

УДК 547.491.8:541.121:549.562

**СОСТОЯНИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ
СВОЙСТВА МЕЛАМИНА В РАСТВОРАХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

*Ю.И. Сальников, Г.А. Боос,
И.С. Рыжкина, С.Г. Фаттахов*

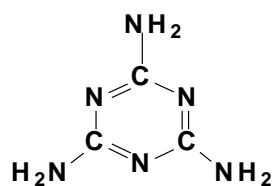
Аннотация

Методами рН-метрии и математического моделирования равновесий (программа CPRESSP) исследованы состояние и кислотно-основные свойства меламина в водных растворах, содержащих поверхностно-активные вещества различной природы: катионное (бромид цетилтриметиламмония) и неионное (Тритон X-100). В водном растворе в зависимости от кислотности среды меламина образует моно-, ди- и трипротонированные формы, а также монопротонированную димерную частицу. В присутствии катионного и неионного поверхностно-активных веществ выявлены ассоциированные частицы меламина и его протонированных форм с катионами цетилтриметиламмония и молекулами Тритона X-100; вычислены константы соответствующих равновесий. Додецилсульфат-анионы образуют труднорастворимые в воде соединения с катионами меламина.

Ключевые слова: меламина, поверхностно-активные вещества, Тритон X-100, бромид цетилтриметиламмония, додецилсульфат натрия, кислотно-основные свойства, ассоциаты, рН-метрия, математическое моделирование равновесий, константа равновесия.

Введение

Меламина – производное циануровой кислоты, находящейся на грани между соединениями неорганической и органической химии [1]:



(Q)

Одно из важных практических применений меламина связано с его ролью в питании растений [2]. Меламина наряду с бис(гидроксиэтил)фосфиновой кислотой входит в состав мелафена [3] – относительно недавно синтезированного и нашедшего применение в сельском хозяйстве препарата, регулирующего рост и развитие растений. Широкое изучение действия этого биологически активного вещества предполагает знание свойств как самого мелафена, так и входящих в его состав компонентов, в том числе и меламина.

Строение и самоассоциация мелафена в воде и хлороформе явились предметом рассмотрения авторов [4]. Сведения о кислотно-основных свойствах в водных растворах и поведении в присутствии катионов некоторых металлов меламина, в частности, содержатся в работе [5]. Агрегационные и протолитические свойства меламина в различных средах практически не изучены.

В настоящей работе приведены данные о состоянии, кислотно-основных свойствах меламина (Q) в присутствии катионного и неионного поверхностно-активных веществ (ПАВ). Вычислены константы соответствующих равновесий.

Экспериментальная часть

Исследование выполнено методом рН-метрического титрования. Для измерений рН использовали рН-метр рН-673М. Ионную силу растворов создавали за счет их компонентов, поскольку введение фонового электролита может изменить растворимость соединений и влиять на процессы ассоциации в растворе. Она изменялась в интервале 0.006–0.02 моль/л.

В ходе эксперимента растворы меламина титровали рН-метрически растворами хлороводородной кислоты. Титрование с непрерывным вводом титранта проводили в термостатируемой стеклянной ячейке (298 К). Титруемые растворы перемешивали магнитной мешалкой. Воспроизводимые значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в течение 2–3 мин.

Тритон X-100 (Ferak), додецилсульфат натрия (Fluka, > 99%) и бромид цетилтриметиламмония (Fluka, > 99%) использовали без дополнительной очистки. Остальные реактивы имели квалификацию «хч». Растворы меламина приготовлены по точной навеске.

Экспериментальные данные, как и в работах [6, 7], обрабатывали по программе CPESP [8]. Средняя доля отклонений экспериментальных данных от расчетных (R-фактор [9]) составила менее 0.05 (5%).

При математическом моделировании протолитических равновесий или реакций комплексообразования по данным метода рН-метрии в качестве моделируемого отклика используют значение функции образования \bar{n} Бьеррума [10] в зависимости от рН растворов. В случае протолитических равновесий процедура адекватного описания экспериментальных данных набором предполагаемых форм соединений с такими их характеристиками, как константы образования, мольные доли накопления, детально изложена в [7].

