Р.Е.Хома^{1,2*}, А.А.-А.Еннан¹, А.Н.Чеботарев², С.В.Водзинский^{1,2}**АМИНОМЕТАНСУЛЬФОНАТНАЯ И АЛКИЛАМИНОМЕТАНСУЛЬФОНАТНЫЕ БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ**¹ Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека

МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина

² Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

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

Проведено рН-метрическое исследование взаимодействия в системах $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}-\text{YNH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{HOCH}_2\text{CH}_2, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) в интервале температур 293–313 К. Определены границы рН буферного действия и произведена оценка буферной емкости указанных систем. Установлено, что зоны эффективного буферного действия водных растворов *n*-пропил и *n*-бутиламинометансульфонокислоты позволяют поддерживать кислотность в области физиологических значений рН во всем интервале исследованных температур.

К л ю ч е в ы е с л о в а: аминотансульфонокислоты, буферные растворы, буферная емкость, липофильность.

ВВЕДЕНИЕ. Аминотансульфонокислоты $\text{YNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (YAMSA) и их соли — важный в прикладном отношении класс N,S-содержащих органических соединений. Обладая специфическими физико-химическими свойствами и широким спектром биологической активности, они находят применение как компоненты буферных растворов Н.Гуда в биологических и биохимических исследованиях, изучаются как потенциальные лекарственные препараты с противоопухолевым, противовирусным, антибактериальным, антимикотическим, цитостатическим, бактерицидным эффектами [1–8]. Кроме того, аминотансульфонаты являются перспективными промоторами, которые могут улучшать кинетические и защитные свойства хемосорбентов кислых газов (CO_2 и SO_2), подобно аминарбоксилатам и таурату [9, 10].

Буферные свойства растворов авторы работ [2, 3, 5] характеризуют с помощью электрохимических методов.

Ранее нами были определены значения pK_a , температурные зависимости термодинамических функций диссоциации и молярной электропроводности аминотансульфонокислоты (AMSA) и ее алкил (метил (MeAMSA), N-(2-гидроксиэтил) (HEAMSA), *n*-пропил (*n*-PrAMSA), *n*-бутил (*n*-BtAMSA), *трет*-бутил (*t*-BtAMSA), *n*-гептил (*n*-HpAMSA) и бензил (BzAMSA)) производных при 293–313 К, а также границы рН буферного действия и буферная ёмкость растворов при 293 К [6, 11–13]. Однако в литературе нет данных о температурных зависимостях буферной ёмкости и границах рН буферного действия указанных растворов.

С целью определения факторов, влияю-

ших на буферную емкость и границы pH буферного действия растворов аминометансульфонокислота–аминометансульфонат калия (YAMSK)–вода было проведено pH-метрическое исследование их поведения в интервале температур 293–313 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В исследованиях использовали AMSA, MeAMSA, HEAMSA, *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA и BzAMSA, синтезированные по оригинальным методикам [8, 14–17].

Для приготовления исследуемых растворов брали дистиллированную воду. Чтобы получить водные растворы, не содержащие растворенный молекулярный кислород и оксид углерода (IV), при подготовке дистиллята через него продували азот (предварительно очищенный пропусканием через щелочной раствор пирогаллола и прокаленный хлорид кальция).

Потенциометрические измерения проводили при помощи ионмера универсального ЭВ-74 и pH-метра типа pH-150M. Точность измерения pH составляла ± 0.05 единиц (ЭВ-74).

Для определения границ pH буферного действия и буферной емкости систем YAMSA–YAMSK–H₂O через каждые пять градусов при 293–313 К осуществлено pH-метрическое титрование 0.001M (0.01M) растворов YAMSA (AMSA, MeAMSA, HEAMSA, *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA и BzAMSA) водными 0.01M (0.1M) растворами KOH. На рис. 1–4 приведены кривые pH-метрического титрования водных 0.001M (0.01M) растворов ами-

нометансульфонокислот (AMSA, MeAMSA, HEAMSA, *n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA и BzAMSA) водными 0.001M (0.01 M) растворами KOH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. По экспериментальным данным (рис. 1–4) с использованием математической модели, учитывающей закон действующих масс (1), (2),

Рис. 1. pH-метрические кривые титрования водных растворов AMSA (а) и MeAMSA (б) водным раствором KOH. $V_{YAMSA}^0 = 25$ мл; $C_{YAMSA}^0 = 0.001$ M, $C_{KOH}^0 = 0.01$ M. T , К: 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313.

Рис. 2. pH-метрические кривые титрования водных растворов HEAMSA (а) и *n*-PrAMSA (б) водным раствором KOH. T , К: 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303; 4 – 308; 5 – 313 (б). $V_{YAMSA}^0 = 25$ мл; $C_{YAMSA}^0 = 0.001$, $C_{KOH}^0 = 0.01$ M.

Рис. 3. pH-метрические кривые титрования водных растворов *n*-BuAMSA (а) и *t*-BuAMSA (б) водным раствором КОН. Т, К: 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303; 4 – 308; 5 – 313 (а); 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313 (б). $V_{\text{YAMSA}}^0 = 25$ мл; $C_{\text{YAMSA}}^0 = 0.001$, $C_{\text{KOH}}^0 = 0.01\text{M}$.

