

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПРОТОЛИЗА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ш. К. Амерханова, Р. М. Шляпов, А. С. Уали

*Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова,*  
Поступила в редакцию 09.09.2013 г.

**Аннотация.** Установлено, что увеличение количества органического растворителя в системе приводит к формированию сольватной оболочки сульфаминовой кислоты представленной как молекулами воды, так и органическим растворителем. Степень взаимодействия между молекулами воды и органическим компонентом различна, что связано с наличием карбонильной группы в ДМФА и алифатического радикала в молекуле спирта, проявляющего положительный индуктивный эффект.

**Ключевые слова:** сульфаминовая кислота, водно-органический растворитель, сольватация, ассоциация

**Abstract.** It was established that increasing the amount of organic solvent in the system leads to the formation of the sulfamic acid's solvation shell as represented by water molecules and organic solvent. The interaction degree between water molecules and organic components are different, owing to the presence of carbonyl group in DMFA and the aliphatic radical in the alcohol molecule, exhibiting a positive inductive effect.

**Keywords:** sulfamic acid, aqueous-organic solvent, solvation, association

Сульфаминовая кислота применяется для очистки различных промышленных аппаратов и оборудований, а также входит в состав антинакипинов. В литературе отсутствуют данные по протолизу сульфаминовой кислоты в этаноле и ДМФА.

Цель работы – выявить особенности реакций протолиза сульфаминовой кислоты в смесях воды с органическими растворителями (диметилформамид, этанол).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

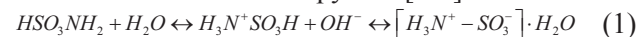
Для определения констант диссоциации использовали раствор сульфаминовой кислоты концентрацией 0,001 моль/л марки «х.ч.» без предварительной очистки. В качестве титранта использовали раствор щелочи 0,01 М NaOH, приготовленный по методике [1]. Растворы кислоты и титранта готовили в водно-органических средах с переменным содержанием (10-40%) органического растворителя (диметилформамид, этанол). Концентрации исходных растворов устанавливали потенциометрическим титрованием.

pH-метрические измерения проводили на pH-метре pH-410.

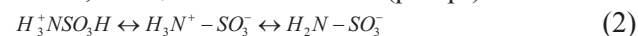
По результатам pH-метрических измерений были рассчитаны значения pKa по уравнению Гендерсона-Гассельбаха [2-4].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сульфаминовая кислота в воде вступает в реакцию протолиза с образованием цвиттер-иона, как и другие соединения, содержащие одновременно кислотные и основные группы [3-5]:



в кислой среде (pH < pI) она существует в виде катиона, а в щелочной - аниона (pH > pI):



Однако, поиск сведений о диссоциирующей способности этой кислоты в органических растворителях показал, что сведения ограничиваются количественной характеристикой в водных растворах.

Известно, что ДМФА относится к группе апротонных диполярных растворителей с донорным числом (DN) 26,6 ккал/моль, а этанол является типичным представителем класса амфипрот-

ных растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью и  $DN=19,2$  ккал/моль, это и обуславливает их сольватирующую активность [6]. В растворе насыщенном относительно органического компонента молекулы воды занимают значительно меньший объем, т. е.  $V_1^* > \bar{V}_2^\infty$  ( $V_1^*$  - молярный объем воды,  $\bar{V}_2^\infty$  - предельный парциальный молярный объем воды в органическом растворителе), это связано как с потерей растворенным веществом характеристической структуры, так и с образованием ассоциатов с органическим растворителем, обладающих более компактной структурой, посредством водородных связей, прочность которых значительно превышает величину характерную для чистой воды [7]. Значит, вероятность полного протолиза органических кислот в подобных водно-органических растворах существенно возрастает.

На основании рН-метрических исследований, применив уравнение Гендерсона-Гассельбаха, были рассчитаны константы кислотности сульфаминовой кислоты при различном содержании органического растворителя (рисунок).

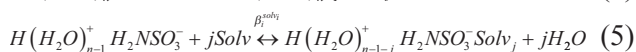
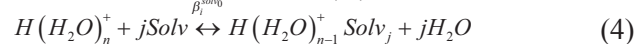
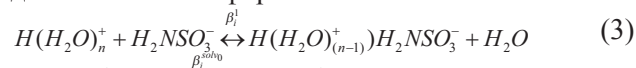
Как известно, сульфокислоты в водных растворах являются сильными кислотами за счет присутствия сульфогруппы. Гидролизованная молекула сульфаминовой кислоты могут в водных растворах присоединять молекулу воды с образованием аквакомплекса, либо протонировать с образованием аквакомплекса, либо сульфамат-иона и иона гидроксония, что обусловлено высокой диэлектрической проницаемостью воды, а следовательно повышенной способностью к образованию водородных связей.

