

УДК 544.35.03:537.311:547.436.3

Р. Е. Хома^{1,2}, А. Н. Чеботарев¹, К. Н. Калараш¹, Л. Т. Осадчий²¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН
Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ N-АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Осуществлено кондуктометрическое исследование электрохимических свойств водных растворов ($1 \cdot 10^{-4}$ – $9 \cdot 10^{-3}$ М) пяти N-алкилированных производных AMSA при 293–313 К. Рассчитаны значения предельной электропроводности путем экстраполяции по Шидловскому. Получены активационные параметры электропроводности систем «аминометансульфокислота – H₂O» при 293 ÷ 313 К.

Ключевые слова: аминометансульфокислоты, водные растворы, электропроводность.

Аминометансульфокислота (AMSA), ее N-алкилированные производные и их соли являются важнейшим в прикладном отношении классом N,S-содержащих органических соединений [1]. Интерес к указанной группе соединений продиктован их специфическими физико-химическими свойствами и широким спектром биологической активности [1, 2]. В физиологических условиях (pH = 6,8 – 7,8) степень диссоциации сульфогруппы, в отличие от α-аминоалканкарбоновых кислот, составляет 100 %, а величины pK_a аминогруппы находятся в области физиологических значений pH [3–8]. При взаимодействии с потенциальной биологической мишенью сульфогруппа может действовать как анионный фрагмент и акцептор водородной связи [9].

Аминоалкансульфокислоты находят применение как компоненты буферных растворов Гуда [2, 10] и активно изучаются как потенциальные лекарственные препараты с противовирусным, антимиотическим, цитостатическим и бактерицидным эффектом [7, 8, 11, 12]. Ранее нами [3–5] были установлены значения pK_a , температурные зависимости термодинамических функций диссоциации аминометансульфокислот, границы pH буферного действия и проведена оценка буферной емкости растворов при 293 ÷ 313 К.

Растворимость и проницаемость – два биофармацевтических параметра, ответственных за эффективную биодоступность и хорошую корреляцию между результатами исследований *in vitro* и *in vivo* [13]. Гидротропическое действие сульфонов и аминокислот рассматривается как один из важных методов сольubilизации [14]. Кондуктометрические исследования аминокислот при определенном и бесконечном разбавлении в системе растворителей дают ценную информацию об ион-ионных (комплексообразование, ассоциация) и ион-растворитель (сольватация) взаимодействиях. С целью выявления факторов, влияющих на электропроводность водных растворов N-производных AMSA (YAMSA) были

проведены кондуктометрическое и рН-метрическое исследования их поведение при 293 – 313 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали N-метиламинометансульфокислоту (MeAMSA), N-(2-гидроксиэтил)аминометансульфокислоту (HEAMSA), N-(*n*-бутил)аминометансульфокислоту (*n*-BtAMSA), N-(*трет*-бутил)аминометансульфокислоту (*t*-BtAMSA) и N-бензиламинометансульфокислоту (BzAMSA), синтезированные по оригинальной методике [15, 16] и дистиллированную воду. Кондуктометрические измерения выполняли на кондуктометре N5721, датчиком которого служил электрод 5981, градуировку которого проводили согласно [17] с помощью стандартных растворов хлорида калия. Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра типа рН-150М. Градуировку стеклянного электрода выполняли с помощью стандарт-титров [18].

Для установления электрохимических свойств водных растворов ($1 \cdot 10^{-4} \div 9 \cdot 10^{-3}$ М) MeAMSA, HEAMSA, *n*-BtAMSA, *t*-BtAMSA и BzAMSA при 293, 298, 303, 308 и 313 К было проведено прямое кондуктометрическое исследование указанных систем.

Электропроводность водных растворов N-алкилированных производных аминотансульфокислоты

На рис. 1 – 5 представлены результаты кондукто- и рН-метрического исследования водных растворов ($1 \cdot 10^{-4} \div 9 \cdot 10^{-3}$ М) MeAMSA, HEAMSA, *n*-BuAMSA, *t*-BuAMSA и BzAMSA в интервале температур 293–313 К. Судя по результатам кондуктометрического исследования систем YAMSA – H₂O (рис. 1б – 5б), увеличение температуры от 293 до 313 К сопровождается повышением молярной электропроводности систем (подобно водным растворам AMSA [3] и глицина [19]) вследствие роста степени диссоциации электролитов и (или) подвижности образующихся ионов. При этом для всех исследуемых систем кислотные свойства с ростом температуры от 293 до 308 К увеличиваются (рис. 1а – 5а).

Данные по электропроводности водных растворов N-производных AMSA, приведенные в табл. 1, представляют результат корреляционного анализа зависимости величины λ (Ом⁻¹·моль⁻¹·м²) от молярной концентрации YAMSA в трехпараметрической зависимости по Шидловскому (1), описывающей поведение растворов слабых электролитов [20, 21].

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot C^{0,5} + B_2 \cdot C + B_3 \cdot C^{1,5} \quad (1)$$

Величины достоверности аппроксимации ($R^2 \geq 0,98$) свидетельствуют об удовлетворительном характере корреляции по уравнению (1), а значения предельной электропроводности (λ_0), численно равны коэффициентам B_0 . Таким образом, полученные путем экстраполяции по Шидловскому экспериментальные значения предельной молярной электропроводности YAMSA с ростом температуры увеличивается.

