

Б. В. ЖАДАНОВ, О. И. МАРТЫНОВА, Б. П. ГОЛУБЕВ,
Е. П. МИКЛАШЕВСКАЯ, С. В. РЫКОВ, А. В. КЕССЕНИХ,
Э. Д. ГЛИНКА

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 8 XII 1974)

Комплексон III нашел широкое применение в теплоэнергетике для коррекции водного режима парогенераторов высокого давления. Относительно слабая термическая устойчивость комплексона III хорошо известна, однако в литературе имеется мало сведений относительно продуктов его термического распада в водных растворах; согласно имеющимся данным, разложение комплексона III начинается с процесса декарбоксилирования (¹⁻³). Проведенные нами ранее исследования (⁴) позволили выделить две температурные стадии в процессе термического разложения комплексона III (100–250 и 250–350°С), качественно отличные по образовавшимся продуктам термоллиза. В данной работе приводятся результаты исследования методами и.к. и п.м.р. спектроскопии и ионо-обменной хроматографии продуктов разложения комплексона III в интервале температур 100–250°.

Образцы 0,1 М водных растворов комплексона III (в H₂O и D₂O) запаивались в кварцевые ампулы и помещались в автоклав, заполненный водой, температура внутри которого контролировалась с точностью ±2°; время выдержки при заданной температуре составляло 3 часа. И.к. спектры водных растворов комплексона III были получены на приборе UR-20 с использованием флюоритовых кювет с толщиной слоя 20 мкм. Спектры п.м.р. были получены на спектрометре XL-100 («Varian»), хроматографический анализ проводился на аминокислотном анализаторе KLA-2 («Hitachi») с нингидрином, а значения pH растворов измеряли на pH-метре ЛПУ-01. Содержание D₂O в тяжелой воде составляло 99,8%.

Исследования, выполненные на аминокислотном анализаторе, показали, что в образцах водных растворов комплексона III, выдержанных при температурах 150–250°, присутствует неизвестная аминокислота, содержание которой достигало максимального значения при 200° и резко уменьшалось при 250°. Сам факт обнаружения неизвестной аминокислоты посредством реакции с нингидрином свидетельствовал о наличии в ней группы NH или NH₂. Методом добавок было установлено, что неизвестная кислота представляет собой иминодиуксусную кислоту HN(CH₂COOH)₂. Этот результат был несколько неожиданным, так как присутствие среди продуктов разложения комплексона III иминодиуксусной кислоты (ИМДА) нельзя было объяснить протеканием процесса декарбоксилирования. Помимо иминодиуксусной кислоты во всех растворах обнаружены очень малые количества глицина.

На рис. 1 приведены и.к. спектры водных растворов комплексона III, выдержанных при температуре 200°. Согласно (⁵⁻⁷), полосы в области 1625 см⁻¹ относятся к валентным антисимметричным колебаниям карбоксилатных групп (ν_{as}COO), связанных с протонированным атомом азота. Полосы в области 1400 см⁻¹ относятся к симметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп (ν_sCOO), полосы в области 1325 см⁻¹ — к деформационным колебаниям метиленовых групп (ρ_wCH₂), полосы в обла-

Рис. 1. И.-к. спектры водных растворов: 1 — 0,1 M раствор комплексона III в D₂O; 2 — тот же раствор после 3 час. выдержки при 200° C; 3 — 0,1 M раствор комплексона III в H₂O; 4 — тот же раствор после 3 час. выдержки при 200° C

Рис. 2. Спектры п.м.р. водных растворов (H₂O): а — 0,1 M раствор комплексона III после выдержки (t=3 часа) при 200° C (А); б — А + ИМДА; в — А + ИМДА + β-оксиэтилмининодиуксусная кислота; г — искусственная смесь 0,1 M ИМДА + 0,1 M β-оксиэтилмининодиуксусной кислот (рН 7,5); д — А + ИМДА + β-оксиэтилмининодиуксусная кислота + комплексон III; е — исходный раствор комплексона III