При добавлении органического растворителя диэлектрическая проницаемость раствора падает, что снижает способность к протолизу. Это обусловлено несколькими причинами: образованием ассоциатов между органическим растворителем и водой, а также взаимодействием органического растворителя с веществом. Сульфаминовая кислота в большей степени обладает способностью к образованию ассоциатов как с молекулами воды, так и с органическим растворителем, особенно с ДМФА.

Образование соединений различного состава с недиссоциированными молекулами кислот и оснований не единственная причина дифференцирующего действия растворителей. Не меньшее значение имеет различие в энергии взаимодействия анионов кислот различной природы или катионов основания с различными растворителя-

ми. Именно этим объясняется близость характера дифференцирующего действия растворителей на силу кислот, оснований и солей.

Ранее в работе [8] был рассмотрен общий механизм протолиза органических кислот в водно-органическом растворителе. Если же рассматривать влияние ДМФА и этанола на процесс протолиза сульфаминовой кислоты, то оно может быть представлено следующими уравнениями для ее анионной формы:



где  $j = 1, \dots, n-1$ ,  $\beta_i^1 - K_a$  в водной среде,  $\beta_i^{solvo}$  - константа равновесия процесса сольватации иона гидроксония,  $\beta_i^{solvi}$  - константа равновесия процесса сольватации кислоты.

Если применить к реакциям (3-5) закон действия масс можно получить выражение для константы равновесия процесса сольватации сульфаминовой кислоты в водно-органическом растворителе, при дальнейшем его логарифмировании это выражение приобретает следующий вид:

$$\lg K = \lg \beta_i^1 + \lg \frac{\beta_i^{solvi} \cdot [Solv]}{\beta_i^{solvo}} - j \lg a$$

Далее применив к нему метод последовательных приближений [8] были определены равновесные концентрации органических соразтворителей и воды, число молей органического компонента, константы процессов сольватации ионов гидроксония и молекулы кислоты (таблица 1).

На основании полученных результатов выявлено, что при увеличении содержания ДМФА в смеси степень сольватации не диссоциированных молекул кислоты уменьшается, т.е. растворитель преимущественно образует ассоциаты с заряженными частицами – ионами гидроксония и карбоксилат-ионами.

Об этом свидетельствует возрастание значений констант равновесия процессов сольватации ионов гидроксония в случае ДМФА, при обогащении смеси органическим компонентом. В случае этанола наблюдается такая же картина. Значения ( $j$ ) полученные для ДМФА и этанола позволяют судить о более высокой степени сольватации сульфаминовой кислоты в ДМФА, что объясняется дополнительным координированием молекул воды, посредством водородных связей. Этот эффект отражается и на числах гидратации ионов гидроксония (протона кислоты) ( $n$ ), которые равны

9,60 и 6,29 для ДМФА и этанола соответственно. Установлено [9], что при смешении воды с ДМФА происходит разрыв части водородных связей между молекулами воды и распад ассоциатов органического компонента, а также образование водородных связей между карбонильным кислородом ДМФА и молекулами воды; из этого следует, что увеличение содержания органического растворителя в системе снижает степень гидратированности молекулы сульфаминовой кислоты.

Табл. 1.

Изменение параметров процессов сольватации сульфаминовой кислоты

Органический соразтворитель	$\lg\beta_1^1$	$\lg\beta_1^{\text{Solv } i}$			
	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %
ДМФА	0.99	1.9	1.76	1.92	2.05
Этанол		3.62	2.62	3.17	2.9
	j	[H <sub>2</sub> O]			
ДМФА	8.60	18.8	12.5	12.76	26.4
Этанол	5.29	2.38	4.45	4.367	8.18
		a			
ДМФА		0.03	0.06	0,10	0.15
Этанол		0.02	0.04	0,08	0.12
		$\lg\beta_1^{\text{Solv } 0}$			
ДМФА		6.84	6.67	6.86	6.98
Этанол		6.42	5.42	5.97	5.69

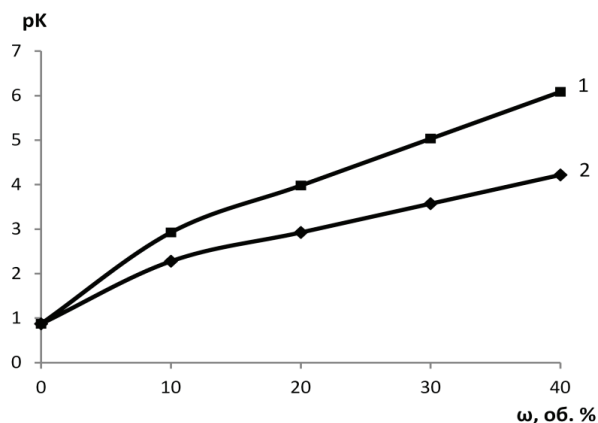


Рис. 1 Зависимость констант диссоциации сульфаминовой кислоты от содержания органического соразтворителя (1-ДМФА, 2 –этанол).