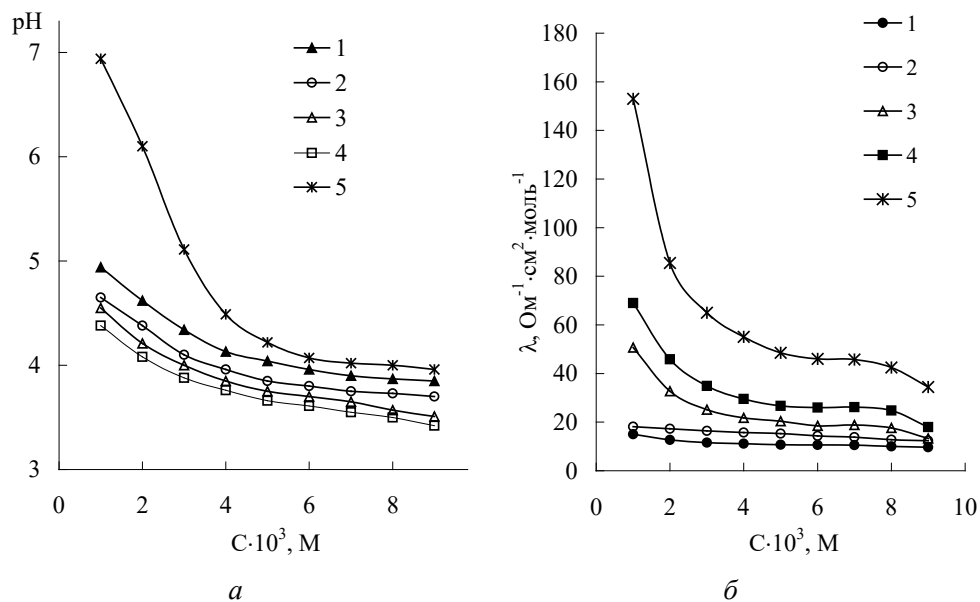


Рис. 1. pH (а) и молярная электропроводность (б) водных растворов MeAMSA.
 T (K): 298 – 1; 303 – 2; 308 – 3; 313 – 4.

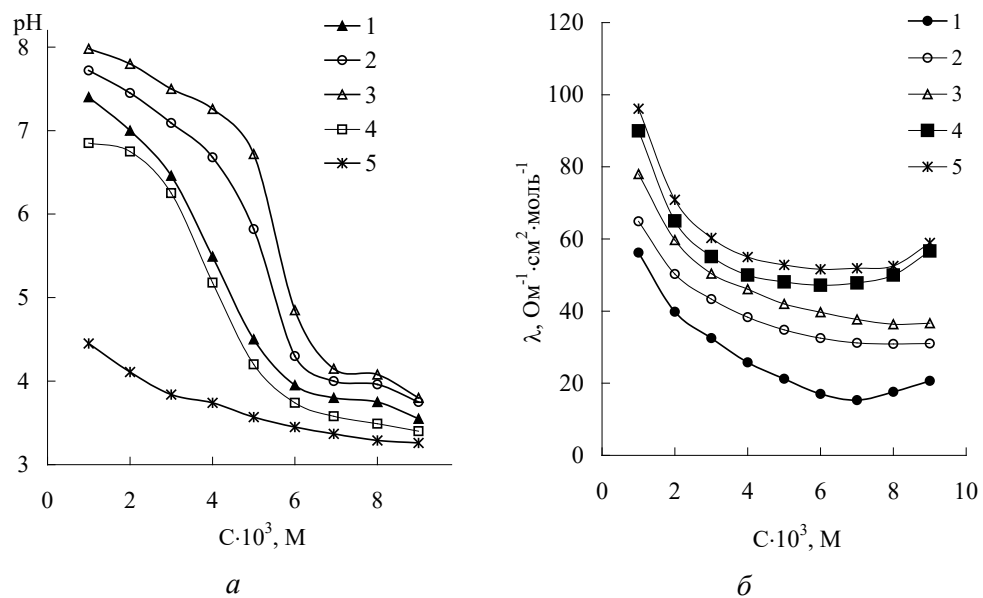


Рис. 2. pH (а) и молярная электропроводность (б) водных растворов HEAMSA.
 T (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