Исследование выполнено для домицеллярных ($0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и мицеллярных ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) концентраций бромида цетилтриметиламмония ($K_{CM_{СТАВ}}$ – критическая концентрация мицеллообразования – составляет $0.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л [11]) и мицеллярной ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) концентрации Тритона X-100 ($K_{CM_{ТХ}} = 0.335 \cdot 10^{-3}$ [12], $0.300 \cdot 10^{-3}$ моль/л [13]). Додецилсульфат натрия (домицеллярной и мицеллярной концентраций $C_{SDS} = 5 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} моль/л, $K_{CM_{SDS}} = 8 \cdot 10^{-3}$ [12] и $8.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л [14]), будучи добавленным к раствору меламина $C_Q = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, не вызывает образования осадка. Меламин в этих условиях существует в растворе в молекулярной форме. Однако из подкисленного раствора меламина той же концентрации (путем добавления соляной кислоты либо бис(гидроксиэтил)фосфиновой $C_{кисл} = 0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) после введения додецилсульфата натрия сразу же выпадает белый осадок как результат взаимодействия катионов меламина

с додецилсульфат-анионами. В присутствии неионного и катионного ПАВ растворы осадков не содержали. Математическое моделирование равновесий выполнено лишь для систем, не содержащих осадков (случаи с неионным и катионным ПАВ).

В литературе обсуждение влияния ПАВ на протолитические равновесия и реакции комплексообразования нередко проводят, используя представления о так называемых «кажущихся» константах равновесия. Вычисленные в присутствии ПАВ константы равновесия рассматривают как «кажущиеся» величины, если были использованы методика эксперимента и алгоритм расчета, применяемые в случае истинных растворов. Микрогетерогенность среды во внимание не принимают [15]. В терминах «кажущихся» констант равновесия ранее нами, к примеру, охарактеризованы протолитические свойства некоторых бис(диметиламинометил)фенолов в присутствии поверхностно-активных веществ [6] и комплексообразование меди(II) с 2,6-бис(диметиламинометил)-4-метилфенолом в присутствии поверхностно-активных веществ [7].

В настоящей работе использован иной алгоритм расчета, а именно: на стадии формирования матрицы стехиометрии [представления равновесной системы в матричной форме] в качестве еще одной независимой компоненты (базисной частицы), помимо меламина и протона, выбрано само ПАВ с учетом его критической концентрации мицеллообразования. Это позволило не оперировать таким представлением, как «кажущиеся» константы равновесия. Полученные в итоге результаты математического моделирования характеризуют протекающие в водном растворе взаимодействия в присутствии ПАВ и отражают влияние ПАВ на равновесные процессы.

Результаты и их обсуждение

В случае бромида цетилтриметиламмония выполнена совместная обработка экспериментальных данных для домицеллярной ($0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и мицеллярной ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) концентраций ПАВ.

Выявлены моно- и трипротонированные формы меламина [равновесия (3) и (1) в табл. 1]. В отличие от водного раствора возрастает максимальная доля накопления (а также устойчивость) трипротонированной частицы меламина, в то время как его дипротонированная форма в растворе катионного ПАВ не обнаруживается.

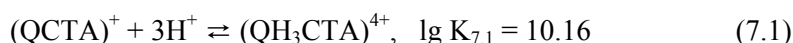
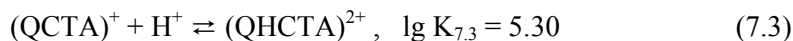
Устойчивый ($\lg K$ 4.09) продукт взаимодействия меламина с катионом цетилтриметиламмония состава 1 : 1 (QCTA)⁺ [равновесие (7)] образуется в среде, близкой к нейтральной (pH_{max} 6.26). Силами, ответственными за его образование, могут быть межмолекулярные водородные связи и электростатическое ион-дипольное взаимодействие. В слабокислой среде (при pH_{max} 4.22) максимальна доля накопления монопротонированной формы ассоциата (QHCTA)²⁺. Трипротонированная частица (QH₃CTA)⁴⁺ формируется в более кислой среде (pH_{max} 2.50) и только в случае мицеллярной концентрации СТАВ.

Комбинирование равновесий (7) и (3.1), а также (7) и (1.1) позволяет привести их к виду (7.3) и (7.1) и вычислить отвечающие равновесиям (7.3) и (7.1) константы:

Табл. 1

Равновесия в растворах меламина Q ($C_Q = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в отсутствие и в присутствии ПАВ