Далее нами были рассчитаны значения рКа сульфаминовой кислоты при 100% содержании ДМФА в растворе, на основании которых была рассчитана активность ассоциата кислоты в водном и органическом растворителях (Табл. 2).

Также по данным рКа сульфаминовой кислоты в водно-органических средах были рассчитаны величины изменения свободной энергии Гиб-

бса по уравнению Гиббса [10]. Положительные значения  $\Delta G^0_{\text{сольв}}$  для сульфаминовой кислоты в ДМФА (42.10 - 60.14 кДж/моль) и этаноле (25.84 - 36.92 кДж/моль) свидетельствует об относительной устойчивости ассоциатов.

Табл. 2.

Коэффициент активности образовавшегося ассоциата сульфаминовой кислоты в системе органический соразтворитель – вода

Органический соразтворитель	$\lg f$ (в H <sub>2</sub> O)	70%	80%	90%	100%
ДМФА	1,01	7,38	8,43	9,48	10,54
Этанол		4,53	5,17	5,82	6,47

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о сильном межмолекулярном взаимодействии между водой и молекулой сульфаминовой кислоты, а увеличение количества органического растворителя в системе приводит к формированию сольватной оболочки, представленной как молекулами воды, так и органическим растворителем. Однако степень взаимодействия между молекулами воды и органическим компонентом различна, что связано с наличием карбонильной группы в ДМФА, образующей дополнительные водородные связи с молекулами воды, а также с положительным индуктивным эффектом алифатического радикала в молекуле спирта, что затрудняет процесс отдачи протона. Следствием этого является малая стабильность водородных связей относительно ДМФА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коростелев П.П. Реактивы для технического анализа / П.П. Коростелев. — М.: Металлургия, 1988. — 383 с.
2. Иванов А.В. Оценка констант кислотности карбоновых кислот в водно-органических смесях для моделирования градиентов рН внутри капилляров со свободной неподвижной фазой/ А.В. Иванов, А.Б. Тессман, С.С. Кубышев //Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. — 2004. — Т.45, №5. — С. 339-343.
3. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот / В.Ф. Селеменев [и др.]. — М.: Степлайт, 2002. — 299 с.
4. Потенциометрическое и спектрофотометрическое определение констант диссоциации мезо-

тона и адреналина / С.И. Карпов [и др.] // Хим.-фарм. журн. — 2005. — № 12. — С. 47-50.

5. Максин В.И. Кинетика и механизм гидролиза сульфаминовой кислоты / В.И. Максин, О.З. Стандритчук // ЖФХ. — 1995. — Т.69, №6. — С.974-979.

6. Комплексообразование в неводных растворах / Г.А. Крестов Карпов [и др.]. — М.: Наука, 1989. — 256 с.

7. Кесслер Ю.М. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Ю.М. Кесслер, В.Е. Петренко, А.К. Лященко. — М.: Наука, 2003. — 404 с.

8. Амерханова Ш.К. Особенности поведения винной и янтарной кислот в водно-органическом растворителе / Ш.К. Амерханова, А.С. Уали // Вестник КазНУ. Серия хим. — Алматы: Изд-во «Казак университеті» КазНУ. — 2007. — 4 (48). — С. 111-115.

9. Зайчиков А.М. Термодинамические свойства системы вода-диметилформамид / А.М. Зайчиков, Г.А. Крестов // ЖФХ. — 1995. — Т.69, №3. — С. 389-394.

10. Фиалков Ю.А. Физическая химия неводных растворов / Ю.А. Фиалков, А.Н. Житомирский, Ю.А. Тарасенко. — Л.: Химия, 1973. — 375 с.

---

*Амерханова Шамшия Кенжегазиновна* — д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии КарГУ им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан; e-mail: amerkhanova\_sh@mail.ru

*Amerkhanova Shamshiya K.* – Dr. Chem. Sci, professor of physical and analytical chemistry department of Buketov Karagandy State University, Karagandy, Kazakhstan; e-mail: amerkhanova\_sh@mail.ru

*Шляпов Рустам Маратович* — к.х.н., доцент кафедры химической технологии и экологии КарГУ им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан; e-mail: rshljap-22@mail.ru

*Shlyapov Rustam M.* — Cand. Chem. Sci., associate of professor of chemical technology and ecology department of Buketov Karagandy State University, Karagandy, Kazakhstan; e-mail: rshljap-22@mail.ru

*Уали Айтолкын Сайлаубеккызы* — доцент кафедры химической технологии и экологии КарГУ им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан; e-mail: ualiev.a.84@mail.ru

*Uali Aitolkyn S.* – Cand. Chem. Sci., associate of professor of chemical technology and ecology department of Buketov Karagandy State University, Karagandy, Kazakhstan; e-mail: ualiev.a.84@mail.ru