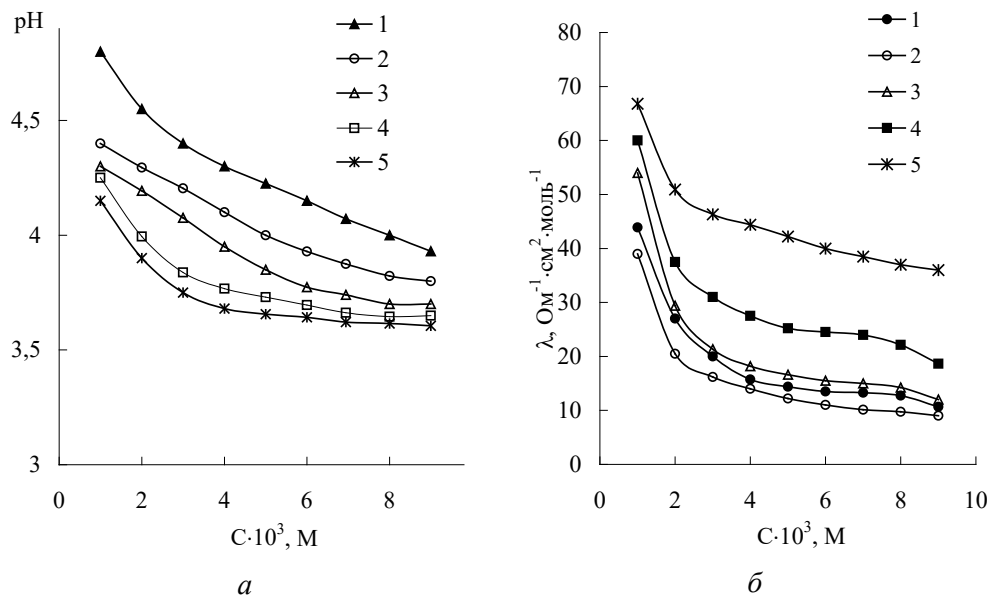


Рис. 3. pH (а) и молярная электропроводность (б) водных растворов *n*-BtAMSA.
Т (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

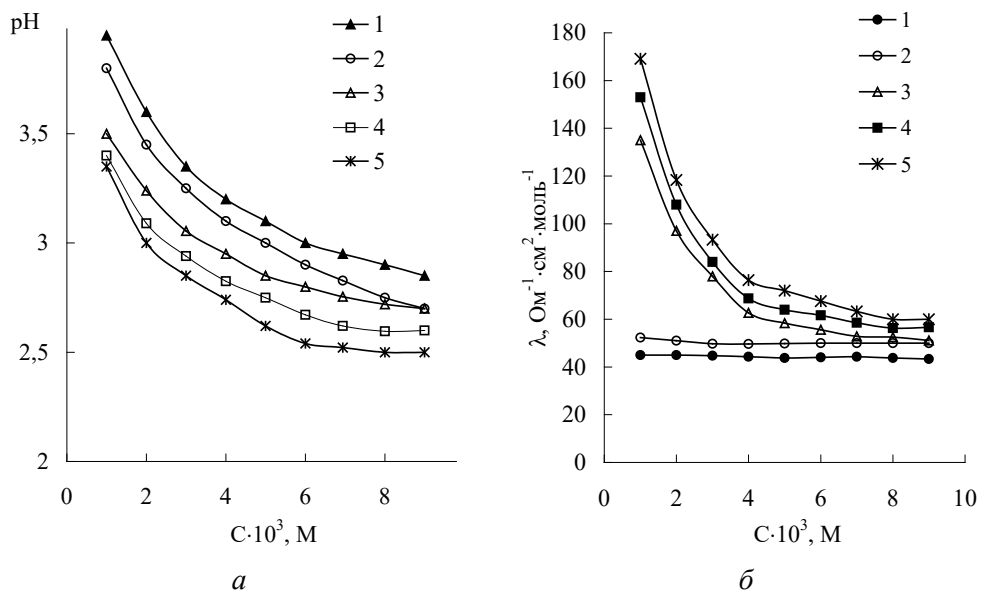


Рис. 4. pH (а) и молярная электропроводность (б) водных растворов *t*-BtAMSA.
Т (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

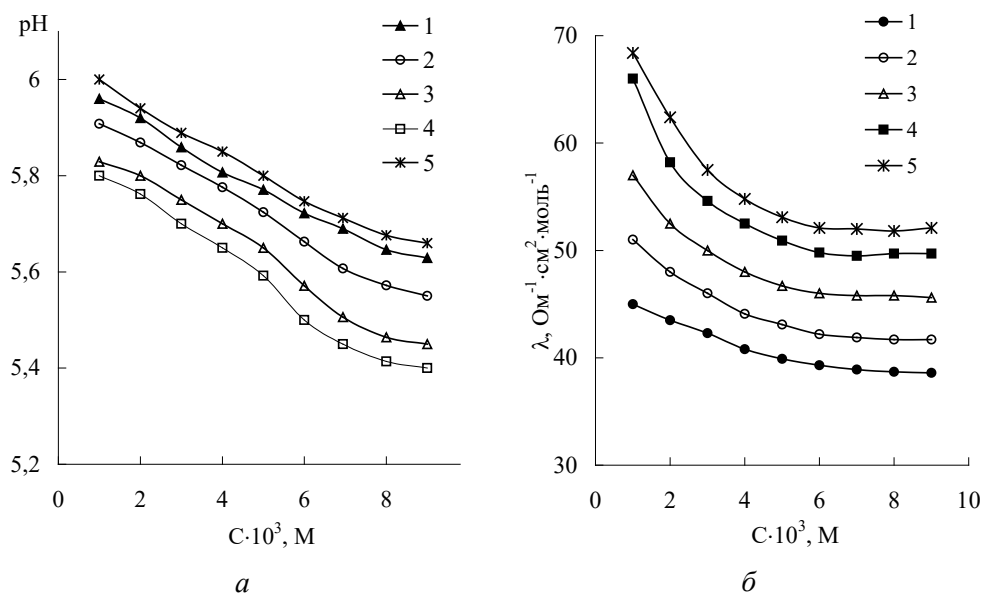
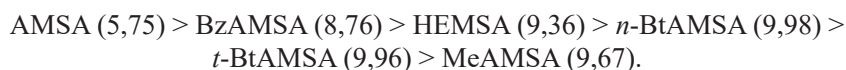