Рис. 4. pH-Метрические кривые титрования водных растворов HnAMSA (а) и BzAMSA (б) водным раствором КОН. Т, К: 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303; 4 – 308; 5 – 313 (а); 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313 (б). $V_{\text{YAMSA}}^0 = 25$ мл; $C_{\text{YAMSA}}^0 = 0.001$, $C_{\text{KOH}}^0 = 0.01\text{M}$.

материальный баланс по YAMSA (3) и условие электронейтральности (4), рассчитан ион-молекулярный состав систем YAMSA–YAMSK–H₂O (рис. 5):

где Y = H, CH₃, HOCH₂CH₂, *n*-C₃H₇, *n*-C₄H₉,

(CH₃)₃C, *n*-C₇H₁₅ и C₆H₅CH₂;

Согласно полученным данным (рис. 5), AMSA и его N-производные в водных растворах существуют при $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}} \ll 0.5$ преимущественно в форме цвиттер-иона (кривая 2) [11, 13]. Содержание аниона YNHCH₂SO₂O[–] (кривая 1) прямо пропорционально соотношению $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}}$, соответственно уравнению:

$$N_1 = A_i + B_i C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}}. \quad (5)$$

Зона эффективного буферного действия раствора (pH_{буф}) лежит в области pH, в которой $0.1 \leq$

$$\frac{[\text{YNHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]}{[\text{YN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]} \leq \frac{10}{1} \quad [18] \quad (\text{табл. 1}).$$

На основе оценки границ pH буфер-

Рис. 5. Соотношение разных форм компонентов в системе *n*-BuAMSA–*n*-BuAMSK–H₂O в зависимости от $C_{\text{KOH}}/Q_{n\text{-BuAMSA}}$ при 293 К. N_i – мольная доля: $N_1 = [n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHCH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]/Q_{\text{YAMSA}}$; $N_2 = [n\text{-C}_4\text{H}_9\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-]/Q_{\text{YAMSA}}$.

Т а б л и ц а 1

Значения электроотрицательности (χ_Y), границ рН буферного действия, параметров уравнений (8) и (9) для системы YAMSA–YAMSK–H₂O ($0.2 \leq C_{\text{KOH}}/C_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$)

T, К	pH _{буф}	Уравнение (8)			Уравнение (9)		
		A _i	B _i	R ²	A _i	B _i	R ²
AMSA (χ _Y = 1.89 [19])							
298	5.95–10.05	–1.3497	1.4521	0.9948	–3.3887	0.3332	0.9970
303	6.03–9.75	–0.9650	1.0003	0.9997	–3.7721	0.3851	0.9952
308	7.85–9.45	–0.9906	1.0095	0.9999	–5.2588	0.5551	0.9863
313	7.95–9.35	–0.9933	1.0076	0.9999	–4.7891	0.5099	0.9898
MeAMSA (χ _Y = 1.81 [19])							
298	7.70–10.05	–0.8167	0.9954	0.9996	–6.6079	0.6544	0.9889
303	8.15–9.95	–0.9161	1.0179	0.9996	–0.9161	1.0179	0.9996
308	8.20–9.75	–0.9565	1.0135	0.9997	–5.7424	0.5849	0.9938
313	3.65–9.35	–0.9777	0.9966	0.9998	–3.7803	0.3999	0.9877
HEAMSA (χ _Y = 1.787 [19])							
293	7.93–9.91	–0.9137	1.0042	0.9998	–5.4231	0.5490	0.9982
298	7.50–9.75	–0.9837	1.0077	0.9996	–6.4482	0.6925	0.9941
303	7.70–9.45	–0.9913	1.0139	0.9999	–6.3246	0.6674	0.9905
308	6.40–9.50	–0.9769	0.9990	0.9999	–3.7998	0.3975	0.9893
313	3.75–8.70	–0.9892	0.9966	0.9997	–3.1447	0.3563	0.9919
n-PrAMSA (χ _Y = 1.751 [19])							
293	4.90–8.30	–0.9483	0.9685	0.9997	–6.4752	0.7832	0.9731
298	4.90–8.25	–0.9259	0.9591	0.9995	–3.7898	0.4505	0.9609
303	6.95–8.25	–0.9995	1.0008	0.9998	–5.5237	0.6683	0.9624
308	6.10–7.85	–0.9979	0.9990	0.9997	–4.0683	0.5145	0.9866
313	6.10–7.85	–0.9486	0.9797	0.9999	–4.6478	0.5878	0.9803
n-BuAMSA (χ _Y = 1.750 [19])							
293	5.30–8.50	–0.9793	0.9893	0.9999	–4.2612	0.4979	0.9967
298	5.50–8.55	–0.9799	0.9904	0.9999	–3.0267	0.3500	0.9864
303	5.50–8.65	–0.9959	1.0000	0.9998	–3.8038	0.4333	0.9894
308	5.70–8.45	–0.9837	0.9922	0.9982	–3.1025	0.3630	0.9876
313	5.70–8.45	–0.9974	0.9997	0.9997	–3.1595	0.3664	0.9814
t-BuAMSA (χ _Y = 1.658 [19])							
293	8.40–10.30	–0.7693	1.0433	0.9999	–6.5593	0.6377	0.9982
298	8.40–10.30	–0.7875	1.0752	0.9998	–7.3625	0.7158	0.9962
303	8.25–9.90	–0.9436	1.0399	0.9986	–6.4067	0.6383	0.9988
308	5.35–9.80	–0.9250	1.0018	0.9995	–5.5890	0.5650	0.9964
313	3.55–8.95	–0.9831	0.9913	0.9987	–3.8614	0.4258	0.9935
n-HpAMSA (χ _Y ≈ 1.748 [19])							
203	6.50–9.35	–0.9778	1.0072	0.9991	–6.2671	0.6650	0.9840
298	7.85–9.20	–0.9899	1.0107	0.9993	–7.6694	0.8276	0.9922