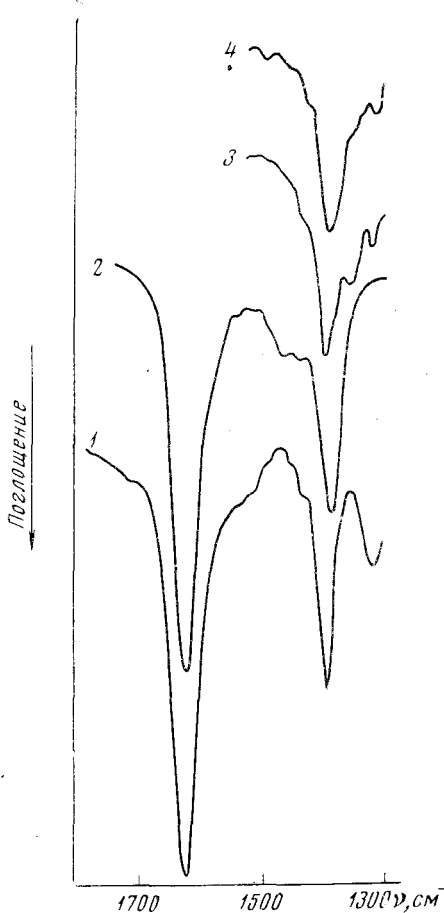


Рис. 1

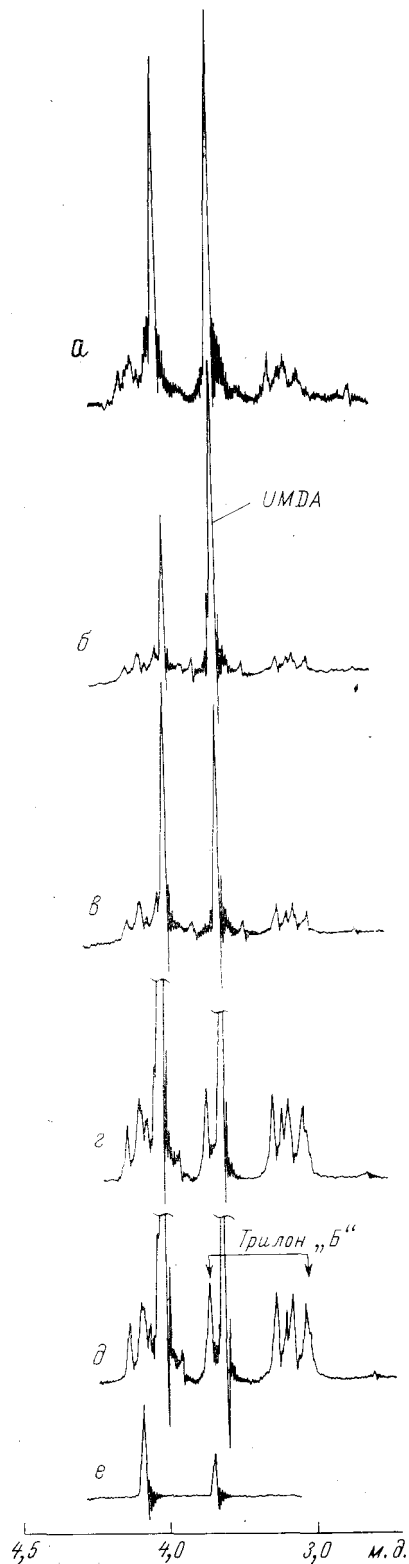
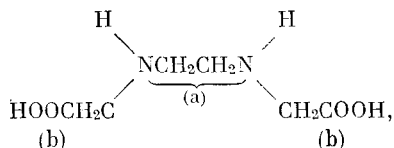


Рис. 2

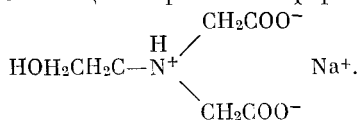
сти 1360 см^{-1} — к деформационному колебанию связи $\text{N}^+ - \text{H}$ ($\delta\text{N}^+ - \text{H}$). Из сравнения и.-к. спектров водных растворов комплексона III, выдержанных при 200° , со спектрами исходных растворов видно, что интенсивности полос $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ и $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ для всех растворов практически одинаковы. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что при разложении комплексона III в водном растворе при 200° не протекает процесс декарбокислирования, а фрагменты $-\text{NCH}_2\text{COO}^-$ распределяются без разрушения между продуктами распада. В спектре водного раствора комплексона III в D_2O , выдержанного при 200° , наблюдалось исчезновение полосы 1325 см^{-1} , чего не наблюдалось для аналогичных растворов в обычной воде. Эти данные свидетельствуют о замене связей $\text{C}-\text{H}$ на $\text{C}-\text{D}$ в продуктах распада комплексона III в тяжелой воде при 200° . И.-к. спектры продуктов распада комплексона III характерны для полиуксусных аминокислот в цвиттер-ионной форме, однако не могут быть использованы для их точной идентификации в смеси.