Рис. 5. pH (а) и молярная электропроводность (б) водных растворов VzAMSA.
 Т (К): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

Судя по приведенным данным (табл. 1) с учетом ранее опубликованных результатов кондуктометрического исследования водных растворов AMSA [3], предельная молярная электропроводность водных растворов аминотансульфоукислот при 298 К уменьшается в ряду:



Представленный порядок аминотансульфоукислот коррелирует с их силой (в скобках – pK_{YAMSA} [5, 6]; для *n*-BtAMSA значение pK_{YAMSA} рассчитано по уравнению (2) [5]):

$$pK_{\text{YAMSA}} = 2,32 + 0,711 \cdot pK_a, \quad (2)$$

где pK_a – характеристика силы N-содержащего органического основания (YNH_2).

Аминосурьфоукислоты, подобно аминокарбоксикислотам, относятся к классу органических амфолитов и способны находиться в растворе в нескольких ионных формах. Качественный и количественный состав аминокислотных форм зависит от типа аминокислоты и величины pH раствора [3-5, 22, 23]. Даже в простейшем случае водного раствора индивидуальной аминокислоты, образуется сложная смесь, состоящая из цвиттерионов, катионов и анионов аминокислоты, протонов и гидроксил-анионов. Взаимное влияние всех компонентов системы друг на друга определяет сложность в исследовании электрохимического поведения растворов аминокислот.

Таблица 1

Параметры уравнения Шидловского (1) для водных растворов YAMSA.

$$C_{\text{YAMSA}} = (0,4 \div 9,0) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } n = 15$$

T, K	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	R ²
MAMSA					
293	24,14	-400,9	4016,4	-14528	0,9943
298	28,06	-495,31	7335,4	-41093	0,9915
303	236,0	-9139,7	129132	-607222	0,995
308	271,6	-10361	147781	-704128	0,9922
313	544,4	-19269	252701	-1000000	0,9983
HEAMSA					
293	134,6	-3250,7	28533	-75499	0,9949
298	165,9	-4711,8	57937	-246912	0,9962
303	165,5	-3942,2	42448	-161241	0,9993
308	188,5	-4017,7	31047	-36278	0,9958
313	195,9	-4162,8	34330	-61076	0,9983
n-BtAMSA					
293	96,39	-2757,8	31816	-128846	0,996
298	138,5	-3999,9	49082	-205353	0,9979
303	205,6	-7559,4	101531	-457779	0,9981
308	246,5	-9633,7	139732	-671327	0,9925
313	308,19	-12629	194189	-968725	0,9766
t-BtAMSA					
293	81,73	-1650,9	23732	-111873	0,9949
298	94,59	-2287,5	36451	-183491	0,911
303	428,5	-14155	183708	-809420	0,9946
308	640,9	-24490	346595	-2000000	0,9854
313	413,3	-11017	118124	-435517	0,9989
BzAMSA					
293	396,3	-23225	455260	-3000000	0,9126
298	439,5	-24442	479333	-3000000	0,9134
303	449,9	-24380	472517	-3000000	0,9188
308	482,9	-27323	567029	-4000000	0,9198
313	493,5	-26929	546028	-4000000	0,9269

В водных растворах YAMSA в большинстве случаев (кроме HEAMSA) $\text{pH} < 7,0$ (рис. 1а – 5а) обусловлено протеканием равновесия (3):



В случае с HEAMSA $\text{pH} > 7,0$ обусловлено реакцией (4):



Учитывая, тот факт, что предельные подвижности ионов гидроксония и гидроксила при 298 К равны 349,8 и 199,2 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ [24], то

$$\lambda_0(\text{AMSA}) > \lambda_0(\text{BzAMSA}) > \lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) > \lambda_0(\text{HEAMSA}) > \lambda_0(n\text{-BtAMSA}) > \lambda_0(t\text{-BtAMSA}) > \lambda_0(\text{MeAMSA}) \text{ и } \lambda_0(\text{OH}^-) > \lambda_0(\text{HEAMSA}).$$

Последнее, очевидно, указывает на снижение подвижности ионов гидроксония в растворах HEAMSA, *n*-BtAMSA, *t*-BtAMSA и MeAMSA (подобно растворам аспаргиновой кислоты [23]), по сравнению с величиной подвижности при переносе по цепям Н-связей воды. Подобное снижение подвижности гидроксил-ионов наблюдается в растворах HEAMSA. Кроме того, цвиттерионы аminosульфокислот участвуют в процессах переноса заряда в их водных растворах.

Активационные параметры электропроводности водных растворов N-алкилированных производных аминотансульфокислоты

Зависимости $\ln\lambda$ от $1000/T$ линейны (например, рис. 6), что позволяет определить эффективные энергии активации электропроводности по Эйрингу [21] (рис. 7):

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

$$\ln(A) = \alpha_i + E_a/(R \cdot T_{i\lambda}) \quad (6)$$

Результаты сопоставления экспериментальных данных по электропроводности водных растворов аминотансульфокислот с литературными данными по их биологической активности представлены в табл. 2.