Среда	Равновесия	$\lg K \pm 0.10$	α_{\max}	pH_{\max}
H_2O R 2.70%	1. $\text{Q} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{QH}_3)^{3+}$	9.27	0.09	2.54
	2. $\text{Q} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{QH}_2)^{2+}$	6.90	0.14	2.54
	3. $\text{Q} + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{QH})^+$	5.11	0.95	3.39
	4. $2\text{Q} + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{Q}_2\text{H})^+$	6.92	0.09	5.14
$C_{\text{СТАВ}} = (0.5-5) \cdot 10^{-3}$ моль/л R 2.30%	1.1. $\text{Q} + \text{СТА}^+ + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{QH}_3\text{СТА})^{4+}$	14.25	$7 \cdot 10^{-3} - 0.22$	2.50
	1. $\text{Q} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{QH}_3)^{3+}$	10.18	0.15	2.61
	5. $5\text{Q} + \text{СТА}^+ + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{Q}_5\text{H}_8\text{СТА})^{9+}$	51.00	$0.23 - 7 \cdot 10^{-4}$	2.78
	6. $2\text{Q} + \text{СТА}^+ + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{Q}_2\text{H}_3\text{СТА})^{4+}$	21.01	0.16–0.39	3.29
	3. $\text{Q} + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{QH})^+$	5.33	0.78	3.87
	3.1. $\text{Q} + \text{СТА}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{QHСТА})^{2+}$	9.39	0.10–0.79	4.22
	7. $\text{Q} + \text{СТА}^+ \rightleftharpoons (\text{QСТА})^+$	4.09	0.10–0.82	6.26
$C_{\text{Тх}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л R 2.35%	1. $\text{Q} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{QH}_3)^{3+}$	8.63	0.18	1.98
	2. $\text{Q} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{QH}_2)^{2+}$	6.71	0.21	1.98
	3. $\text{Q} + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{QH})^+$	5.16	0.96	3.30
	8. $\text{Q} + \text{Тх} \rightleftharpoons \text{QTх}$	2.84	0.58	6.06
	9. $\text{Q} + \text{Тх} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{QTхH}_8)^{8+}$	21.23	0.11	1.98



Значение логарифма константы образования монопротонированной формы ассоциата $(\text{QHСТА})^{2+}$ (5.30) совпадает с таковым для меламина $(\text{QH})^+$.

Последнее может означать, что центр протонирования меламина (гетероциклический атом азота [5]) и $(\text{QСТА})^+$ один и тот же. Протонирование ассоциата $(\text{QСТА})^+$ не затрагивает, таким образом, аминогруппу меламина, участвующую во взаимодействии с катионом СТА^+ . Константы образования (в лог. ед.) трипротонированных форм ассоциата $(\text{QH}_3\text{СТА})^{4+}$ (10.16) и меламина $(\text{QH}_3)^{3+}$ (10.18) совпадают, то есть в составе ассоциата $(\text{QСТА})^+$ у меламина сохраняются те же возможности к протонированию, что и в свободном состоянии.

В области $\text{pH} \approx 2.8-3.3$ формируются ассоциаты более сложного состава $(\text{Q}_5\text{H}_8\text{СТА})^{9+}$ и $(\text{Q}_2\text{H}_3\text{СТА})^{4+}$. Доли молекулярной формы ПАВ, перешедшей в мицеллу, составляют 0.21–0.29 ($\text{pH} \approx 6.0-2.5$).

В присутствии Тритона X-100 ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) образуются все три протонированные формы меламина, причем значения констант образования моно- и дипротонированной форм меламина совпадают с их значениями в водном растворе.

Для трипротонированной формы эта величина несколько ниже в присутствии неионного ПАВ.

Установлено также образование продукта взаимодействия меламина и неионного ПАВ состава 1 : 1 [равновесие (8)]. Силами, ответственными за формирование ассоциированной формы в данном случае, могут быть межмолекулярные водородные связи. Возможен и вклад межплоскостного взаимодействия бензольных колец – π -стэкинг взаимодействия [16]. Отметим при этом хорошо известную склонность меламина вступать в конденсацию с целлюлозой, сахарами и другими органическими соединениями, содержащими ОН-группы, с образованием смолообразных продуктов.

Адекватное описание экспериментальных данных в растворе неионного ПАВ достигается при учете в сильноокислой среде наряду с равновесием (1) равновесия (9), то есть образования октапротонированной формы ассоциата меламина с Тритоном X-100. Центрами протонирования в таком ассоциате могут быть как атомы азота меламина фрагмента, так и атомы кислорода оксиэтильных групп неионного ПАВ.

Обратим внимание в заключение, что ассоциаты меламина с катионным и неионным ПАВ одинакового состава (соотношение реагентов 1 : 1), отличающиеся по устойчивости, имеют различные заряды – один из них является катионом (QCTA)⁺, второй – нейтральная частица (QTx). Катионный ассоциат прочнее нейтрального (логарифмы констант образования ассоциатов 4.09 и 2.84 соответственно). Причиной тому может быть различная природа сил, ответственных за формирование рассматриваемых ассоциатов. Существенный вклад в их стабильность вносит фактор гидратации. Значение имеют неодинаковое воздействие ионного и неионного ПАВ на структуру воды [17] и связанная с этим действием гидратация как собственно ПАВ, так и их ассоциатов с меламином.