Продолжение табл. 1

T, К	pH _{буф}	Уравнение (8)			Уравнение (9)		
		A _i	B _i	R ²	A _i	B _i	R ²
303	7.40–9.00	–1.0022	1.0100	0.9995	–7.8962	0.8744	0.9908
308	7.20–8.75	–1.0002	1.0050	0.9997	–6.5642	0.7462	0.9936
313	6.60–8.60	–0.9985	1.0026	0.9996	–7.5198	0.8715	0.9882
BzAMSA ($\chi_Y = 1.675$ [19])							
293	7.66–9.23	–0.9897	1.0081	0.9994	–6.6774	0.7252	0.9869
298	4.85–9.50	–0.8867	0.9615	0.9999	–	–	–
303	6.00–9.50	–0.9852	1.0008	0.9996	–4.6905	0.5094	0.9990
308	4.40–9.15	–0.9796	0.9973	0.9998	–4.6613	0.5037	0.9906
313	3.45–8.00	–0.9060	0.9406	0.9988	–	–	–

ного действия аминосульфокислот (табл. 1) обнаружено, что при помощи *n*-пропильного и *n*-бутильного производных можно поддерживать кислотность среды в области физиологических значений pH (6.8–7.8) во всем интервале исследуемых температур (293–313 К): бензильного производного — в области 298–313 К; гидроксиэтильного и *трет*-бутильного производных — в более узком интервале температур (308–313 К); *n*-гептильного производного — только при 293 и 313 К. Сама AMSA и ее метильное производное для указанных целей могут использоваться только при 293 и 313 К соответственно.

С повышением температуры значения pH нижней границы буферного действия для систем с AMSA и *n*-BuAMSA растут, а HEAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HrAMSA и BzAMSA — уменьшаются. Значения pH верхней границы буферного действия для всех исследованных систем уменьшаются при нагревании. При увеличении электронодонорных свойств заместителя в ряду AMSA–MeAMSA–HEAMSA–*t*-BuAMSA значения их электроотрицательностей (χ_Y) уменьшаются, что приводит к понижению значений pH нижней границы буферного действия для указанных систем.

Для более липофильных N-заместителей (*n*-бутил, *n*-гептил и бензил) указанная закономерность не характерна.

С повышением концентраций аминосульфокислоты (например, HEAMSA) и KOH (табл. 2) граница pH буферного действия системы $YN^+H_2CH_2SO_2O^- / YNHCH_2SO_2O^-$ сдвигается в кислую область. Это приводит к тому, что водные растворы, полученные при смешивании 0.1M растворов HEAMSA и KOH, можно использовать для поддержания pH в области физиологических значений.

Буферная емкость раствора (π , M) определяется числом эквивалентов сильного основания или сильной кислоты, которые необходимо добавить, чтобы изменить pH на единицу [18]:

$$\pi = dC/dpH, \quad (6)$$

где dC — число молей добавленного основания (OH^-), которое вызвало численно равное увеличение концентрации основания ($YNH-CH_2SO_2O^-$) за счет присутствующей в растворе сопряженной кислоты ($YN^+H_2CH_2SO_2O^-$):

Т а б л и ц а 2

Значения параметров уравнений (8) и (9) для системы HEAMSA–HEAMSK–H₂O ($T = 293$ К; $0.2 \leq C_{\text{KOH}}/C_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$)

pH _{буф}	Уравнение (8)			Уравнение (9)		
	A_i	B_i	R^2	A_i	B_i	R^2
0.001 М HEAMSA; 0.01 М KOH						
7.93–9.91	–0.9137	1.0042	0.9998	–5.4231	0.5490	0.9982
0.01 М HEAMSA; 0.1 М KOH						
7.13–8.81	–0.9993	1.0000	0.9998	–5.0538	0.5769	0.9888
0.1 М HEAMSA; 0.1 М KOH						
6.69–8.41	–0.9999	1.0000	0.9999	–6.2426	0.7906	0.9832

Согласно полученным данным (например, рис. 6), концентрационные зависимости $[\text{YN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]/[\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-] = f(Q_{\text{YAMSA}}/C_{\text{KOH}})$ описываются уравнением вида (8). В свою очередь, после обработки экспериментальных данных (рис. 1–4) установлено, что зависимости $C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}} = f(\text{pH})$ описываются уравнением вида (9). Параметры уравнений (8) и (9) приведены в табл. 1 и 2:

$$[\text{YN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]/[\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-] = A_i + B_i \cdot Q_{\text{YAMSA}}/C_{\text{KOH}}; \quad (8)$$

$$\lg(C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}}) = A_i + B_i \cdot \text{pH}. \quad (9)$$

Величины достоверности аппроксимации ($R^2 \geq 0.98$) свидетельствуют об удовлетворительном характере корреляции по уравнениям (8) и (9). Значения свободного члена (A_i) уравнения (8) для всех исследованных систем приблизительно одинаковы и в большинстве случаев ≈ -1 (табл. 1 и 2). Значения множителя при pH (B_i) также приблизительно одинаковы и $\approx +1$. Это означает, что при уменьшении соотношения $Q_{\text{YAMSA}}/C_{\text{KOH}}$ аминосульфокислоты из цвиттер-ионной формы переходят в аннионную (в виде соли) и при $Q_{\text{YAMSA}}/C_{\text{KOH}} = 1$ почти на 100 % существуют именно в ней (рис. 5).

