

## N-(对-取代苯基)氨基乙酸的离解常数\*

陈荣悌 鲜于玉琼

(南开大学化学系)

前曾报导了氨基乙酸氮原子上的氢被不同烷基、环烷基和芳基等取代后的酸碱强度的改变情况<sup>[1,2]</sup>。苯环取代后,由于氮原子上孤对电子和苯环 $\pi$ 电子产生共轭效应,因而导致亚胺基的碱性大为降低。

本文报导苯氨基乙酸( $\phi G$ )苯环对位上导入不同基团后( $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCH}_2\text{COOH}$ ,  $R=\text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{H}$ )的酸碱强度改变的情况,以便进一步了解取代氨基酸的酸碱强度与分子结构以及取代基性质之间的关系,并利用此等取代氨基酸的离解常数以计算其与某些金属离子生成络合物的生成常数。

### 实 验

本实验所用的N-(对-取代苯基)氨基乙酸不很稳定,制备和提纯均较困难,故尽量采用其较为稳定的钾盐进行测量。但N-(对硝基苯)氨基乙酸( $\text{NO}_2\phi G$ )在碱性介质中易分解,其酯在氢氧化钾乙醇溶液中皂化时得不到钾盐,所以仍用其游离酸进行测量。N-(对氯苯)氨基乙酸( $\text{Cl}\phi G$ )亦制成游离酸备用。

#### N-(对硝基苯)氨基乙酸

按Southwich<sup>[3]</sup>的方法制得N-(对硝基苯)氨基乙酸乙酯。熔点 $136.5\sim 137.5^\circ\text{C}$ 。此酯8克用10%盐酸84毫升回流水解约2.5小时,得黄橙色粉末。冷却,抽滤,固体用10%盐酸洗涤两次,水洗三次,再在50%乙醇中重结晶三次,得细小针状结晶,真空干燥(室温,10毫米/汞柱)之。

[分析]  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$  计算值: N, 14.28. 实测值: N, 14.37.

#### N-(对氯苯)氨基乙酸

用Baker<sup>[4]</sup>的方法制得N-(对氯苯)氨基乙酸乙酯。熔点 $88\sim 90^\circ\text{C}$ 。酯用氢氧化钠溶液水解然后用浓盐酸酸化得游离酸,提纯后真空干燥之。

[分析]  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}$  计算值: N, 7.54. 实测值: N, 7.37.

#### N-(对甲苯)氨基乙酸钾盐

同上法制得N-(对甲苯)氨基乙酸乙酯,熔点 $44^\circ\text{C}$ 。此酯用氢氧化钾乙醇溶液皂化得钾盐。提纯后真空干燥之。

[分析]  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NK}$  计算值: N, 6.89. 实验值: N, 6.87.

\* 1978年3月14日收到。此系鲜于玉琼研究生毕业论文的第一部分,李桂萍、马克勤同志曾参加部分工作。

**N-(对甲氧基苯)氨基乙酸钾盐**

用 Eade 等人的方法<sup>[5]</sup>制得 N-(对甲氧基苯)氨基乙酸乙酯, 熔点 56~57°C。此酯用氢氧化钾乙醇溶液皂化得钾盐, 提纯后真空干燥之。

〔分析〕  $C_9H_{10}O_3NK$  计算值: N, 6.60. 实测值: N, 6.56.

**N-苯氨基乙酸钾盐**

制备方法与前文<sup>[6]</sup>有所不同。18.7 克(0.2 克分子)苯胺、27.2 克(0.2 克分子)乙酸钠( $NaAc \cdot 3H_2O$ )、33.4 克(0.2 克分子)溴代乙酸乙酯和 25 毫升无水乙醇回流 5 小时后将反应物倾入 80 毫升水中, 冷却, 析出黄色固体。在 90% 乙醇中重结晶三次, 得 N-苯氨基乙酸乙酯, 熔点 53~55°C。此酯 8 克用氢氧化钾乙醇溶液(2.4 M)37 毫升回流 3 小时后倾出, 冷却, 得微黄色片状结晶。抽滤, 先用 95% 乙醇, 再用无水乙醇各洗 3~4 次, 然后在 95% 乙醇中重结晶两次, 得到 N-苯氨基乙酸钾盐。

〔分析〕  $C_8H_8O_2NK$  计算值: N, 7.40. 实测值: N, 7.33.

