. Chem. (B). 2013. Vol. 117. N 8. P. 2482. doi 10.1021/jp311707e
8. Jou F.-Y., Mather A.E. // J. Nat. Gas Eng. 2016. Vol. 1. N 2. P. 141. doi 10.7569/jnge.2016.692504
9. Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гельмбольдт В.О. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 8. С. 1271; Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gelmboldt V.O. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 8. P. 1811. doi 10.1134/S1070363216080065
10. Babamohammadi S., Shamiri A., Borhani T.N.G., Shafeeyan M.S., Aroua M.K., Yusoff R. // J. Mol. Liq. 2018. Vol. 249. P. 40. doi 10.1016/j.molliq.2017.10.151
11. Luo Q., Feng B., Liu Z., Zhou Q., Zhang Y., Li N. // Energy Fuels. 2018. Vol. 32. N 3. P. 3647. doi 10.1021/acs.energyfuels.7b03648
12. Li X., Feng D., Chai M., Xu S., Mohammedomar A., Zhao W. // Energy Fuels. 2020. doi 10.1021/acs.energyfuels.0c02404
13. Wang L., Zhang Y., Liu Y., Xie H., Xu Y., Wei J. // J. Hazard. Mater. 2020. Article no. 122504. doi 10.1016/j.jhazmat.2020.122504
14. Rippie C.W., Bishop H.B. Pat. US2722500A (1955).
15. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. // Вестн. ОНУ. Химия. 2016. Т. 21. № 1. С. 92. doi 10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515
16. Hu S.Z., Salamone J.C. Pat. US 2005/0152928A1 (2005).
17. Stoll V.S., Blanchard J.S. // Methods Enzymol. 2009. Vol. 463. P. 43. doi 10.1016/s0076-6879(09)63006-8
18. Serrano-Medina A., Cornejo-Bravo J.M. // J. Mex. Chem. Soc. 2011. Vol. 55. N 1. P. 2.
19. Song K., Park S., Kim W., Jeon C., Ahn J.-W. // Met. 2017. Vol. 7. N 6. P. 199.
20. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. // Beilstein J. Org. Chem. 2010. Vol. 6. N. 31. doi 10.3762/bjoc.6.31
21. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 39. P. 30989. doi 10.1039/c4ra15453c
22. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zherish S. // Tetrahedron. 2018. Vol. 74. N 13. P. 1355. doi 10.1016/j.tet.2018.01.033
23. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Гридина Т.Л., Федчук А.С., Лозицкий В.П., Ракипов И.М., Владыка А.С. // Хим.-фарм. ж. 2019. Т. 53. № 5. С. 65; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitsky V.P., Rakipov I.M., Vladika A.S. // Pharm. Chem. J. 2019. Vol. 53. N 5. P. 436. doi 10.1007/s11094-019-02016-w
24. Goldberg R.N., Kishore N., Lennen R.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. N 2. P. 231. doi 10.1063/1.1416902
25. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. // Can. J. Chem. 1988. Vol. 66. P. 3038. doi 10.1139/v88-470
26. Хома Р.Е. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 1. С. 79; Khoma R.E. // Russ. J. Phys. Chem. 2017. Vol. 91. N 1. P. 76. doi 10.1134/S0036024417010125
27. Perrin D.D., Dempsey B. Buffers for pH and Metal Ion Control. London: Springer, 1974. 176 p.
28. Хома Р.Е. // Вестник ОНУ. Химия. 2013. Т. 18. № 4. С. 63. doi 10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890
29. Alvarez V.H., Mattedi S., Martin-Pastor M., Aznar M., Iglesias M. // J. Chem. Thermodyn. 2011. Vol. 43. N 7. P. 997. doi 10.1016/j.jct.2011.01.014
30. Новицкий Э.Г., Василевский В.П., Грушевенко Е.А., Волков А.В., Васильева В.И. // Электрохимия. 2017. № 4. С. 445. doi 10.7868/S0424857017040119; Novitskii E.G., Vasilevskii V.P., Grushevenko E.A.,

- Volkov A.V., Vasil'eva V.I. // Russ. J. Electrochem. 2017. Vol. 53. N 4. P. 391. doi 10.1134/s1023193517040103
31. Wu A., Gao Y., Zheng L. // Green Chem. 2019. Vol. 21. N 16. P. 4290. doi 10.1039/c9gc01808e
 32. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
 33. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. М.: ВШ, 1975. 207 с.
 34. Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем. М.: Академия естествознания, 2009. С. 141.
 35. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В. // Укр. хим. ж. 2019. Т. 85. № 9. С. 3. doi 10.33609/0041-6045.85.9.2019.3-16
 36. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
 37. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Snihach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.V. // Вопр. химии и хим. технол. 2019. № 6. С. 255. doi 10.3390/met7060199
 38. Сидоров К.К. // Токсикология новых промышленных химических веществ. 1973. Вып. 13. С. 47.
 39. OECD Guideline for Testing of Chemicals, No 423: Acute Oral Toxicity-Acute Toxic Class Method. EU: Organisation for Economic Cooperation and Development. 2001
 40. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. // Canadian J. Chem. 1984. Vol. 62. N 3. P. 540. doi 10.1139/v84-090
 41. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 525; Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 3. P. 620. doi 10.1134/s1070363211030352
 42. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 5. С. 834; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 5. P. 969. doi 10.1134/s1070363213050149
 43. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 1650; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Puzan A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 10. P. 2282. doi 10.1134/s1070363215100102
 44. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Баумер В.Н., Эннан А.А., Водзинский С.В., Ишков Ю.В., Ракипов И.М. // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 212; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Baumer V.N., Ennan A.A., Vodzinskii S.V., Ishkov Yu.V., Rakipov I.M. Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 2. P. 241. doi 10.1134/S1070363221020043

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

R. E. Khoma^{a,b,*}, A. A. Ennan^a, R. M. Dlubovskii^a, Yu. V. Ishkov^b,
T. S. Bienkovska^a, and E. M. Rakhitskaya^b

^aPhysical-Chemical Institute of Environment and Human Protection of the Ministry of Education and Science and the National Academy of Sciences of Ukraine Odessa, 65082 Ukraine

^bOdessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, 65082 Ukraine

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

Received March 1, 2021; revised March 1, 2021; accepted March 11, 2021

Acid-base interactions in the aminomethanesulfonic (*N*-alkylaminomethanesulfonic) acid–monoethanolamine–water (alkyl = methyl, 2-hydroxyethyl, *tert*-butyl and benzyl) systems in the temperature range of 293–313 K were investigated by pH, redox and conductometric measurements. The ionic and molecular compositions of these solutions and formation constants of ionic pairs and triples were calculated. Relative stability of the ionic associates correlated with lipophilicity ($\lg P_{\text{ow}}$) and strength ($\text{p}K_{\text{a}}$) of acids forming them.

Keywords: aminomethanesulfonic acids, monoethanolamine, acid–base equilibrium, ionic associates