Рис. 6. Соотношение разных форм компонентов в системе *n*-BuAMSA–BuAMSK–H₂O в зависимости от $Q_{n\text{-BuAMSA}}/C_{\text{KOH}}$ при 293 К.

Четкой температурной зависимости коэффициентов A_i и B_i уравнения (9) не наблюдается, очевидно, из-за сложной концентрационной (рис. 7) и температурной зависимости констант диссоциации аминосульфокислот, отмеченных в предыдущих исследованиях [6 11, 13]. Следует отметить, что коэффициенты уравнения (9) A_i и B_i связаны друг с другом зависимостями вида (10), параметры которых приведены в табл. 3.

Рис. 7. Концентрационные зависимости pK_a для YAMSA при 293 К: HEAMSA (1); *t*-BuAMSA (2); BzAMSA (3).

$$B_i = \alpha_i + \beta_i A_i. \quad (10)$$

Согласно данным рис. 1–4, зависимости $C_{\text{кон}} = f(\text{pH})$ описываются уравнением вида (11), параметры которого представлены в табл. 4 и 5:

$$C_{\text{кон}} = A_i + B_i \text{pH} + C_i \text{pH}^2. \quad (11)$$

В соответствии с табл. 4 для изученных кислот (в области $0.4 \leq C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$) константы уравнения (11) A_i , B_i и C_i связаны друг с другом прямо пропорциональными зависимостями:

$$B_i = -5.2922 + -0.2098 \cdot A_i; \quad (12)$$

$$R^2 = 0.9944; \quad n = 36;$$

$$C_i = 0.3629 + -0.0534 \cdot B_i; \quad (13)$$

$$R^2 = 0.9886; \quad n = 13.$$

Коэффициент (C_i) в уравнении (11) для систем с гидрофильными ($\lg P_{\text{ow}} < 0$) аминокислотами (AMSA, MeAMSA и HEAMSA) принимает положительные значения для растворов, полученных добавлением определенного объема 0.01M водного раствора КОН к 25 мл 0.001M водного раствора одной из кислот при $0.4 \leq C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$. В случае систем с липофильными ($\lg P_{\text{ow}} > 0$)

Таблица 3

Значения параметров уравнений (10) для систем YAMSA–YAMSK–H₂O в интервале температур 298–313 К

YAMSA	α_i	β_i	R^2
AMSA	–0.0679	–0.1194	0.9976
HEAMSA	0.0211	–0.1017	0.9877
<i>n</i> -PrAMSA	0.0245	–0.1176	0.9876
<i>n</i> -BuAMSA	0.0008	–0.1156	0.9945
<i>t</i> -BuAMSA	0.1072	–0.0822	0.9977
<i>n</i> -HpAMSA	–0.0546	–0.1186	0.9071

аминосulьфо кислотами (*n*-PrAMSA, *n*-BuAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA, BzAMSA) значение C_i равно 0 и зависимости $C_{\text{кон}} = f(\text{pH})$ в большинстве случаев являются прямолинейными при $0.4 \leq C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$.

Дифференцированием уравнения (11) получили выражения для определения буферной емкости в системах YAMSA–YAMSK–H₂O:

$$\pi = dC_{\text{кон}} / d\text{pH} = B_i + 2 \cdot C_i \cdot \text{pH}. \quad (14)$$

Результаты для систем с AMSA, MeAMSA, HEAMSA и *n*-PrAMSA представлены на рис. 8, 9.

Из рисунков следует, что с увеличением соотношения $C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}}$ буферная емкость систем YAMSA–YAMSK–H₂O с гидрофильными аминокислотами ($Y = \text{H}, \text{CH}_3$ и HOCH_2CH_2) возрастает. В случае систем с липофильными *n*-PrAMSA, *t*-BuAMSA их буферная емкость неизменна на участке $0.4 \leq C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$ и повышается при дальнейшем увеличении концентрационного соотношения $C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}}$ вплоть до 10 (в “псевдобуферной” области [20]). В случае *n*-BuAMSA, *n*-HpAMSA и BzAMSA буферная емкость систем неизменна на участках $0.4 \leq C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$ и $1.0 < C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 10$; причем значения π на втором участке боль-

Т а б л и ц а 4

Значения параметров уравнения (11) для системы YAMSA–YAMSK–H₂O и липофильности ($\lg P_{ow}$) аминотансульфокислот

