

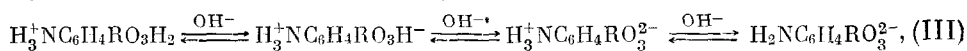
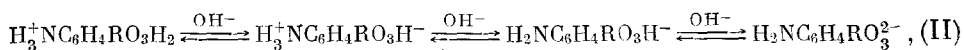
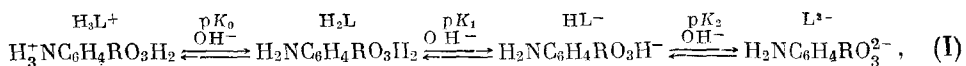
Б. В. ЖАДАНОВ, А. М. ЛУКИН, Н. А. БОЛОТИНА,  
И. А. ПОЛЯКОВА, Г. Б. ЗАВАРХИНА

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ АМИНОБЕНЗОЛФОСФОНОВЫХ И АМИНОБЕНЗОЛАРСОНОВЫХ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ У.-Ф. И И.-К. СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 24 III 1972)

В литературе имеются неполные данные о константах ионизации аминокислот бензолфосфоновых (<sup>1, 2</sup>) и аминокислот бензоларсоновых (<sup>3</sup>) кислот и практически не исследовался вопрос о том, ионизацию какой конкретной функциональной группы описывает каждая из найденных констант.

В общем случае процесс ионизации аминокислот бензолфосфоновых и аминокислот бензоларсоновых кислот ( $H_2L$ ) при переходе от кислых к щелочным растворам может протекать по уравнениям:



где R — P или As.

В литературе для аминокислот бензолфосфоновых и аминокислот бензоларсоновых кислот приведены только константы  $pK_1$  и  $pK_2$ , причем большинство авторов предполагает, что ионизация протекает по уравнению (I).

В настоящей работе спектрофотометрическим методом (<sup>4</sup>) определены отсутствующие в литературе константы ионизации для *о*-, *п*-, *м*-аминобензолфосфоновых (*о*-, *п*-, *м*-АБФ), *о*-, *п*-, *м*-аминобензоларсоновых (*о*-, *п*-, *м*-АБА) и 2-амино-5-хлорбензолфосфоновой (АХБФ) кислот и на основании исследования у.-ф. и и.-к. спектров водных растворов указанных соединений в области pH 0—13 определена последовательность ионизации функциональных групп.

Все исследуемые кислоты синтезированы по известным методикам (<sup>1, 5-7</sup>) и чистота их контролировалась по данным элементного микроанализа.

У.-ф. спектры  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  M водных растворов кислот получены на автоматическом спектрофотометре Шимадзу MPS-50L в кварцевых кюветах толщиной 1 см при 25°. И.-к. спектры 0,1 M растворов кислот в  $H_2O$  (1000—1300  $cm^{-1}$ ) и в  $D_2O$  (700—1150  $cm^{-1}$ ) получены на инфракрасном спектрометре UR-20 с использованием кремниевых кювет с толщиной рабочего слоя 30  $\mu$ . В канал сравнения помещается кювета, заполненная соответственно  $H_2O$  или  $D_2O$ . Значения pH измеряли на pH-метре ЛПУ-01.

В табл. 1 приведены константы ионизации для аминокислот бензолфосфоновых и аминокислот бензоларсоновых кислот, а также для сравнения аналогичные данные для бензолфосфоновой и бензоларсоновой кислот и дан порядок ионизации функциональных групп, который будет обоснован ниже. При анализе данных, приведенных в табл. 1, обращает на себя внимание тот

факт, что значение  $pK_1$  для бензоларсоновой кислоты на единицу выше, чем  $pK_1$  для бензолфосфоновой кислоты, тогда как для аминокбензоларсоновых и аминокбензолфосфоновых кислот значения  $pK_1$  примерно одного порядка.

