

СИНТЕЗ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА L-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Новоженкин Д.Ю., Никольский В.М.

Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

В ряду комплексонов, производных аспарагиновой кислоты, был синтезирован L-изомер (карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК) и методом рН-метрического титрования определены его кислотные-основные характеристики.

Синтез L-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты. В 150 мл воды растворяли 77.5 г (3.2 моль) LiOH, 133 г (1 моль) L-аспарагиновой и 168.0 г (1.2 моль) бромуксусной кислот. Избыток бромуксусной кислоты взят с учетом ее гидролиза в процессе синтеза. Полученный раствор 6 ч нагревали на кипящей водяной бане, после охлаждения до комнатной температуры подкисляли HBr до pH 2—2.5 и разбавляли равным объемом метанола. Выпавший осадок L-КМАК отсасывали на воронке Бюхнера, промывали несколько раз метанолом, сушили на воздухе при 50-60 °С и использовали без дополнительной очистки. Выход C₆NO₆H₉ (L-КМАК) — 55%. Молекулярная масса — 191 г/моль, белые кристаллы, t_{пл} = 260 °С, растворимость в воде — 0.283 г/100 мл (20 °С). Гидроксид лития для создания щелочной среды при синтезе комплексона и бромистоводородную кислоту при подкислении раствора использовали с учётом применения метанола для выделения целевого продукта. Этот прием обеспечивал отделение образующегося бромида лития от синтезированного комплексона благодаря высокой растворимости LiBr в метаноле.

Результаты элементного анализа. Найдено (%): С - 37.70, Н - 4.71, N - 7.33. Вычислено (%): С - 37.55, Н - 4.82, N - 7.28.

В таблице представлены логарифмы концентрационных ступенчатых констант pK_n кислотной диссоциации L-КМАК и D,L-КМАК.

Отрицательные логарифмы концентрационных ступенчатых констант кислотной диссоциации аспарагиновой и глутаминовой кислот и их производных комплексонов при T = 25 °С; I = 0.1 (KNO₃)

| Лиганд | pk ₁ | pk ₂ | pk ₃ |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|
| L-КМАК | 3.32 ± 0.02 | 4.40 ± 0.04 | 10.42 ± 0.01 |
| DL-КМАК | 2.73 | 3.86 | 9.68 |

Более высокую основность атома азота L-КМАК можно объяснить тем, что, отрыв бетаинового водорода от аминогруппы L-изомера при титровании предотвращает процесс разрушения цикла, образованного ионизированной α-карбоксовой группой и протонированной аминогруппой с молекулой воды.