T, K	$0.4 \leq C_{KOH}/Q_{YAMSA} \leq 1.0$				$1.0 < C_{KOH}/Q_{YAMSA} \leq 10$			
	$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R^2	$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R^2
AMSA ($\lg P_{ow} = -0.67$ [6])								
298	74.182	-18.61	1.1998	0.9993	3668.9	-685.21	32.101	0.9896
303	72.122	-19.114	1.2926	0.9981	3025.2	-590.42	28.924	0.9962
308	68.812	-20.016	1.4420	0.9979	2038.2	-415.01	21.244	0.9951
313	68.064	-19.914	1.4480	0.9969	2245.1	-455.21	23.181	0.9773
MeAMSA ($\lg P_{ow} = -0.27$ [6])								
298	336.87	-76.36	4.3477	0.9964	2614.1	-503.09	24.307	0.9901
303	257.96	-60.255	3.5373	0.9965	2398.5	-467.30	22.864	0.9930
308	190.12	-46.276	2.8338	0.9977	2219.0	-440.21	21.965	0.9966
313	144.62	-36.357	2.3307	0.9958	1998.4	-410.48	21.198	0.9881
HEAMSA ($\lg P_{ow} = -0.71$ [6])								
293	188.44	-45.335	2.7499	0.9988	100.71	-25.49	1.6419	0.9966
298	178.26	-46.144	2.9981	0.9976	1347.7	-264.75	13.110	0.9837
303	148.14	-38.894	2.5520	0.9946	1852.0	-365.31	18.134	0.9915
308	139.20	-33.423	2.0682	0.9783	175.2	-344.96	17.071	0.9829
313	110.49	-30.376	2.1436	0.9979	1474.4	-308.14	16.251	0.9904
n-PrAMSA ($\lg P_{ow} = 0.55$ [13])								
293	-78.693	10.586	0	0.9598	555.95	-140.40	8.9968	0.9894
298	-47.129	6.6712	0	0.9457	1223.8	-288.61	17.166	0.9929
303	-54.689	7.6540	0	0.973	1516.7	-355.90	21.032	0.9918
308	-40.583	6.2294	0	0.996	838.54	-207.82	13.034	0.9962
313	-48.716	7.2640	0	0.995	1271.4	-308.89	18.924	0.9859
n-BuAMSA ($\lg P_{ow} = 0.94$ [13])								
293	-48.771	6.7302	0	0.9832	-246.88	29.627	0	0.9948
298	-32.067	4.7323	0	0.9424	-266.77	32.103	0	0.9553
303	-45.156	6.1659	0	0.9680	-492.66	57.048	0	0.9781
308	-32.970	4.9028	0	0.9825	-306.69	36.726	0	0.9923
313	-39.756	5.6580	0	0.9943	-413.50	48.254	0	0.9931
t-BuAMSA ($\lg P_{ow} = 0.57$ [6])								
293	412.64	-90.064	4.9418	0.9972	—	—	—	—
298	-79.842	8.5868	0	0.9900	2911.9	-555.97	26.659	0.9918

T, К	$0.4 \leq C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$				$1.0 < C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 10$			
	$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R^2	$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R^2
303	-78.827	-8.7364	0	0.9824	2416.9	-477.70	23.711	0.9966
308	-68.454	-7.8148	0	0.9808	2470.8	-498.34	25.238	0.9973
313	-61.518	-16.312	1.1595	0.9883	1274.7	-268.79	14.312	0.9936
<i>n</i> -HpAMSA ($\lg P_{\text{ow}} = 1.34$ [13])								
293	-63.869	7.6955	0	0.9519	-508.46	54.474	0	0.9895
298	-107.10	12545	0	0.9595	-509.12	55.616	0	0.9892
303	-89.570	10.883	0	0.9762	-548.05	60.960	0	0.9817
308	-80.923	10.204	0	0.9895	-414.38	48.113	0	0.9818
313	-94.833	12.022	0	0.9781	-419.91	49.326	0	0.9786
BzAMSA ($\lg P_{\text{ow}} = 1.51$ [6])								
$3.0 \leq C_{\text{KOH}}/C_{\text{YAMSA}} \leq 10$								
293	-65.509	8.0339	0	0.9900	—	—	—	—
298	—	—	—	—	-521.48	48.369	0	0.9619
303	-51.303	6.5137	0	0.9930	-669.91	64.613	0	0.9820
308	-58.833	7.3268	0	0.9838	-505.95	48.939	0	0.9830

Таблица 5

Параметры уравнения (11) для системы HEAMSA-HEAMSK-H₂O при 293 К

$0.4 \leq C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$				$1.0 \leq C_{\text{KOH}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 10$			
$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R^2	$A_i \cdot 10^4$	$B_i \cdot 10^4$	$C_i \cdot 10^4$	R^2
0.001 М HEAMSA; 0.01 М KOH							
188.44	-45.335	2.7499	0.9988	100.71	-25.49	1.6419	0.9966
0.01 М HEAMSA; 0.1 М KOH							
-375.61	51.894	0	0.9885	-1038.1	126.77	0	0.9935
0.1 М HEAMSA; 0.1 М KOH							
-5321.7	1261.2	-6.017	0.9997	—	—	—	—

ше, чем на первом. Четкой температурной зависимости π для исследованных систем не наблюдается из-за сложной зависимости pK_a

$= f(T)$ [11, 17] и $[YN^+H_2CH_2SO_3^-]/[YNHCH_2SO_3^-] = f(pH, T)$ для аминосульфокислот. Зависимость $[YN^+H_2CH_2SO_3^-]/[YNHCH_2SO_3^-] =$

Рис. 8. Концентрационные зависимости буферной ёмкости в системах AMSA-AMSK- H_2O (а) и MeAMSA-MeAMSK- H_2O (б) при T, K : 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313.

Рис. 9. Концентрационные зависимости буферной ёмкости в системах HEAMSA-HEAMSK- H_2O (а) и HEAMSA-HEAMSK- H_2O (б) при T, K : 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313.