Согласно данным <sup>(8)</sup>, у.-ф. спектры протонированной и непротонированной форм анилина в водных растворах резко различаются. В спектре протонированной формы анилина ( $H_3^+N-C_6H_5$ ) наблюдается широкая слабая полоса в области 240–260 мμ ( $\epsilon = 170$ ) с заметно выраженной

Таблица 1

| Кислота                             | $pK_0$<br>$H_3^+L \rightleftharpoons H_2L$ | Диссо-<br>цирую-<br>щая груп-<br>па | $pK_1$<br>$H_2L \rightleftharpoons HL^-$ | Диссо-<br>цирую-<br>щая груп-<br>па | $pK_2$<br>$HL^- \rightleftharpoons L^{2-}$ | Диссо-<br>цирую-<br>щая груп-<br>па |
|-------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|
| Бензолфосфовая                      |                                            |                                     | 2,48                                     | $PO_3H_2$                           | 7,01                                       | $PO_3H^-$                           |
| o-Аминобензолфосфовая               | <1 *                                       | $PO_3H_2$                           | 4,0 *                                    | $NH_3^+$                            | 7,29                                       | $PO_3H^-$                           |
| n-Аминобензолфосфовая               | <1 *                                       | $PO_3H_2$                           | 3,8 *                                    | $NH_3^+$                            | 7,53                                       | $PO_3H^-$                           |
| m-Аминобензолфосфовая               | <1 *                                       | $PO_3H_2$                           | 4,45 *                                   | $NH_3^+$                            | 7,46                                       | $PO_3H^-$                           |
| 2-Амино-5-хлорбензолфосфо-<br>новая | <1 *                                       | $PO_3H_2$                           | 3,5 *                                    | $NH_3^+$                            | 6,9                                        | $PO_3H^-$                           |
| Бензоларсоновая                     |                                            |                                     | 3,47                                     | $AsO_3H_2$                          | 8,48                                       | $AsO_3H^-$                          |
| o-Аминобензоларсоновая              | 1,1 *                                      | $NH_3^+$                            | 3,77                                     | $AsO_3H_2$                          | 8,66                                       | $AsO_3H^-$                          |
| n-Аминобензоларсоновая              | 1,65 *                                     | $NH_3^+$                            | 4,05                                     | $AsO_3H_2$                          | 8,92                                       | $AsO_3H^-$                          |
| m-Аминобензоларсоновая              | 2,8 *                                      | $NH_3^+$                            | 4,05                                     | $AsO_3H_2$                          | 8,62                                       | $AsC_6H_5$                          |

\* Наши данные.

тонкой структурой (247, 252, 258 мμ), тогда как в спектре  $H_2N-C_6H_5$  наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами 230 ( $\epsilon = 8400$ ) и 279 мμ ( $\epsilon = 1400$ ). Наши исследования у.-ф. спектров анилина в водных растворах полностью подтвердили литературные данные. Как видно из табл. 2, у.-ф. спектры формы  $H_2L$  o-, n-, m-АБФ и АХБФ близки к спектру протонированной формы анилина, а спектры  $HL^-$ - и  $L^{2-}$ -форм этих кислот близки к спектру непротонированной формы анилина, т. е. у.-ф. спектры свидетельствуют о диттерийонной структуре форм  $H_2L$  этих кислот и о диссоциации  $-NH_3^+$ -групп при переходе от  $H_2L$ - к  $HL^-$ -формам. Следовательно, процесс ионизации o-, n-, m-АБФ и АХБФ кислот протекает по уравнению (II).

У.-ф. спектры форм  $H_2L$  o-, n-, m-АБА близки к спектру непротонированной формы анилина, причем при переходе к формам  $HL^-$  и  $L^{2-}$  существенных изменений в спектрах не наблюдается. Таким образом для форм  $H_2L$  и  $H_2L^-$  o-, n-, m-АБА диттерийонная структура не характерна, т. е. диссоциация o-, n-, m-АБА в отличие от аминокбензолфосфоновых кислот описывается уравнением (I). Максимумы полос в и.-к. спектрах водных растворов бензолфосфоновой и бензоларсоновой кислот приведены в табл. 3. И.-к. спектры водных растворов бензолфосфоновой кислоты в области валентных колебаний фосфоновой группы ( $900-1300\text{ см}^{-1}$ ) совпали со спектрами соответствующих ионных форм метилфосфоновой кислоты <sup>(9, 10)</sup>. Исключение составила полоса в области  $1130-1140\text{ см}^{-1}$ , наблюдающаяся в спектрах всех ионных форм бензолфосфоновой кислоты и обусловленная, по-видимому, колебаниями бензольного кольца. В табл. 3 в соответствии с работами <sup>(9, 10)</sup> дано отнесение частот в спектрах  $H_2L^-$ ,  $HL^-$  и  $L^{2-}$ -форм бензолфосфоновой кислоты ( $L^{2-}$  полностью ионизированная форма кислоты). Отнесение частот в спектрах бензоларсоновой кислоты сделано по аналогии со спектрами бензолфосфоновой кислоты. И.-к. спект-

