

КОМПЛЕКСЫ АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ С ДИНИТРОБЕНЗОЛАМИ

Б. В. ТРОНОВ, Н. В. СЫРНЕВА

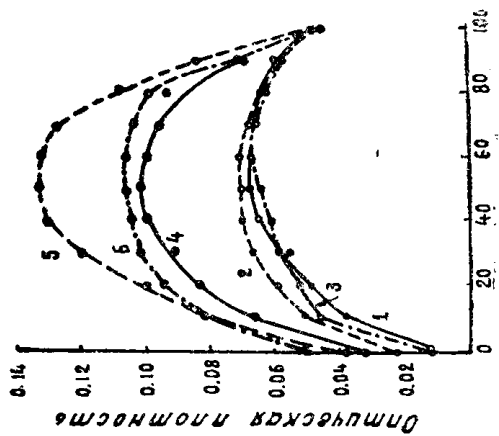
Аминокислоты имеют две функциональные группы противоположного электрохимического характера. Это должно сделать их способными к комплексообразованию с самыми разнообразными веществами. При комплексообразовании с нитросоединениями, которые также обладают реакционной способностью смешанного типа, аминокислоты могли бы функционировать и как электронодоноры, атомом азота, и как электроноакцепторы, карбоксильным водородом. Соли аминокислот со щелочными металлами должны быть только электронодонорами, притом более сильными, чем свободные кислоты, благодаря наличию отрицательного заряда на кислородных атомах.

Решить вопрос о преобладании того или иного типа активности у аминокислот проще всего можно по изменению окраски в таких системах, как аминокислота — нитросоединение. Комплексообразование аминов с нитросоединениями, за счет присоединения неподеленной электронной пары аминного азота к положительно заряженному азоту нитрогруппы, ведет к резкому углублению окраски, какого не наблюдается при реакции нитросоединений с кислотами.

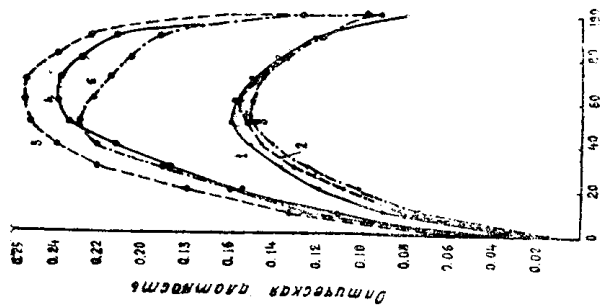
В настоящей работе нами были взяты орто-мета- и пара-аминобензойные кислоты, их натриевые соли и все три изомерных динитробензола.

Аминокислоты очищались кристаллизацией из воды. Соли готовились из спиртовых растворов кислот прибавлением спиртового раствора едкого натра, при некотором избытке кислоты, которая отмывалась спиртом. Мета-динитробензол был очищен кристаллизацией из спирта, орто- и пара-динитробензолы синтезировались диазотированием из бородторидов нитранилинов и очищались возгонкой. Все 18 систем исследовались колориметрически в ацетонном растворе. Суммарная концентрация растворенных веществ была 1/800 гм в 25 мл. Измерения оптической плотности проводились фотоэлектрическим колориметром, модель ФЭЖ-М, в кювете длиной 50 мм с синим светофильтром. Колориметрирование каждой системы производилось три раза, и брались средние значения. Опыты велись при температуре 19°.

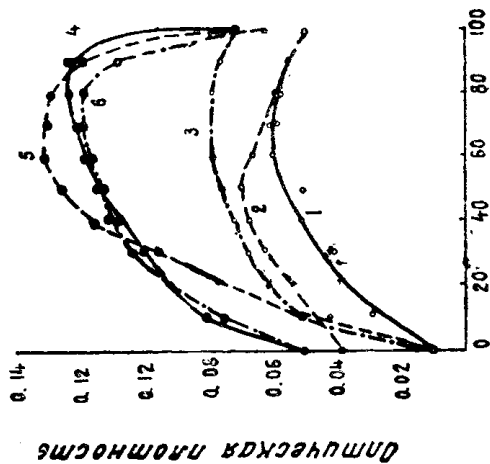
Результаты измерений представлены графически (рис. 1, 2, 3) и в таблице, где даны максимумы оптической плотности и молекулярные отношения компонентов (кислота: динитробензол), отвечающие этим максимумам.