$= f(pH)$ можно получить путем комбинации линейного (8) и логарифмического (9) уравнений, описанных выше.

Анализ данных, приведенных на рис. 8 и в табл. 3 и 4, показывает, что буферную ёмкость систем YAMSA-YAMSK- H_2O (полученных смешиванием водных 0.001 М растворов YAMSA и KOH) можно изменять в пределах $1.25 \cdot 10^{-4}$ – $6.50 \cdot 10^{-3}$ М, изменяя со-

Рис. 10. Концентрационные зависимости буферной ёмкости в системе HEAMSA-HEAMSK- H_2O при 293 К. C_{YAMSA}^0, M : 1 – 0.001; 2 – 0.01; 3 – 0.1. C, M : 1 – 0.01; 2, 3 – 0.1.

отношение $C_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}}$ и температуру. На примере буферных систем на основе HE-MSA показано (рис. 10), что одновременное увеличение концентраций $[\text{YN}^+\text{-H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]$ и $[\text{YNHCH}_2\text{SO}_3^-]$ приводит к росту значений π в 6–25 раз (в зависимости от соотношения $[\text{YN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]/[\text{YNHCH}_2\text{-SO}_3^-]$).

Таким образом, на основании данных pH-метрического титрования установлены температурные и концентрационные зависимости границ pH буферного действия и буферной ёмкости систем YAMSA–YAMSK–H₂O в области температур 293–313 К; определен компонентный состав систем YAMSA–YAMSK–H₂O при 293–313 К. Выявлено влияние электронодонорных свойств N-заместителя в аминометансульфо-кислотах и их липофильно-гидрофильных свойств на границу pH буферного действия и буферную ёмкость систем YAMSA–YAMSK–H₂O. Установлено, что зоны эффективного буферного действия водных растворов аминометансульфо-кислот позволяют поддерживать кислотность, совместимую с жизнью, при 293–313 К.

АМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТНА ТА АЛКІЛ-АМІНОМЕТАНСУЛЬФОНАТНІ БУФЕРНІ СИСТЕМИ

Р.Є Хома^{1,2*}, А.А.-А.Еннан¹, О.М. Чеботарьов², С.В. Водзінський^{1,2}

¹ Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна

² Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

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

Досліджено кислотно-основну взаємодію у системах амінометансульфо-кислота (AMSA)–амінометансульфонат калію–вода, а також алкіламінометансульфо-кислота–алкіламінометансульфонат калію–вода (алкіл: метил (MeAMSA), (2-гідроксietил) (HEAMSA), *n*-пропіл (*n*-PrAMSA), *n*-бутил (*n*-BuAMSA), *трет*-бутил (*t*-Bu-

AMSA), *n*-гептил (*n*-HpAMSA) та бензил (BzAMSA)) в інтервалі температур 293–313 К. Визначено границі pH буферної дії та зроблено оцінку буферної ємності вказаних систем. На основі оцінки границь pH буферної дії амінометансульфо-кислот виявлено, що за допомогою *n*-PrAMSA та *n*-BuAMSA можна підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень pH у всьому діапазоні досліджених температур.

З підвищенням температури значення pH нижньої границі буферної дії для систем з AMSA та *n*-BuAMSA зростають, а для HEAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA і BzAMSA зменшуються. Значення pH верхньої границі буферної дії для всіх досліджених систем зменшуються при їх нагріванні. Зі збільшенням електронодонорних властивостей N-замісника у ряді AMSA–MeAMSA–HEAMSA–*t*-BuAMSA значення їхніх електрононегативностей зменшуються, що спричинює зниження значень pH нижньої границі буферної дії вказаних систем. Для більш ліпофільних N-замісників (*n*-C₄H₉, *n*-C₇H₁₅ та C₆H₅CH₂) вказана закономірність не є характерною.

Встановлено, що зі збільшенням концентраційного співвідношення $C_{\text{YAMSK}}/C_{\text{YAMSA}}$ буферна ємність систем YNHCH₂SO₃H–YNHCH₂–SO₃K–H₂O з гідрофільними амінометансульфо-кислотами (Y = H, CH₃ та HOCH₂CH₂) зростає. Для систем із ліпофільними *n*-PrAMSA та *t*-BuAMSA їхня буферна ємність незмінна на ділянці $0.4 \leq Q_{\text{кон}}/Q_{\text{YAMSA}} \leq 1.0$.

Отримані дані щодо буферної ємності вивчених систем рекомендується використовувати у хімічному аналізі, мікробіологічних та біохімічних дослідженнях.

К л ю ч о в і с л о в а: амінометансульфо-кислоти, буферні розчини, буферна ємність, ліпофільність.

AMINOMETHANSULFONIC AND ALKYLAMINOMETHANSULFONIC BUFFER SYSTEMS

R.E.Khoma^{1,2*}, A.A.-A. Ennan¹, A.N.Chebotaev², S.V.Vodzinskii^{1,2}

¹ Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, 3 Preobrazhenskaya Str.,

Odessa, 65082, Ukraine

² Odessa I.I. Mechnikov National University,

2 Dvoryankaya Str., Odessa, 65082, Ukraine

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

The investigations of acid-base interactions in aminomethanesulfonic acid (AMSA)–potassium aminomethanesulfonate–water and alkylaminomethanesulfonic acid–potassium alkylaminomethanesulfonate–water systems, where alkyl are methyl (MeAMSA), N-(2-hydroxyethyl) (HEAMSA), *n*-propyl (*n*-PrAMSA), *n*-butyl (*n*-BuAMSA), *tert*-butyl (*t*-BuAMSA), *n*-heptyl (*n*-HpAMSA) and benzyl (BzAMSA) were performed in temperature range 293–313 K. Buffer action pH limits were determined and the buffer capacity of these systems was estimated.