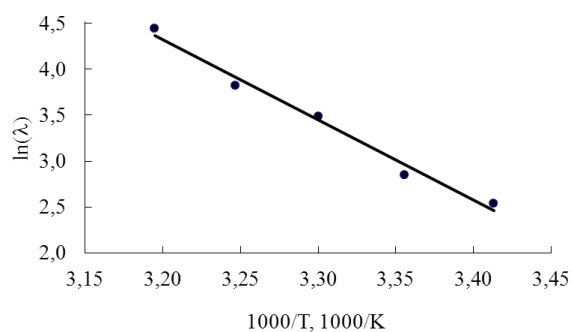


Рис. 6. Температурная зависимость молярной электропроводности водного $2,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора MeAMSA.

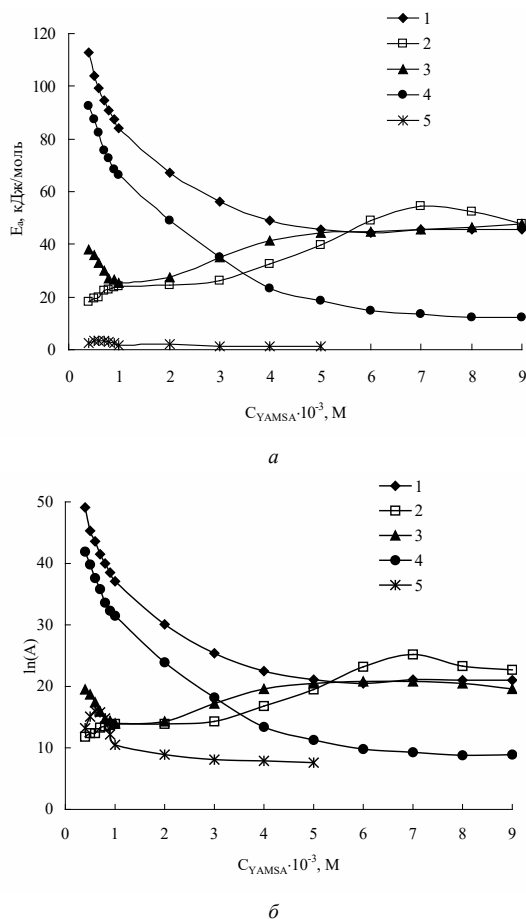


Рис. 7. Концентрационные зависимости активационных параметров электропроводности водных растворов YAMSA в интервале температур 293÷308 К.
YAMSA: MeAMSA (1), HEMSA (2), *n*-BtAMSA (3), *t*-BtAMSA (4), BzAMSA (5).

В случае параметров уравнения (5) наблюдается также компенсационный эффект [25], выражаемый уравнением (6), параметры которого приведены в табл. 2.

Максимальное значение предельной молярной электропроводности BzAMSA соответствует максимальной притивогрипозной активности в ряду аминотансульфокислот. Антистафилококковая активность аминотансульфокислот (КОЕ) антибатно изменяется с параметрами a_i в уравнении (6).

Таким образом, путем обработки данных кондуктометрических исследований получены активационные параметры электропроводности систем «аминотансульфокислота – H₂O» при 293 ÷ 313 К. Указанные соединения являются перспективными для изучения их различных фармакологических свойств.

Таблица 2

Значения параметров уравнения (6), физико-химические свойства и биологическая активность аминокислот

Кислота	$\alpha_r \rho$ кДж/моль	$T_{1/2}^*$ К	r^2	$MR, \text{Å}$ [5]	$\lg P_{ow}$ [5]	$V, \text{Å}^3$	$LD_{50} (\text{ip, mice}),$ мг/кг [7]	$\Delta \lg TID_{50}$ [27]	$KOE \cdot 10^8,$ мл [8]
MeMSA	5,037	289,1	0,999	24,15	-0,27	506,8(3) [26]	2925	0,83	6,13
HEAMSA	13,55	326,5	0,999	30,44	-0,71	637,32(8) [15]	–	-0,33	1,98
n-BzAMSA	15,23	344,8	0,999	–	–	3485(2)	–	–	–
t-BzAMSA	11,10	292,6	0,999	37,95	0,57	825,9(5) [16]	3020	1,50	4,56
BzAMSA	8,048	276,8	0,999	48,76	1,51	946,93(17)	–	4,08	2,74

Обозначение: r^2 – величина достоверности аппроксимации; MR – молярная рефракция; P_{ow} – коэффициент распределения в системе октанол – вода; V – молярный объем; ip – внутрибрюшинное введение; $\Delta \lg TID_{50}$ – средний показатель подавления вирусной репродукции штамма А/Гонконг/1/68 (H3N2); KOE – показатель подавления роста количества микроорганизмов штамма *S. aureus Kунда* (колоний-образующих единиц в 1 мл)

