

N-环己烷氨基乙酸和 N- β -萘氨基乙酸的离解常数*

陈荣梯 紀 柱 徐孔鈺

(南开大学化学系)

在前一文中^[1],曾报告在 25° 时及 0.10 M 高氯酸钠存在下 N-苯氨基乙酸(ϕ G)和 N- α -萘氨基乙酸(α NG)在 30% (体积)乙醇中的表观离解常数,并从实验结果说明 ϕ G 的碱性强度比氨基乙酸(G)在相同条件下的碱性强度约小十万倍的原因是由于前者分子中的共轭效应,而 α NG 的碱性强度却大于 ϕ G 的碱性强度约百万倍的原因主要是由于 α NG 上的 8 位氢和羧甲基之间的空间效应大为削弱其共轭效应。为进一步验证此种效应,我们用 pH 法在相同情况下测量 N-环己烷氨基乙酸(CyG)和 N- β -萘氨基乙酸(β NG)的表观离解常数。

实 验 部 分

N-环己烷氨基乙酸盐酸盐系用 Kimura 等^[2]的方法先制成 N-环己烷氨基乙酸乙酯,再用 1 N 盐酸水解后得白色结晶(盐酸盐),在无水乙醇中重结晶两次,真空中干燥(100°/2 毫米)。分析: $C_8H_{16}NO_2Cl$, 实验值: Cl 18.27%; 计算值: Cl 18.31%。

N- β -萘氨基乙酸钾盐系参照 Bishoff^[3] 和 Geariem^[4] 等的方法先制成 N- β -萘氨基乙酸乙酯,再在氢氧化钾乙醇溶液中皂化即得到片状晶体(钾盐),用乙醇和乙醚连续洗涤数次,真空干燥(100°/2 毫米)。分析: $C_{12}H_{10}NO_2K$, 实验值: K 16.23%; 计算值: K 16.34%。

实验方法及所用仪器等均如前文所述^[1]。由于 N-环己烷氨基乙酸的盐酸盐较易提纯,故用其盐酸盐进行测量,但在计算离解常数时须扣除中和盐酸的标准碱量^[5]。又 N- β -萘氨基乙酸很不稳定,制备和提纯均甚困难,故改用其较为稳定和较易提纯的钾盐测量,其表观离解常数的计算方法略有不同,只用标准酸滴定即可求得 β NG 的两个离解常数,因为钾盐在溶液中有如下的离解形式:



如令 β NG 钾盐的总浓度为 A, 则用标准酸滴定时:

$$A = [K^+] = [H_2L^+] + [HL^\pm] + [L^-] \quad (2)$$

按照电荷平衡:

$$[K^+] + [H^+] + [H_2L^+] = [L^-] + [OH^-] + E \quad (3)$$

E 为滴定过程中加入的酸量。

当加入的标准酸量不大于钾盐的当量时, $[H_2L^+]$ 可略去不计,从(2),(3)及下式:

$$K'_{R_2NH_2^+} = \frac{(H^+)(L^-)}{(HL^\pm)} \quad (4)$$

* 一九六二年十月廿六日收到。此系纪柱和徐孔钰毕业论文的一部分,曾在天津市化学会(一九六二年六月廿八日)年会宣读。

得

$$pK_2' = pK_{R_2NH_2^+} = pH - \log \left(\frac{A}{E + [OH^-] - [H^+]} - 1 \right) \quad (5)$$

当加入标准酸的量大于钾盐的当量时, $[L^-]$ 可以略去不计, 从(2)及(3)式和下式:

$$K'_{COOH} = \frac{(HL^+)(H^+)}{(H_2L^+)} \quad (6)$$

得

$$pK_1 = pK_{COOH} = pH - \log \left(\frac{A}{E + [OH^-] - [H^+] - A} - 1 \right) \quad (7)$$

K' 代表 βNG 的热力学离解常数; K 则代表其表观离解常数。按照(7)和(5)式即可计算 βNG 的两个表观离解常数。

结 果 和 讨 论

测得的表观离解常数数值列于表 1。为便于讨论, 并将有关氨基酸的 pK 值同列于表中以资比较:

表 1 氨基酸在 30% 乙醇溶液中的表观离解常数(25°, 0.10M NaClO₄)

氨基酸	pK_1	pK_2	文 献
CyG	2.70	9.83	本文
βNG	2.26	4.46	本文
G	2.71	9.30	[1]
ϕG	2.69	4.72	[1]
αNG	2.64	10.83	[1]