Based on the evaluation of buffer action pH limits of aminomethanesulfonic acids, it has been found that with the help of *n*-PrAMSA and *n*-BuAMSA, it was possible to maintain the medium acidity in the range of physiological pH values throughout the range of investigated temperatures.

As the temperature rises, the pH of the lower buffer limit increases for AMSA and *n*-BuAMSA systems, while for HEAMSA, *t*-BuAMSA, *n*-HpAMSA and BzAMSA decreases. The value of the pH of the upper buffer threshold for all tested systems decreases during their heating. With the increase of the electron-donor properties of the N-substituent in the AMSA–MeAMSA–HEAMSA–*t*-BuAMSA series, the value of their electronegativity decreases to result in lowering of the pH values of the lower buffering action limit of these systems. For the more lipophilic N-substituents (*n*-C₄H₉, *n*-C₇H₁₅ and C₆H₅CH₂), this regularity is not typical.

It has been established that with increasing the C_{YAMSK}/C_{YAMSA} concentration ratio, the buffer capacity of YNHCH₂SO₃H–YNHCH₂SO₃K–H₂O systems with hydrophilic aminomethanesulfonic acids (Y = H, CH₃ and HOCH₂CH₂) increases. For systems with lipophilic *n*-PrAMSA and *t*-BuAMSA, their buffer capacity doesn't change at $0.4 \leq Q_{KOH}/Q_{YAMSA} \leq 1.0$.

The obtained data on the buffer capacity of the investigated systems is recommended for use in chemical analysis, microbiological and biochemical studies.

Key words: aminomethanesulfonic acids, buffer

solutions, buffer capacity, lipophilicity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grygorenko O.O., Bitseva A.V., Zherish S. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds // *Tetrahedron*. -2018. -**74**, № 13. -P. 1355–1421. doi: 10.1016/j.tet.2018.01.033
2. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid // *Can. J. Chem.* -1988. -**66**, № 12. -P. 3038–3043. doi: 10.1139/v88-470
3. 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. -**253**, № 1. -P. 50–56. doi: 10.1006/abio.1997.2349
4. 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. -**5**, № 39. -P. 30989–31003. doi: 10.1039/c4ra15453c.
5. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A. et al. Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acids to related compounds in the Good buffer series // *Beilstein J. Org. Chem.* -2010. -**6**, № 31. doi: 10.3762/bjoc.6.31.
6. Хома Р.Е. Термодинамика диссоциации аминометансульфокислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293–313 К // *Журн. физ. химии*. -2017. -**91**, № 1. -С. 79–82.
7. Гридіна Т.Л., Хома Р.Є., Еннан А.А.-А. та ін. Дослідження протимікробної активності аминометансульфокислот щодо штамів *Staphylococcus aureus* із різним рівнем чутливості до антибіотиків // *Запороз. мед. журн.* -2019. -**21**, № 2 -С. 234–239.
8. Хома Р.Е., Эннан А.А., Гридина Т.Л. и др. Синтез, антиоксидантная и противогриппозная активность аминометансульфокислот // *Хим.-фарм. журн.* -2019. -**53**, № 5. -С. 28–31. doi: 10.30906/0023-1134-2019-53-5-28-31
9. Sodiq A., Rayer A.V., Olanrewaju A.A., Abu Zahra M.R. Reaction kinetics of carbon dioxide (CO₂) absorption in sodium salts of taurine and proline

- using a stopped-flow technique // *Int. J. Chem. Kinet.* -2014. -**46**. -Р. 730–745.
10. *Energy Efficient Solvents for CO₂ Capture by Gas-Liquid Absorption. Compounds, Blends and Advanced Solvent Systems* / Ed. by Budzianowski W.M. -Springer, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-47262-1
 11. Хома Р.Е., Осадчий Л.Т., Длубовский Р.М. Аминометансульфонокислота и ее N-производные — компоненты буферных растворов Н.Гуда // *Вісн. ОНУ. Хімія.* -2015. -**20**, № 3. -С. 66 –75. doi: 10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005
 12. Хома Р.Е., Чеботарев А.Н., Калараи К.Н., Осадчий Л.Т. Электропроводность водных растворов N-алкилированных производных аминометансульфонокислоты // *Вісн. ОНУ. Хімія.* -2018. -**23**, № 3. -С. 16–28. doi: 10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798
 13. Хома Р.Е., Чеботарев А.Н., Осадчий Л.Т. и др. Кислотно-основные свойства N-н-пропил, N-н-бутил и N-н-гептил производных аминометансульфонокислоты // *Вісн. ОНУ. Хімія.* -2019. -**24**, № 1. -С. 122–136. doi: 10.18524/2304-0947.2019.1(69).158502
 14. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. Amino-sulfonic acids. Part 1. Crystal structures of N-methylaminomethanesulfonic acid, MeNHCH₂-SO₃H, and disodium N-methyliminobis(methanesulfonate) dihydrate, MeN(CH₂SO₃Na)₂·2H₂O // *Canadian J. Chem.* -1984. -**62**, № 3. -Р. 540–548. doi:10.1139/v84-090
 15. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В. и др. Особенности взаимодействия в системе оксид серы(IV)–гексаметилентетрамин–вода. Первый пример идентификации продукта со связью сера–углерод // *Журн. общ. химии.* -2011. -**81**, № 3. -С. 525–526.
 16. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В. и др. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксиэтил)аминометансульфонокислоты // *Журн. общ. химии.* – 2013. – **83**, № 5. – С. 834836.
 17. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А. и др. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(трет-бутил)-аминометансульфонокислоты // Там же. -2015. -**85**, № 10. -С. 1650–1652.
 18. Вережагин А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. -М.: Наука, 1988.
 19. Asuero A. Buffer Capacity of a Polyprotic Acid: First Derivative of the Buffer Capacity and pK_a Values of Single and Overlapping Equilibria // *Critical Rev. Anal. Chem.* -2007. -**37**, № 4. -Р. 269–301. doi: 10.1080/10408340701266238.
 20. Perrin D.D., Dempsey B. Buffers for pH and Metal Ion Control. -London: Springer, 1974.