Мол. % *m*-динитробензола.
Рис. 1. Оптическая плотность систем *m*-динитробензол + кислота: 1. *p*-аминобензойная; 2. *o*-аминобензойная; 3. *m*-аминобензойная. *m*-динитробензол + соль + кислота; 4. *p*-аминобензойной; 5. *o*-аминобензойной; 6. *m*-аминобензойной.



Мол. % *p*-динитробензола.
Рис. 2. Оптическая плотность систем *p*-динитробензол + кислота: 1. *p*-аминобензойная; 2. *o*-аминобензойная; 3. *m*-аминобензойная. *p*-динитробензол + соль + кислота; 4. *p*-аминобензойной; 5. *o*-аминобензойной; 6. *m*-аминобензойной.



Мол. % *o*-динитробензола.
Рис. 3. Оптическая плотность систем *o*-динитробензол + кислота: 1. *p*-аминобензойная; 2. *o*-аминобензойная; 3. *p*-аминобензойная. *o*-динитробензол + соль + кислота; 4. *p*-аминобензойной; 5. *o*-аминобензойной; 6. *m*-аминобензойной.

Путем испарения растворов получены в кристаллическом виде следующие комплексы:

Орто-аминобензойная кислота + мета-динитробензол ярко-желтого цвета. Температура плавления 140,5—141°. После разложения щелочью выделен динитробензол в количестве 52,9 и 51,8%, что близко к молекулярному отношению 1:1. (содержание динитробензола 55,07%).

Т а б л и ц а

	Аминобензойные кислоты и их соли	о-динитробензол			м-динитробензол			п-динитробензол		
		цвет раствора	максимум оптической плотности	мол. % динитробензола	цвет раствора	максимум оптической плотности	мол. % динитробензола	цвет раствора	максимум оптической плотности	мол. % динитробензола
1	орто-аминобензойная кислота	блед. жел.	0,069	50	блед. жел.	0,071	50	желтый	0,156	60
2	Натриевая соль орто-аминобензойной кислоты	желтый	0,13	70	желтый	0,133	50	ярко-жел.	0,254	60
3	м-аминобензойная кислота	блед. жел.	0,078	70	блед. жел.	0,068	60	желтый	0,150	50
4	Натриевая соль м-аминобензойной кислоты	желтый	0,119	70	желтый	0,106	50	ярко-жел.	0,228	50
5	п-аминобензойная кислота	блед. жел.	0,06	60	блед. жел.	0,068	50	желтый	0,159	50
6	Натриевая соль п-аминобензойной кислоты	желтый	0,124	80	желтый	0,102	50	ярко-жел.	0,238	60

Орто-аминобензойная кислота + пара-динитробензол желтого цвета.

Пара-аминобензойная кислота + мета-динитробензол оранжево-красного цвета. Температура плавления 151—153°.

Пара-аминобензойная кислота + пара-динитробензол красного цвета.

Выводы

1. Во всех изученных системах наблюдалось углубление окраски, что указывает на химическое взаимодействие с возникновением комплексной связи между атомами азота нитрогруппы и аминогруппы.

2. Максимальные значения оптической плотности в большей части систем приходятся на молекулярный состав 1:1, иногда сдвинуты в сторону динитробензолов.

3. Все взятые аминокислоты дают близкие значения максимальной оптической плотности. То же замечено для их натриевых солей, но соли оказались значительно более сильными комплексообразователями, чем свободные кислоты. Это надо объяснить повышением электронной плотности у аниона сравнительно с нейтральной молекулой.

4. Из динитробензолов наибольшая способность к комплексообразованию обнаружена у пара-изомера. Ему значительно уступают близкие между собою орто- и мета-динитробензолы.