Summary

Yu.I. Sal'nikov, G.A. Boos, I.S. Ryzhkina, S.G. Fattakhov. The State and Acid-Base Properties of Melamine in Surfactants Solutions.

The state and acid-base properties of melamine in aqueous solutions of surfactants of different nature (the cationic cetyltrimethylammonium bromide and nonionic Triton X-100) were investigated by the methods of pH-metry and mathematical modeling of equilibria (the CPESP program). Melamine forms mono-, di- and triprotonated forms, as well as mono-protonated dimeric particle in aqueous solution depending on the acidity of the medium. In the presence of cationic and nonionic surfactants the associated particles of melamine and its protonated forms with cetyltrimethylammonium cations and molecules of Triton X-100 were identified; equilibrium constants were calculated. Dodecyl sulfate anions of melamine form hardly water-soluble compounds with melaminium cations.

Key words: melamine, surfactants, Triton X-100, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), sodium dodecyl sulfate (SDS), acid-base properties, associates, pH-metry, mathematical modeling of equilibria, equilibrium constant.

Литература

1. Сейфер Г.Б. Циануровая кислота и цианураты // Координац. химия. – 2002. – Т. 28, № 5. – С. 323–347.

2. Scholl W., Davis R.O.E., Brown B.E., Reid F.R. Melamine of Possible Plant Food Value // *Ind. Eng. Chem.* – 1937. – V. 2, No 2. – P. 202–205.
3. Пат. 2158735 Российская Федерация. Меламиновая соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты (Мелафен) в качестве регулятора роста и развития растений и способ ее получения / Фаттахов С.Г., Лосева Н.Л., Резник В.С., Коновалов А.И., Алябьев А.Ю., Гордон Л.Х., Зарипова Л.П. – № 99115552/04; опубл. 10.11.2000.
4. Коновалов А.И., Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., А.П. Тимошева Р.Р., Шагидуллин А.В., Чернова Л.В., Авакумова С.Г. Фаттахов «Супрамолекулярные системы на основе дигидрата меламиновой соли бис(оксиметил)фосфиновой кислоты (мелафена) и поверхностно-активных веществ. Сообщение 1. Структура и самоассоциация мелафена в воде и хлороформе» // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2008. – № 6. – С. 1207–1214.
5. Сальников Ю.И., Боос Г.А., Рыжкина И.С., Фаттахов С.Г., Чмутова Г.А., Зарипова Г.Р. Мелафен, меламин и бис(гидроксиметил)фосфиновая кислота. Кислотно-основные свойства и поведение в присутствии ионов некоторых металлов // *Журн. общ. химии.* – 2009. – Т. 79, Вып. 6. – С. 902–907.
6. Сальников Ю.И., Боос Г.А., Рыжкина И.С., Лукашенко С.С., Тифорова А.Н. Влияние Тритона X-100 на протолитические свойства аминотетраметилкаликс[4]резорцинарена и на его взаимодействие с медью(II) // *Коллоид. журн.* – 2005. – Т. 67, № 4. – С. 527–533.
7. Сальников Ю.И., Боос Г.А., Рыжкина И.С., Лукашенко С.С., Манжукова Д.Н. Протолитические свойства некоторых бис(диметиламинометил)фенолов в присутствии поверхностно-активных веществ // *Коллоид. журн.* – 2006. – Т. 68, № 5. – С. 664–669.
8. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 287 с.
9. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
10. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. – М.: Изд-во иностр. лит., 1967. – 308 с.
11. Мчедлов-Петросян Н.О., Логинова Л.П., Клецевникова В.Н., Влияние солей на ионизацию индикаторов в слое Штерна катионных мицелл // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т. 67, № 8. – С. 1649–1653.
12. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. – М.: Мир, 1996. – 319 с.
13. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. – М.: Химия, 1982. – 749 с.
14. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. – М.-Л.: Химия, 1979. – 376 с.
15. Мчедлов-Петросян Н.О., Рубцов М.И., Лукацкая Л.Л., Черная Т.А., Переверзев А.Ю. Ионные равновесия индикаторов в мицеллярных средах // *Докл. АН СССР.* – 1988. – Т. 299. – С. 921–925.
16. Кантор Ч., Шиммель П. Биофизическая химия: в 3 т. – М.: Мир, 1985. – Т. 3. – 534 с.
17. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 251 с.

Поступила в редакцию
12.04.10

Сальников Юрий Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Jura.Salnikov@ksu.ru*

Боос Галина Арведовна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Рыжкина Ирина Сергеевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Фаттахов Саитгарей Галяувич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химико-биологических исследований Института органической и физической химии. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.