ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54.386+546.32+547.821

РЕАКЦИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕЖДУ АМИНО-
 УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И ТРИЭТИЛАМИНОМ В ВОДЕ

А. А. МАРТИРОСЯН, В. С. КИШОЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 III 1980

Установлена реакция комплексообразования между аминоксусной кислотой и триэтиламино в H_2O . Исследование проведено с использованием УФ, ИК и ПМР спектроскопии. Установлены группы реагентов, участвующих в реакции комплексообразования, и характер образовавшегося комплекса.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Особенности аминов как доноров в процессе комплексообразования при взаимодействии с гидропероксидами и пероксидами представлены в работах [1, 2].

В настоящей работе исследована реакция между триэтиламино (ТЭА) и аминоксусной кислотой (АУК). Наличие в молекуле последней нескольких функциональных групп усложняет исследование реакции, особенно в H_2O . Поэтому нами были использованы одновременно взаимно проверяющие методы УФ, ИК спектроскопии и ПМР.

При смешивании $(1-v)$ объемов растворов АУК с v объемами ТЭА, при концентрациях $C_{АУК} = C_{ТЭА} = 0,1$ моль/л и изменении v от 0 до 1, методом непрерывных измерений [3] в УФ области установлен один комплекс, с максимумом поглощения при соотношении АУК: ТЭА = 1:1. Известно, что для одного комплекса концентрация будет максимальной, если

$$K_n C_{АУК}^n R^{n-1} [(n+P) V_{max} - n]^{n+1} = (P-1)^n [n - (n+1) V_{max}]$$

В данном случае $n = \frac{V_{max}}{1 - V_{max}}$, т. к. имеем эквимольные растворы (рис. 1).

Установив положения максимума поглощения для неэквимольных растворов (рис. 2, 3) и имея преобразованные уравнения для случая эквимольных растворов, получим

$$K_{ст} = (P - 1)(1 - 2X) / C_{ЛУК} [(P + 1)X - 1]^2$$

где $P = \frac{C_{ЛУК}}{C_{ТЭА}}$, X — положение макс. поглощения кривой на оси абсцисс.

Рис. 1. а) Зависимость оптической плотности от эквимолярных растворов ЛУК и ТЭА, б) отклонение от закона аддитивности при $C_{ЛУК} = C_{ТЭА} = 0,1$ моль/л, $t = 20^\circ\text{C}$, $\lambda = 245$ нм.

Рис. 2. Зависимость оптической плотности от неэквимолярных растворов ЛУК и ТЭА: 1 — $C_{ЛУК} = 0,25$, $C_{ТЭА} = 0,1$ моль/л, 2 — $C_{ЛУК} = 0,5$, $C_{ТЭА} = 0,1$ моль/л, $t = 20^\circ\text{C}$, $\lambda = 245$ нм.

Расчитаны константы устойчивости комплекса (табл.)

Таблица

Комплекс	$C_{ТЭА}$, моль/л	$C_{ЛУК}$, моль/л	P	X_{max}	$K_{ст}$
[1ЛУК : 1ТЭА]	0,1	0,25	2,5	0,4	1,5
	0,1	0,50	5,0	0,3	3,8
	0,1	0,75	7,5	0,25	3,21
	0,1	1	10,0	0,2	3,7

Характеристические колебания ОН группы в ИК спектрах аминокислотной кислоты проявляются как валентными колебаниями С—О, так и деформационными О—Н. Имеющиеся в литературе данные, определяющие положение этих полос [4], недостаточны для идентификации их в воде. С учетом возможности ассоциирования молекул H_2O с молекулами ЛУК можно предположить, что полоса в области 1140 см^{-1} представляет валентные колебания С—О группы, сгорбленная полоса в области 1540 см^{-1} характерна для иона $-\text{COO}^-$.

При добавках ТЭА наблюдается заметное снижение полос, характеризующих эти колебания, что указывает на образование связей через указанные группы.

В ПМР спектрах сигнал химического сдвига CH_2 -группы ТЭА (1,92 м.д.) смещается в сторону слабого поля при добавлении 3% раствора АУК к 3% раствору ТЭА. Это обстоятельство указывает на участие в образовании связи протона— CH_2 — от ТЭА.

Рис. 3. Зависимость оптической плотности от неэквивалентных растворов АУК и ТЭА: 1 — $C_{\text{АУК}} = 0,75$, $C_{\text{ТЭА}} = 0,1$ моль/л, 2 — $C_{\text{АУК}} = 1$, $C_{\text{ТЭА}} = 0,1$ моль/л, $t = 20^\circ\text{C}$, $\lambda = 245$ н.м.

Рис. 4. ИК спектр, см^{-1} : 1 — 3% водного раствора $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 2 — то же самое плюс расчетное количество триэтиламина.

При этом изменение химического сдвига протонов CH_2 -группы ТЭА составляет 0,60 м. д., а протонов CH_3 -группы ТЭА—0,22 м. д. Одновременно наблюдается сдвиг сигнала CH_2 -группы АУК в сторону сильного поля (на 0,12 м. д.), что определяется увеличением электронной плотности группы — CH_2 — АУК при образовании связи между $\text{C}=\text{O}$ АУК и — CH_2 — ТЭА.

Вышеизложенные данные подтверждают образование комплексного соединения между АУК и ТЭА.

ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱՄԻՆՈՒՐԱՑԱԽԱՔՔՎԻ
ԵՎ ՏՐԻԷՏԻԼԱՄԻՆԻ ՄԻՋԵՎ

Ա. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ. Ս. ՔԻՇՈՅԱՆ և Ե. Մ. ՔՅՆԻՐՅԱՆ

Սպեկտրոսկոպիկ եղանակով հաստատված է կոմպլեքսի առաջացումը ամինոբացարաթթվի (ԱՔՔ) և տրիէթիլամինի (ՏէԱ) միջև ջրային միջավայր-

րում, Հաստատված է (1 ԱՔԹ:1 ՏԷԱ) հարաբերությունը կոմպլեքսի կոմպո-
նենտների միջև $t=20^\circ$: Հաշված է կոմպլեքսի կայունության հաստատունը
 $K_{\text{ср}}=3,05$, ներկայացված է ՕН-խմբի և ամինոբազախաթիվի $\text{C}=\text{O}$ խմբի
մնութագրական տատանումները ջրային միջավայրում և նրանց մասնակցու-
թյունը կապի արաջացմանը: Կոմպլեքսագոյացումը և տրիէթիլամինում CH_2
խմբի մասնակցությունը կապի արաջացման մեջ հաստատված է պրոտոնա-
մագնիսային ռեզոնանսի եղանակով:

COMPLEX FORMATION BETWEEN AMINOACETIC ACID AND TRIETHYLAMINE

A. A. MARTIROSIAN, V. S. KISHOYAN and N. M. BEILERIAN

Complex formation between aminoacetic acid (AAA) and triethyl-
amine (TEA) in an aqueous medium has been confirmed by complex-
spectroscopy. A ratio of 1AAA:1TEA at 20°C between the components
has been affirmed and the complex stability mean constant $K=3.05$
calculated. The characteristic vibrations of the OH and $\text{C}=\text{O}$ groups in
AAA in an aqueous medium and their participation in the bond formation
have been determined. The complex formation and participation of the
 CH_2 group in TEA in the bond formation has been confirmed by the
PMR method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Мартirosian, Канд. дисс., Ереван, 1973.
2. Е. Н. Соловьева, Канд. дисс., Горький, 1979.
3. Ф. Россотти, Х. Россотти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, Изд. «Мир», М., 1965.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.