REFERENCES

1. Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zherish S. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds. *Tetrahedron*. 2018. **74** (13): 1355. doi: 10.1016/j.tet.2018.01.033
2. Benoit R.L., Boulet D., Frechette M. Solvent effect on the solution, ionization, and structure of aminosulfonic acid. *Can. J. Chem.* 1988. **66** (12): 3038. doi: 10.1139/v88-470
3. 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. **253** (1): 50. doi: 10.1006/abio.1997.2349.
4. 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. **5** (39): 30989. doi: 10.1039/c4ra15453c.
5. 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. **6** (31). doi: 10.3762/bjoc.6.31.
6. Khoma R.E. Thermodynamics of the dissociation of aminomethanesulfonic acid and its N-substituent derivatives at 293–313 K. *Russ. J. Phys. Chem.* 2017. **91** (1): 76. doi: 10.1134/S0036024417010125.
7. Hrydina T.L., Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Fed-

- chuk A.S., Hruzevskiy O.A. Investigations of the antimicrobial activity of aminomethanesulfonic acids against strains of *Staphylococcus aureus* with different antimicrobial susceptibility. *Zaporozhye Med. J.* 2019. **21** (2): 234. [in Ukrainian].
8. Khoma R.E., 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 Aminomethanesulphonic Acids. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurn.* 2019. **53** (5): 28. doi: 10.30906/0023-1134-2019-53-5-28-31. [in Russian].
9. Sodiq A., Rayer A.V., Olanrewaju A.A., Abu Zahra M.R. Reaction kinetics of carbon dioxide (CO₂) absorption in sodium salts of taurine and proline using a stopped-flow technique. *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. **46**: 730.
10. Energy Efficient Solvents for CO₂ Capture by Gas–Liquid Absorption. Compounds, Blends and Advanced Solvent Systems. Ed. by Budzianowski W.M. (Springer, 2017). doi: 10.1007/978-3-319-47262-1.
11. Khoma R.E., Osadchiy L.T., Dlubovskiy R.M. Aminomethanesulphonic acids and its N-derivatives are components of N. Goods buffers. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* 2015. **20** (3): 66. doi: 10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005. [in Russian].
12. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Kalarash K.N., Osadchiy L.T. Conductivity of aminomethanesulphonic acids N-derivatives aqueous solutions. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* 2018. **23** (3): 16. doi: 10.18524/2304-0947.2018.3(67).140798. [in Russian].
13. Khoma R.E., Chebotaryov A.N., Osadchiy L.T., Vodzinskiy S.V., Toporov S.V. Acid-base properties of aminomethanesulphonic acid *N-n*-propyl, *N-n*-butyl and *N-n*-heptyl derivatives. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* 2019. **24** (1): 122. doi: 10.18524/2304-0947.2019.1(69).158502. [in Russian].
14. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. Amino-sulfonic acids. Part 1. Crystal structures of N-methylaminomethanesulfonic acid, MeNHCH₂SO₃H, and disodium N-methyliminobis(methanesulfonate) dihydrate, MeN(CH₂SO₃Na)₂·2H₂O. *Canadian J. Chem.* 1984. **62** (3): 540. doi: 10.1139/v84-090.
15. Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gel'mbol'dt V.O. Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylene-tetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. **81** (3): 620. doi: 10.1134/S1070363211030352.
16. 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. **83** (5): 969. doi: 10.1134/S1070363213050149.
17. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A. Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(tert-butyl)aminomethanesulfonic acid. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. **85** (10): 2282. doi: 10.1134/S1070363215100102.
18. Vereshchagin A.N. Inductive Effect. Constants of Substituents for Correlation Analysis. (Moscow: Science, 1988). [in Russian].
19. Asuero A. Buffer Capacity of a Polyprotic Acid: First Derivative of the Buffer Capacity and pK_a Values of Single and Overlapping Equilibria. *Critical Rev. Anal. Chem.* 2007. **37** (4): 269. doi: 10.1080/10408340701266238.
20. Perrin D.D., Dempsey B. Buffers for pH and Metal Ion Control. (London: Springer, 1974).

Поступила 05.07.2019