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Grygorenko O.O., Būtseva A.V., Zherish S. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds. // *Tetrahedron*. 2018. – Vol. 74, N 13. – P. 1355-1421. DOI: 10.1016/j.tet.2018.01.033
2. 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, N 39. – P. 30989 – 31003. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra15453c>
3. Хома Р.Е. Электрохимические свойства системы аминотетраацетат – вода. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 89-95. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179)
4. Хома Р.Е. Электрохимические свойства N-производных аминотетраацетат. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 63-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890)
5. Хома Р.Е., Осадчий Л.Т., Длубовский Р.М. Аминотетраацетат и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2015. – Т. 20, № 3. – С. 66-75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005)
6. Хома Р.Е. Термодинамика диссоциации аминотетраацетат 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>
7. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Еннан А.А., Гридіна Т.Л., Федчук А.С., Лозицький В.П., Годован В.В., Антоненко П.Б. Синтез та біологічна активність амінометансульфофосфатів. // *II Міжн. Науково-практ. Конф. «Ліки – людині. Сучасні проблеми фармакотерапії і призначення лікарських засобів»*. 28-29 березня 2018 р., Харків. – Т. 2. – С. 301-302.
8. Патент України на корисну модель UA 127587. МПК C07C 309/00 Амінометансульфофосфат та її N-алкіловані похідні як антистафілококові агенти. / Еннан А.А., Хома Р.Е., Гридіна Т.Л., Федчук А.С. № u201802703; заявл. 16.03.2018; опубл. 10.08.2018, Бюл. № 15.
9. Witt A.C., Lakshminarasimhan M., Remington B.C., Hasim S., Pozharski E., Wilson M.A. Cysteine pK_a Depression by a Protonated Glutamic Acid in Human DJ-1 // *Biochem*. – 2008. – Vol. 47, N 28. – P. 7430-7440. <http://dx.doi.org/10.1021/bi800282d>
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 acids to related compounds in the Good buffer series. // *Beilstein J. Org. Chem*. – 2010. – Vol. 6, N 31. <http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.6.31>
11. Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozdeev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva É.S., Andreev S.V. Aminoalkanesulfonic acids and derivatives: Synthesis and antiviral activity. // *Pharm. Chem. J*. – 1991. – Vol. 25, N 4. – P. 272-274. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00772113>
12. Gryaznov P.I., Kataeva O.N., Naumova O.E., Musin R.Z., Al'fonsov V.A. Reaction of β-iminoalcohols with sulfur dioxide. Synthesis of (±)-(2-hydroxyalkylamino)phenyl(isopropyl)-methanesulfonic acids. // *Russ. J. Gen. Chem*. – 2010. – Vol. 80, N 4. – P. 761-764. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363210040134>
13. Dhapte V., Mehta P. Advances in hydrotropic solutions: An updated review. // *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. – 2015. – Vol. 1, N 4. – P. 424-435. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spjpm.2015.12.006>
14. Pattnaik S., Dash U.N. Influence of hydrotropic agents on the solute – solvent interactions in aqueous solutions of glycine at different temperatures. // *J. Chem. Pharm. Res*. – 2012. – Vol. 4, N 9. – P. 4364-4369.
15. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксиэтил)аминотетраацетат. // *Журн. общ. химии*. – 2013. – Т. 83, № 5. – С. 834-836. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363213050149>
16. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Еннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(трет-бутил)аминотетраацетат. // *Журн. общ. химии*. – 2015. – Т. 85, № 10. – С. 1650-1652. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215100102>
17. Инструкция по обслуживанию кондуктометра типа N5721, N5721M. – Польша, Вроцлав, 1987. – 15 с.
18. Бейтс Р. Определение pH: Теория и практика. – Л.: Химия, 1972. – 398 с.
19. Pattnaik S., Dash U.N. Studies on Ion Association and Solvent Interaction-Conductance of Glycine in Aqueous Solutions of Hydrotropic Agents at Different Temperatures. // *Chem. Sci. Trans*. – 2013. – Vol. 2, N 4. – P. 1503-1507. <http://dx.doi.org/10.7598/cst2013.572>
20. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С., Колкер А.М., Сафонова Л.П., Овчинникова В.Д., Тростин В.Н. Ионная сольватация. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
21. Крылов Е.Н., Вирзум Л.В. Электропроводность водных растворов 4-толуолсульфофосфат. // *Исследовано в России*. – 2005. – Т. 8. – С. 53-59. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/006.pdf>
22. Тюкавина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. – М.: Медицина, 1991. – 527 с.

23. Стрельникова О.Ю. Электропроводность водных растворов аминокислот и ионообменных смол в аминокислотных формах: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.05. Воронеж, 2002. – 100 с.
24. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – К.: Наукова думка, 1987. – С. 73.
25. Буданов В.В. Компенсационный эффект в кинетике химических реакций и определение возможности его существования. // Изв. Вузов. Химия и хим. технол. – 2009. – Т. 52, № 8. – С. 23-27.
26. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. Aminosulfonic acids. Part 1. Crystal structures of N-methylamino-methanesulfonic acid, $\text{MeNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$, and disodium N-methyliminobis(methanesulfonate) dihydrate, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. // Canadian J. Chem. – 1984. – Vol. 62. N 3. – P. 540-548. <http://dx.doi.org/10.1139/v84-090>.
27. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Гридина Т.Л., Федчук А.С., Лоцицкий В.П., Ракипов И.М., Владыка А.С. Синтез, антиоксидантная и противогриппозная активность аминотансульфонокислот // Хим.-фарм. журн. (принята в печать)

Стаття надійшла до редакції 15.08.2018

Р. Е. Хома^{1,2}, О. М. Чеботарев¹, К. М. Калараш¹, Л. Т. Осадчий²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ N-АЛКІЛОВАНИХ ПОХІДНИХ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТИ

Здійснено кондуктометричне і рН-метричне дослідження електрохімічних властивостей водних розчинів ($1 \cdot 10^{-4}$ – $9 \cdot 10^{-3}$ М) п'яти N-похідних аминотансульфонокислоти (YAMSA) в області температур 293–313 К. У дослідженнях використовували N-метиламінотансульфонокислоту (MeAMSA), N-(2-гідроксиетил)амінотансульфонокислоту (HEAMSA), N-(n-бутил)амінотансульфонокислоту (n-BtAMSA), N-(трет-бутил)амінотансульфонокислоту (t-BtAMSA) і N-бензиламінотансульфонокислоту (BzAMSA)

За результатами кондуктометричного дослідження систем YAMSA – H₂O збільшення температури від 293 до 313 К супроводжується підвищенням молярної електропровідності систем внаслідок зростання ступеня дисоціації електролітів і / або рухливості утворених іонів. При цьому для всіх досліджуваних систем кислотні властивості з ростом температури від 293 до 308 К збільшуються.

Розраховані значення граничної молярної електропровідності шляхом екстраполяції за Шидловським. З урахуванням раніше опублікованих результатів кондуктометричного дослідження водних розчинів аминотансульфонокислоти (AMSA) встановлено, що гранична молярна електропровідність водних розчинів аминотансульфонокислот при 298 К зменшується в ряду: AMSA (5,75) > BzAMSA (8,76) > HEMSA (9,36) > n-BtAMSA (9,98) > t-BtAMSA (9,96) > MeAMSA (9,67). Представлений порядок аминотансульфонокислот корелює з їх силою (в дужках – pK_{YAMSA})

Відзначено відносне зниження рухливості іонів водню в розчинах HEMSA, n-BtAMSA, t-BtAMSA та MeAMSA, у порівнянні з величиною рухливості при перенесенні по ланцюгах Н-зв'язків води, а також зниження рухливості гідроксил-іонів в розчинах HEMSA.

Зазначені компенсаційні ефекти в активаційних параметрах молярної електропровідності систем аминотансульфонокислота – вода в області температур 293 ÷ 313К.

Ключові слова: аминотансульфонокислоти, водні розчини, електропровідність.

R. E. Khoma^{1,2}, A. N. Chebotaryov¹, K. N. Kalarash¹, L. T. Osadchiy²

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

CONDUCTIVITY OF AMINOMETHANESULPHONIC ACIDS N-ALKYLATED DERIVATIVES AQUEOUS SOLUTIONS

Conductometric and pH-metric studies of the electrochemical properties of aqueous solutions ($1 \cdot 10^{-4} \div 9 \cdot 10^{-3}$ M) of five aminomethanesulphonic acid N-alkylated derivatives (YAMSA) were carried out in the temperature range 293 \div 313 K. N-methylaminomethanesulphonic acid (MeAMSA), N-(2-hydroxyethyl)aminomethanesulphonic acid (HEAMSA), N-(*n*-butyl)aminomethanesulphonic acid (*n*-BtAMSA), N-(*tert*-butyl)aminomethanesulphonic acid (*t*-BtAMSA) and N-benzylaminomethanesulphonic acid (BzAMSA) were used in research.

From the results of the conductometric studies of YAMSA – H₂O systems it was stated the temperature increase from 293 to 313 K was accompanied by systems molar electrical conductivity increase due to the increase of electrolytes dissociation degree and/or the mobility of the ions formed. Simultaneously for all the systems studied, the acid properties increased with temperature increasing from 293 to 308 K.

The limiting electrical conductivity values were calculated by extrapolating according to Shidlovskiy. With considering of the previously published results of the aminomethanesulphonic acid (AMSA) aqueous solutions conductometric study, it was established that the aminomethanesulphonic acids aqueous solutions limiting molar electrical conductivity decreased at 298 K in a series: AMSA (5,75) > BzAMSA (8,76) > HEMSA (9,36) > *n*-BtAMSA (9,98) > *t*-BtAMSA (9,96) > MeAMSA (9,67). The presented aminomethanesulphonic acids range correlated with their strength (in parentheses – pK_{YAMSA})

A relative decrease of hydrogen ions mobility in HEMSA, *n*-BtAMSA, *t*-BtAMSA and MeAMSA solutions towards the mobility value for the transport of water H-bonds, as well as the decrease of hydroxyl ions mobility in HEMSA solutions were noted.

The compensating effects in the aminomethanesulphonic acid – water systems molar electrical conductivity activation parameters in the temperature range 293 \div 313K were noted.

Keywords: aminomethanesulphonic acids, aqueous solutions, conductivity.

REFERENCES

1. Grygorenko O.O., Biiitseva A.V., Zhersh S. *Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds*. Tetrahedron, 2018, vol. 74, no 13, pp. 1355-1421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.033>.
2. 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. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra15453c>.
3. Khoma R.E. *Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acid – Water System*. Visn. Odes. nac. univ., 2013, vol. 18, no 3, pp. 89-95. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179) (in Russian)
4. Khoma R.E. *Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acids N-Derivatives*. Visn. Odes. nac. univ., 2013, vol. 18, no 4, pp. 63-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890) (in Russian)
5. Khoma R.E., Osadchiy L.T., Dlubovsriy R.M. *Aminomethanesulphonic Acids And Its N-Derivatives are Components of N. Goods Buffers*. Visn. Odes. nac. univ., 2015, vol. 20, no 3, pp. 66-75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005) (in Russian)
6. Khoma R.E. *Thermodynamics of the Dissociation of Aminomethanesulphonic 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. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024417010125>

7. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Grydina T.L., Fedchuk A.S., Lozitskiy V.P., Godovan V.V., Antonenko P.B. *Synteza ta biologichna aktyvnist' aminometansul'fokyslot*. II Mizhn. Naukovo-prakt. Konf. «Liky – ljudyni. Suchasni problemy farmakoterapii' i pryznachennja likars'kyh zasobiv». 28-29 march 2018., Kharkiv, vol. 2, pp. 301-302. (in Ukrainian)
8. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Gridina T.L., Fedchuk A.S. *Aminomethanesulphonic Acid and Its N-Alkylated Derivatives as Antistaffilococcus Agents*. Patent UA, no 127587, publ. 10.08.2018 (in Ukrainian)
9. Witt A.C., Lakshminarasimhan M., Remington B.C., Hasim S., Pozharski E., Wilson M.A. *Cysteine pK_a Depression by a Protonated Glutamic Acid in Human DJ-1*. *Biochem.*, 2008, vol. 47, no 28, pp. 7430-7440. <http://dx.doi.org/10.1021/bi800282d>
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 acids to related compounds in the Good buffer series*. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2010, vol. 6, no 31. <http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.6.31>
11. Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozdeev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva É.S., Andreev S.V. *Aminoalkanesulfonic acids and derivatives: Synthesis and antiviral activity*. *Pharm. Chem. J.*, 1991, vol. 25, no 4, pp. 272-274. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00772113>
12. Gryaznov P.I., Kataeva O.N., Naumova O.E., Musin R.Z., Al'fonsov V.A. *Reaction of β-iminoalcohols with sulfur dioxide. Synthesis of (±)-(2-hydroxyalkylamino)phenyl(isopropyl)-methanesulfonic acids*. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, vol. 80, no 4, pp. 761-764. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363210040134>
13. Dhapte V., Mehta P. *Advances in hydrotropic solutions: An updated review*. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics.*, 2015, vol. 1, no 4, pp. 424-435. DOI: 10.1016/j.spjpm.2015.12.006
14. Pattnaik S., Dash U.N. *Influence of hydrotropic agents on the solute – solvent interactions in aqueous solutions of glycine at different temperatures*. *J. Chem. Pharm. Res.*, 2012, vol. 4, no 9, pp. 4364-4369.
15. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. *Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(Hydroxyethyl)aminomethanesulfonic acid*. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2013, vol. 83, no 5, pp. 969-971. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363213050149>
16. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Puzan A.N. *Synthesis, Crystal Structure, and Spectral Characteristics of N-(Tert-butyl)aminomethanesulfonic Acid*. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no 10, pp. 2282-2284. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215100102>
17. *Instruction manual for conductometer type N5721, N5721M*. Poland, Wroclaw, 1987. 15 p. (in Russian)
18. Bates R. *Determination of pH: Theory and practice*. John Wiley & Sons, New York, 1973. 479 p.
19. Pattnaik S., Dash U.N. *Studies on Ion Association and Solvent Interaction-Conductance of Glycine in Aqueous Solutions of Hydrotropic Agents at Different Temperatures*. *Chem. Sci. Trans.*, 2013, vol. 2, no 4, pp. 1503-1507. <http://dx.doi.org/10.7598/cst2013.572>
20. Krestov G.A., Novoselov N.P., Pereygin I.S., Kolker A.M., Safonova L.P., Ovchinnikova V.D., Trostin V.N. *Ion solvation*. Nauka, Moscow, 1987. 320 p. (in Russian)
21. Krylov E.N., Virzum L.V. *Jelektroprovodnost' vodnyh rastvorov 4-toluolsul'fokisloty*. Issledovano v Rossii., 2005, vol. 8, pp. 53-59. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/006.pdf> (in Russian)
22. Tjukavina N.A., Baukov Ju.I. *Bioorganic chemistry*. Medicine, Moscow, 1991. 527 p. (in Russian)
23. Strel'nnikova O.Yu. *Electrical conductivity of aqueous solutions of amino acids and ion-exchange resins in amino acid forms*. Diss. kand. chem. nauk, 02.00.05. Voronezh, 2002. 100 p. (in Russian)
24. Goronovsky I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. *Quick reference book on chemistry*. Naukova dumka, Kiev, 1987, pp. 73. (in Russian)
25. Budanov V.V. *Compensation Effect in Chemical Reaction Kinetics and Possibility of Determination of Its Existens*. *Izvestiya VUZ. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.*, 2009, vol. 52, no 8, pp. 23-27. (in Russian)
26. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. *Aminosulfonic acids. Part 1. Crystal structures of N-methylaminomethanesulfonic acid, MeNHCH₂SO₃H, and disodium N-methyliminobis(methanesulfonate) dihydrate, MeN(CH₂SO₃Na)₂·2H₂O*. *Canadian J. Chem.*, 1984, vol. 62, no 3, pp. 540-548. <http://dx.doi.org/10.1139/v84-090>.
27. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitskiy V.P., Rakipov I.M., Vladika A.S. *Synthesis, Antioxidant and Anti-Influenza Activity of the Aminomethanesulphonic Acids*. *Pharm. Chem. J.* in press.