从表 1 的数值可以看出, 在相同情况下, CyG 的碱性强度与 G 相近, 但却大于 ϕG 的约十万倍, 表明共轭效应在 ϕG 中对于胺基的碱性的减弱具决定性的作用。另一方面, CyG 的碱性稍强于 G 的原因, 可从环己烷基(推电子基团)的微弱诱导效应得到合理的解释, 此点在其他脂肪基取代所产生的效应上亦得到证明^[5]。

βNG 的碱性小于 αNG 的碱性约百万倍, 而与 ϕG 的碱性却相近似, 这一事实说明共轭效应在 βNG 分子中仍然起主导作用, 但在 αNG 分子中, 却因 8 位氢和 1 位羧甲基之间的空间效应的影响, 共轭效应大为减弱^[1], 以致其碱性强度与脂肪基取代后的情况相近^[5]。

CyG 的酸性与 G 的相似, 而 βNG 的酸性却较 G 略强这一事实说明在前一情况溶剂化能量改变的影响比诱导效应更为重要^[6], 但在后一情况中诱导效应似较显著。另一方面, βNG 的酸性也略强于 αNG , 由于前者的共轭效应远大于后者, 前者的 N 原子上电子密度比后者为低; 则诱导效应使羟基氧原子上的电子密度降低的程度当较后者为大, 故 βNG 呈较强的酸性。

志謝: 本文曾得到高振衡教授的有益讨论, 特此致谢。

摘 要

在 25° 及 0.10 M 高氯酸钠存在下, N-环己烷氨基乙酸 (CyG) 和 N- β -萘氨基乙酸

(β NG) 在 30% (体积) 乙醇中的表观离解常数用 pH 法测定为: CyG: $pK_{\text{COOH}} = 2.70$, $pK_{\text{R}_2\text{NH}_2^+} = 9.83$; β NG: $pK_{\text{COOH}} = 2.26$, $pK_{\text{R}_2\text{NH}_2^+} = 4.46$ 。前者 (CyG) 的酸碱强度均与氨基乙酸(G)的相似, 但后者(β NG)的碱性却小于其异构体 N- α -萘氨基乙酸(α NG)的碱性约百万倍, 而与 N-苯氨基乙酸(ϕ G)的碱性相似。这进一步说明 α NG 上的 8 位氢原子和 1 位上羧甲基之间的空间效应是导致其碱性增强的主要原因。 β NG 的酸性较 α NG 略强, 可能是在共轭程度较高的 β NG 分子中, N 的电子密度较低的 β -萘氨基对于羧基所产生较大的诱导效应之结果。

参 考 文 献

- [1] 陈荣梯、张蕴文, 化学学报 **25**, 371 (1959).
- [2] R. Kimura, T. Yabuchi and Y. Tamura, *Pharm. Bull. [Tokyo]* **6**, 159 (1958).
- [3] C. A. Bischoff and A. Hausdoerfer, *Ber.* **25**, 2296 (1892).
- [4] J. E. Geariem and K. J. Liska, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3554 (1954).
- [5] F. Basolo and Y. T. Chen (陈荣梯), *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 953 (1954).
- [6] G. E. K. Branch and M. Calvin, "The Theory of Organic Chemistry", p. 229, Prentice-Hall, New York, 1941.

THE DISSOCIATION CONSTANTS OF N-CYCLOHEXYLGLYCINE AND N- β -NAPHTHYLGLYCINE

CHEN YUN-TI, CHI CHU AND HSÜ KUNG-YÜ

(Department of Chemistry, Nankai University)

ABSTRACT

The apparent acid dissociation constants of N-cyclohexylglycine and N- β -naphthylglycine have been determined to be $pK_{\text{COOH}} = 2.70$, $pK_{\text{R}_2\text{NH}_2^+} = 9.83$ for the former and $pK_{\text{COOH}} = 2.26$, $pK_{\text{R}_2\text{NH}_2^+} = 4.46$ for the latter by pH method at 25° in 30% ethanol solution in the presence of 0.10 M sodium perchlorate. It was found that N-cyclohexylglycine as a base is comparable to that of glycine and N-alkylglycines, as expected, while the basicity of N- β -naphthylglycine is quite different from that of its isomer, N- α -naphthylglycine. These results evidently support our previous interpretation on the abnormally high basicity of N- α -naphthylglycine that steric effect due to the 8-hydrogen on the naphthalene ring upon the proton on the amino group was responsible for such an anomaly.