На рис. 2 приведены спектры п.м.р. водных растворов комплексона III, выдержанных при 200° , исходного раствора и ряда модельных смесей. Изучая продукты термического разложения комплексона III в водных растворах при 200° Венецкий и Мониц (¹) пришли к выводу, что синглетные линии в спектре п.м.р. (см. рис. 2) при 3,82 и 4 м.д. принадлежат соответственно метиленовым протонам а и б вещества:

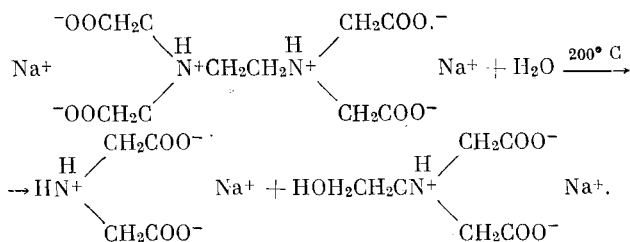


а два сложных мультиплета с центрами 3,55 и 4,08 м.д. дают вторичные продукты, имеющие неэквивалентные группы CH_2 между атомами азота. На основании такой интерпретации авторы (¹) сделали вывод о разложении комплексона III через декарбокислирование.

Проведенный нами анализ спектров п.м.р. показал, что эти выводы ошибочны и основаны на случайном совпадении положения сигналов п.м.р. комплексона III и продуктов его распада, без учета зависимости химических сдвигов от pH среды, меняющегося в процессе реакции. Методом добавок (см. рис. 2) нами установлено, что синглетный сигнал при 3,82 м.д. принадлежит CH_2 -группам иминодиуксусной кислоты, а синглетный сигнал при 4 м.д. и два мультиплета (спектр A_2B_2) принадлежат соответственно CH_2 -группам карбоксильных групп и группы $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ β -оксиптиллиминодиуксусной кислоты в цвиттер-ионной форме:



В соответствии с приведенными выше данными хроматографического анализа, и.-к. и п.м.р. спектров, полностью согласующихся между собой, первая стадия разложения комплексона III в водных растворах протекает при 200° по реакции:



Таким образом, при 200° происходит гидролиз молекулы комплексона III, сопровождающийся разрывом одной из связей С—N (где С — атом углерода из этиленового мостика), присоединением протона к атому азота с образованием ИМДА и присоединением гидроксила к атому углерода с образованием β-оксиэтилиминодиуксусной кислоты. После выдержки водных растворов комплексона III при 200° значения рН растворов поднимаются с 4,5 до 7,5. Этот факт хорошо объясняется приведенным выше уравнением реакции, так как бетаиновые протоны комплексона III имеют более кислый характер (рК₂ 6,16), чем бетаиновые протоны моносодиевых солей ИМДА (рК₂ 9,12) и β-оксиэтилиминодиуксусной кислоты (рК₂ 8,78) (8).

Установленная схема термического разложения комплексона III в водных растворах позволит более глубоко объяснить процессы комплексообразования, протекающие при коррекции водного режима котлоагрегатов с использованием комплексона III.

Московский энергетический институт
Всесоюзный научно-исследовательский
институт химических реактивов
и особо чистых химических веществ

Поступило
29 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Venezky, W. Moniz, Anal. Chem., v. 41, № 1, 11 (1969). ² Н. И. Кузьменко, Е. М. Якимец, Тр. Уральск. политехнич. инст., сб. 190, Свердловск, 1970. ³ Е. М. Якимец, Н. И. Кузьменко, Водоподготовка, водный режим и химконтроль на паросиловых установках, в. 4, М., 1972. ⁴ Е. П. Миклашевская, Физико-химические исследования водных растворов трилона Б при высоких параметрах состояния. Автореф. канд. дисс., М., 1972. ⁵ D. Sawyer, J. Tackett, J. Am. Chem. Soc., v. 85, 2390 (1963). ⁶ K. Nakamoto, Y. Morimoto, A. Martell, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 2081 (1962). ⁷ В. В. Жаданов, А. В. Карякин, Биофизика, т. 12, 1084 (1967). ⁸ S. Chaberek, A. Martell, Organic Sequestering Agents, N. Y., 1959.