

研究简报

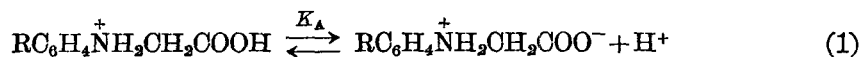
N-(间-取代苯基)氨基乙酸的离解常数

陈荣悌* 林华宽
(南开大学化学系, 天津)

本文研究了 *N*-苯基氨基乙酸中苯环间位不同取代基对氨基酸酸碱强度的影响。

将按前文[1]方法制得的 *N*-(间-取代苯基)氨基乙酸乙酯用氢氧化钠水溶液皂化, 然后用浓盐酸酸化即得 *N*-间-取代苯基氨基乙酸。在 0.1M NaClO₄ 存在下, 于 15±0.2, 25±0.2, 35±0.2°C, 用配有 231 型玻璃电极和甘汞电极的 PHS-2 型酸度计测定了 *N*-(间-取代苯基)氨基乙酸在 30% (体积) 乙醇中的离解常数。用氨基酸钠盐测定离解常数的方法业已报道^[2]。

从所测得的氨基酸表观离解常数(表 1)可以看出, 如同 *N*-(对-取代苯基)氨基乙酸一样^[2], *N*-(间-硝基苯基)氨基乙酸(*m*-NO₂PhG)的 p*K*₁ 值反而比 *N*-(间-氯苯基)氨基乙酸(*m*-ClPhG)和 *N*-(间-甲氧苯基)氨基乙酸(*m*-CH₃OPhG)的大。这是不能用诱导效应来解释的。一般说来, 氨基酸具有两性离解的性质, 存在下列平衡:



但 *m*-NO₂PhG 却不存在两性离解^[3], 仅存在如式(2)和式(4)的离解平衡。

从上述一系列平衡可以看出, 氨基酸的两个离解常数 p*K*₁ 和 p*K*₂ 值并不仅仅是羧基氧或亚氨基氮单独影响的结果, 而是同时受着羧基氧和亚氨基氮共同影响的结果, 但 *m*-NO₂PhG 的 p*K*₁ 和 p*K*₂ 值则分别表示亚氨基氮和羧基氧的影响结果。故当我们在测定 p*K*₁ 时发现, *m*-NO₂PhG 的 p*K*₁ 值反而比 *m*-ClPhG 和 *m*-CH₃OPhG 的大。这是因为, 尽管取代基 Cl, CH₃O 比 NO₂ 的吸电子能力小, 使 *m*-ClPhG, *m*-CH₃OPhG 中氮原子上的电子云密度以及接受质子的能力均较 *m*-NO₂PhG 大, 亦即酸性较小, 但 *m*-NO₂PhG 不存在平衡(1), 它的羧基质子不离解, 而 *m*-ClPhG, *m*-CH₃OPhG 的羧基质子可离解, 所以总的效果使 *m*-ClPhG, *m*-CH₃OPhG 的 p*K*₁ 值较 *m*-NO₂PhG 的还要小。 *N*-(对-硝基苯基)氨基乙酸(*p*-NO₂PhG)的情况亦类似^[2]。

1981年12月11日收到。此文系林华宽研究生毕业论文的第一部分。

* 通讯联系人。

从表 1 数据还可以看出, 当取代基 R 的位置由对位变为间位后, 其碱性强度发生了较大的变化. 当对位取代基 R 由甲氧基变为硝基时, pK_2 值改变较大 ($\Delta pK_2 = 1.24$), 而当间位取代基由甲氧基变为硝基时, 其 pK_2 值的改变较小 ($\Delta pK_2 = 0.19$). 这就是说, 对亚氨基氮原子上电子云密度分布的影响, 间位效应不如对位效应来得大.

利用温度系数法求得的 *N*-(间-取代苯基)氨基乙酸酸根与质子结合的热力学参数列于表 2.

表 1 *N*-取代苯基氨基乙酸解离常数*
(The dissociation constants of *N*-substituted phenyl glycine)

取代基位置 (Site of substituent)	<i>T</i> (°C)	R	pK_1	pK_2
间 位 (<i>Meta</i>)	15	CH ₃	2.93	5.02
		H	2.91	4.92
		CH ₃ O	2.73	4.66
		Cl	2.60	4.58
		NO ₂	2.69	4.45
	25	CH ₃	2.79	4.77
		H	2.70	4.69
		CH ₃ O	2.57	4.54
		Cl	2.52	4.43
		NO ₂	2.63	4.35
	35	CH ₃	2.74	4.68
		H	2.60	4.58
		CH ₃ O	2.46	4.47
		Cl	2.45	4.38
		NO ₂	2.58	4.31
对 位 ⁽¹⁾ (<i>Para</i>)	25	CH ₃	2.86	4.88
		H	2.70	4.63
		CH ₃ O	2.84	5.21
		Cl	2.52	4.38
		NO ₂	2.80	3.97

* 0.01M NaClO₄, 30% (volume) C₂H₅OH.

表 2 *N*-间位苯基氨基乙酸酸根与质子结合的热力学参数*
(The thermodynamic parameters of protonation of *N*-*meta*-substituted phenyl glycine)

R	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
CH ₃	-27.21	-27.50	-0.96
H	-26.75	-25.12	5.52
CH ₃ O	-25.92	-16.97	29.93
Cl	-25.29	-11.95	44.64
NO ₂	-24.83	-11.20	45.69

* 25°C, 0.1M NaClO₄, 30% (volume) C₂H₅OH.

参 考 文 献

- [1] 陈荣梯, 鲜于玉琼, 化学学报 **37**, 157 (1979).
[2] 陈荣梯, 纪柱, 徐孔钰, 同上 **27**, 361 (1963).
[3] A. Bryson, N. R. Davies, E. P. Serjeant, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1933 (1963).

THE DISSOCIATION CONSTANTS OF *N*-(*META*-
SUBSTITUTED-PHENYL) GLYCINES

CHEN RONG-TI* LIN HUA-KUAN

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

The apparent dissociation constants of *N*-(*meta*-substituted-phenyl) glycines have been determined by pH method at 15, 25, 35°C in the presence of 0.1*M* NaClO₄ and in 30% (vol.) ethanol solution. It was found that in the *N*-substituted phenyl glycine molecule, when the substituent has been changed from *para* position to *meta* position, the dissociation constants of these amino acids change appreciably. In addition, the thermodynamic parameters of protonation of *N*-(*meta*-substituted-phenyl) glycines were also calculated.