Таблица 2

| Кислота                                                                                                      | H <sub>2</sub> L |            | HL <sup>-</sup> |            | L <sup>2-</sup> |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
|                                                                                                              | $\nu$ , МГц      | $\epsilon$ | $\nu$ , МГц     | $\epsilon$ | $\nu$ , МГц     | $\epsilon$ |
| <i>o</i> -Аминобензолфосфоновая<br>pH: H <sub>2</sub> L 1,75; HL <sup>-</sup> 5,3; L <sup>2-</sup> 10,4      | 252 *            |            | 236             | 6050       | 236             | 6900       |
|                                                                                                              | 259              | 310        | 294             | 2200       | 290             | 2250       |
|                                                                                                              | 263              | 330        |                 |            |                 |            |
|                                                                                                              | 269              | 300        |                 |            |                 |            |
| <i>n</i> -Аминобензолфосфоновая<br>pH: H <sub>2</sub> L 1,80; HL <sup>-</sup> 5,5; L <sup>2-</sup> 10,0      | 252              | 460        | 245             | 13300      | 240             | 14000      |
|                                                                                                              | 257              | 515        | 286             | 1300       | 282             | 1800       |
|                                                                                                              | 263              | 515        |                 |            |                 |            |
|                                                                                                              | 269              | 400        |                 |            |                 |            |
| <i>m</i> -Аминобензолфосфоновая<br>pH: H <sub>2</sub> L 1,98; HL <sup>-</sup> 5,55; L <sup>2-</sup> 10,5     | 252 *            |            | 236             | 5850       | 233             | 6200       |
|                                                                                                              | 259              | 290        | 291             | 1700       | 288             | 1700       |
|                                                                                                              | 263              | 330        |                 |            |                 |            |
|                                                                                                              | 270              | 270        |                 |            |                 |            |
| 2-Амино-5-хлорбензолфосфоно-<br>вая<br>pH: H <sub>2</sub> L 1,34; HL <sup>-</sup> 5,05; L <sup>2-</sup> 10,9 | 265 *            |            | 246             | 9600       | 246             | 9500       |
|                                                                                                              | 272              | 460        | 306             | 2400       | 302             | 2300       |
|                                                                                                              | 280              | 430        |                 |            |                 |            |
| <i>o</i> -Аминобензоларсоновая<br>pH: H <sub>2</sub> L 2,42; HL <sup>-</sup> 5,98; L <sup>2-</sup> 11,1      | 241              | 5580       | 239             | 6400       | 239             | 6500       |
|                                                                                                              | 305              | 2840       | 299             | 2750       | 295             | 2500       |
| <i>n</i> -Аминобензоларсоновая<br>pH: H <sub>2</sub> L 2,6; HL <sup>-</sup> 6,3; L <sup>2-</sup> 11,4        | 258              | 13000      | 250             | 15600      | 245             | 15400      |
|                                                                                                              |                  |            |                 |            | 288             | 1200       |
| <i>m</i> -Аминобензоларсоновая<br>pH: H <sub>2</sub> L 2,45; HL <sup>-</sup> 6,45; L <sup>2-</sup> 11,3      | 240              | 4800       | 238             | 6300       | 235             | 6500       |
|                                                                                                              | 295              | 1500       | 293             | 1900       | 290             | 2000       |

\* Плечо.

Таблица 3

| Кислота          | H <sub>2</sub> L           |                    | HL <sup>-</sup>          |                  | L <sup>2-</sup>          |                  |
|------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|
|                  | $\nu^*$ , см <sup>-1</sup> | отношение          | $\nu$ , см <sup>-1</sup> | отношение        | $\nu$ , см <sup>-1</sup> | отношение        |
| Бензолфосфоновая | 940 ср. ш.                 | $\nu_s P(OH)_2$    | 920 ср. ш.               | $\nu P - OH$     | 963 с.                   | $\nu_s PO_3$     |
|                  | 1003 ср.                   | $\nu_{as} P(OH)_2$ | 1056 ср.                 | $\nu_s PO_2$     | 1060 о. с.               | $\nu_{as} PO_3$  |
|                  | 1170 с.                    | $\nu P = O$        | 1150 с. ш.               | $\nu_{as} PO_2$  |                          |                  |
| Бензоларсоновая  | 915 с. ш.                  | $\nu As = O$       | 880 с.                   | $\nu_{as} AsO_2$ | 825 о. с.                | $\nu_{as} AsO_3$ |
|                  |                            |                    | 860 пл.                  |                  |                          |                  |