**实验操作和离解常数的计算**

所用试剂、仪器, 标准溶液的配制以及实验的操作方法均如前文所述<sup>[6]</sup>。由于此等氨基酸在水中的溶解度甚小, 故实验在 30% (体积) 乙醇溶液中进行。

用氨基酸钾盐测定离解常数的计算方法业已报导<sup>[7]</sup>; 用游离酸测定离解常数的计算方法同前文<sup>[6]</sup>。

测得的氨基酸的表观离解常数数值列于表 1。为了便于比较, 氨基乙酸( $G$ )和 N-环己烷氨基乙酸( $CyG$ )在相同条件下的值也列于表 1。

**表 1** 氨基酸在 30% (体积) 乙醇溶液中的表观离解常数(25°C, 0.10 M  $NaClO_4$ )

氨基酸 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCH}_2\text{COOH}$	$pK_1$	$pK_2$	参考文献
$R=\text{NO}_2$	2.80	3.97	本文
Cl	2.52	4.38	
H	2.70	4.63	
$\text{CH}_3$	2.86	4.88	
$\text{CH}_3\text{O}$	2.84	5.21	
$G$	2.71	9.30	[6]
$CyG$	2.70	9.83	[7]

从表 1 看出,  $\phi G$  和  $R\phi G$  之间的酸碱强度相差都不很大,  $K_2$  值最多相差一个数量级, 但比  $G$  和  $CyG$  的  $K_2$  值约小一万至十万倍。这一事实进一步证明  $\phi G$  分子中氮原子上孤对电子和苯环的  $\pi$  电子发生共轭效应而使氮上的电子密度大为减少, 氮上的质子很容易失去, 故其碱性比  $G$  和  $CyG$  的弱得多。在  $R\phi G$  和  $\phi G$  体系中, 其键性是相同的, 都存在共轭效应, 因而它们的酸碱性均相近, 但也有差异, 其相差的程度则因  $R$  基团的性质不同而不同。甲基和甲氧基是排电子基团, 而氯和硝基是吸电子基团, 故从诱导和共轭效应可以解释此等取代氨基酸的酸碱强度的变化。但  $\text{NO}_2\phi G$  的  $pK_1$  值大于  $\phi G$  的  $pK_1$  值的原因尚不清楚, 有待进一步研究。

## 参 考 文 献


- [1] F. Basolo, Y. T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 953(1954).  
[2] 陈荣梯, 张蕴文, 纪柱, 徐礼玉, *中国科学* **13**, 1161(1964).  
[3] P. L. Southwick, H. L. Dimond, R. E. Stansfield, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1611(1956).  
[4] W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* 307(1949).  
[5] (a) R. A. Eade J. Campbell Earl, *J. Chem. Soc.* 591 (1946).  
(b) A. Bryson, N. R. Bryson, N. R. Davies, E. P. Serjeant, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1933(1963).  
[6] 陈荣梯, 张蕴文, *化学学报* **25**, 371(1959).  
[7] 陈荣梯, 纪柱, 徐礼玉, *化学学报* **27**, 361(1963).

## THE DISSOCIATION CONSTANTS OF N-(PARA-SUBSTITUTED-PHENYL) GLYCINES

CHEN YUN-TI XIANYU YU-QIONG

(Department of Chemistry, Nankai University)

## ABSTRACT

The apparent dissociation constants of N-(para-substituted-phenyl) glycines have been determined by pH method at 25°C in 30% (volume) ethanol solution in the presence of 0.10M NaClO<sub>4</sub>. It was found that in the molecule R—NHCH<sub>2</sub>COOH, when R is an electron releasing group (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O) the basicity of the amino acid was enhanced and its acidity lowered. However, the effects were reversed if R is an electron attracting group (Cl, NO<sub>2</sub>). These results agreed with that inferred from the electrostatic effects (I and M) exhibited in electrophilic substitution reactions.