ры H<sub>2</sub>L<sup>-</sup> и HL<sup>-</sup>-форм *o*-, *n*-, *m*-АБФ и АХБФ в области 900–1300 см<sup>-1</sup> оказались близки к спектру HL<sup>-</sup>-формы бензолфосфоновой кислоты, свидетельствуя о наличии в формах H<sub>2</sub>L и HL<sup>-</sup> названных выше кислот групп —PO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>, что возможно только в случае диссоциации последних по уравнению (II).

И.-к. спектры H<sub>2</sub>L<sup>-</sup>, HL<sup>-</sup> и L<sup>2-</sup>-форм *o*-, *n*-, *m*-АБА оказались близки соответственно спектрам H<sub>2</sub>L<sup>-</sup>, HL<sup>-</sup> и L<sup>2-</sup>-форм бензоларсоновой кислоты. Этот факт свидетельствует о наличии в H<sub>2</sub>L<sup>-</sup>, HL<sup>-</sup> и L<sup>2-</sup>-формах *o*-, *n*-, *m*-АБА групп AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, AsO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> и AsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> соответственно, что указывает на диссоциацию названных кислот по уравнению (I).

Таким образом, и.-к. спектры полностью подтвердили вывод, сделанный на основании у.-ф. спектров о диссоциации *o*-, *n*-, *m*-АБФ и АХБФ по уравнению (II) и *o*-, *n*-, *m*-АБА по уравнению (I).

Различия в характере диссоциации *o*-, *n*-, *m*-АБФ и АХБФ, с одной стороны, и *o*-, *n*-, *m*-АБА — с другой, можно объяснить более высокой кислотностью фосфоновых групп по сравнению с арсоновыми (<sup>4</sup>) и, возможно, повышением основности атомов азота в аминокбензолфосфоновых кислотах по сравнению с аминокбензоларсоновыми кислотами. Можно предпо-

ложить, что известное различие в реакционной способности аминобензол-фосфоновых и аминобензоларсоновых кислот в водных растворах (<sup>11-13</sup>) объясняется описанным различием в структурах ионных форм последних.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
химических реактивов и особо чистых химических веществ  
Москва

Поступило  
19 III 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> G. O. Doak, L. D. Freedman, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5658 (1951); **74**, 753 (1951); **74**, 753 (1952); **75**, 683 (1953). <sup>2</sup> H. H. Jaffe, L. D. Freedman, G. O. Doak, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1548 (1954). <sup>3</sup> D. Pressman, D. H. Brown, J. Am. Chem. Soc., **65**, 541 (1943); **75**, 2209 (1953); **76**, 1548 (1954). <sup>4</sup> А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, М., 1964. <sup>5</sup> А. М. Лукин, Г. Б. Заварихина, Н. А. Болотина, Сборн. Методы получения хим. реактивов и препаратов, в. 22, 1970, стр. 11. <sup>6</sup> W. A. Jacobs, M. Heidelberger, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1580 (1918). <sup>7</sup> А. М. Лукин, И. Г. Калинина, Г. Б. Заварихина, ЖОХ, **30**, 4072 (1960). <sup>8</sup> W. F. Forbes, I. R. Seckic, Canad. J. Chem., **36**, 1371 (1958). <sup>9</sup> H. Gerding, J. Maarsen, D. Zijp, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **77**, 361 (1958). <sup>10</sup> Н. М. Дятлова, Б. В. Жадапов, В. В. Медынцев, Сборн. Хим. реактивы и препараты, в. 30, 1970, стр. 292. <sup>11</sup> С. Б. Саввин, Арсенazo III, М., 1966. <sup>12</sup> А. М. Лукин, Н. А. Болотина, Г. В. Заварихина, Сборн. Хим. реактивы и препараты, в. 30, 1967, стр. 50. <sup>13</sup> А. М. Лукин, Н. А. Болотина и др., ДАН, **173**, 361 (1967).