

УДК 547.422.4+547.466

ИК СПЕКТРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ И ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТ, ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ ПО СВЯЗЯМ С—Н

И. А. ПОЛЯКОВА, Б. В. ЖАДАНОВ, А. В. ЧЕКУНОВ, Г. М. АДАМОВА
(Кафедра физики)

Полиуксусные аминокислоты — нитрилотриуксусная (НТА), этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) — и их натриевые соли в настоящее время широко используются для аналитических, технологических, биохимических и других целей. Особый интерес представляют идентификация ионных форм НТА и ЭДТА и образуемых ими комплексов с катионами металлов в водных растворах, изучение строения этих комплексов, а также выяснение роли отмеченных соединений в различных химических процессах.

Одним из наиболее эффективных методов исследования аминокислот и их комплексов с металлами является ИК спектроскопия [1]. В литературе приводятся ИК спектры натриевых солей НТА и ЭДТА, в том числе дейтерированных по связям $N^+—H$ [2, 3]. В то же время не описаны ИК спектры аналогичных соединений, дейтерированных по связям $C—H$. Такие соединения и их спектры интересны в практическом отношении, поскольку полосы $\nu C—D$ в отличие от полос $\nu C—H$ не маскируются собственными полосами поглощения воды νOH , следовательно, аминокислоты, меченные дейтерием по связям $C—H$, можно легко идентифицировать с помощью ИК спектров их водных растворов.

Настоящая работа посвящена исследованию ИК спектров растворов в обычной и тяжелой воде следующих соединений:

$HN^+ (CH_2COO)_3 Na_2$ (рН 6,4, I),
 $DN^+ (CH_2COO)_3 Na_2$ (рД 5,8, II),
 $DN^+ (CD_2COO)_3 Na_2$ (рД 6,9, III),
 $HN^+ (CD_2COO)_3 Na_2$ (рН 6,7, IV),
 $N (CH_2COO)_3 Na_3$ (рН 11,1, V; рД 10,7, VI),
 $N (CD_2COO)_3 Na_3$ (рД 12,0, VII; рН 10,4, VIII),
 $(OOSH_2C)_2 N^+HCH_2CH_2 N^+H (CH_2COO)_2 Na_2$ (рН 4,55, IX),
 $(OOSH_2C)_2 N^+ DCH_2CH_2 N^+D (CH_2COO)_2 Na_2$ (рД 4,55, X),
 $(OOSD_2C)_2 N^+DCH_2CH_2 N^+D (CD_2COO)_2 Na_2$ (рД 5,0, XI),
 $(OOSD_2C)_2 N^+ HCH_2CH_2NH^+ (CD_2COO)_2 Na_2$ (рН 4,6, XII),
 $(OOSH_2C)_2 NCH_2CH_2N (CH_2COO)_2 Na_4$ (рН 13,0 XIII; рД 13,0, XIV),
 $(OOSD_2C)_2 NCH_2CH_2 N (CD_2COO)_2 Na_4$ (рД 13,0, XV; рН 13,0, XVI).

ИК спектры соединений I, II, IX и X изучались ранее [4—6], в данном сообщении их спектры рассматриваются в сравнении со спектрами аналогов, дейтерированных по связям $C—H$. Тем не менее приведенные ИК спектры соединений I и IX являются оригинальными, так как впервые с помощью специальной методики для них записана область $1600—1700\text{ см}^{-1}$ их растворов в H_2O . В этой области присутствует сильная полоса воды ν_2 , не позволяющая с помощью обычной техники получать неискаженные спектры.

Экспериментальная часть

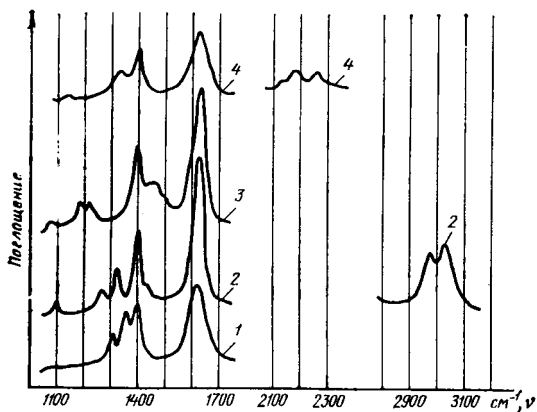
В работе использованы полностью дейтерированные по связям $C—H$ динатриевая соль НТА (степень дейтерирования $>95\%$) и частично дейтерированная (только по связям CH_2 групп — CH_2COO) динатриевая соль ЭДТА. Соединения IV и XII получены соответственно из соединений III и XI путем их 2-кратной перекристаллизации в H_2O , тринатриевые соли НТА и тетранатриевые соли ЭДТА — из соответствующих динатриевых солей добавлением требуемых эквивалентов щелочи.

ИК спектры 0,25 М растворов указанных соединений в H_2O и D_2O записаны на инфракрасном спектрофотометре UR-20 с использованием флюоритовых кювет с регулируемой толщиной слоя. В области $1000—1800\text{ см}^{-1}$ растворы снимали при толщине слоя 10 мкм, в областях $2000—2500 (H_2O)$ и $2700—3200\text{ см}^{-1} (D_2O)$ при 100 мкм.

При получении спектров растворов в H_2O путем регулировки толщины слоя в кювете сравнения добивались полной компенсации собственного поглощения воды в области 1650 см^{-1} . Правильность компенсации проверяли по отсутствию полосы воды с максимумом $2130\text{ см}^{-1} (\nu_L + \nu_2)$. Тяжелая вода содержала 99,8% D_2O . Значения рН (рД) растворов измеряли на рН-метре ЛПУ-01.

Результаты и их обсуждение

ИК спектр водного раствора динатриевой соли НТА приведен на рисунке, а значения максимумов поглощения для натри-



ИК спектры водных растворов (H₂O, D₂O) динатриевых солей НТА.

1 — HN⁺(CH₂COO)₃Na₂, (H₂O); 2 — DN⁺(CH₂COO)₃Na₂, (D₂O); 3 — DN⁺(CD₂COO)₃Na₂, (D₂O); 4 — HN⁺(CD₂COO)₃Na₂, (H₂O).

евых солей НТА и ЭДТА и их отнесения — в табл. 1 и 2.

Отнесения частот $\nu_s\text{COO}$ (1395—1410 см⁻¹), $\nu_{as}\text{COO}$ (1580—1630 см⁻¹), $\nu\text{C—N}$ (1050—1160 см⁻¹), $\nu\text{C—H}$ (2800—3200 см⁻¹) сделаны на основании литературных данных [1, 7]. Следует отметить, что значения $\nu\text{C—N}$ лежат в области скелетных колебаний, и сделанные отнесения нельзя считать достаточно строгими. Частоты $\nu\text{C—D}$ (2100—2300 см⁻¹) отнесены на основании изотопного сдвига частот $\nu\text{C—H}$. Значения $\frac{\nu\text{C—H}}{\nu\text{C—D}}$, рассчитанные на основании данных табл. 1 и 2, для соответствующих солей НТА и ЭДТА лежат в пределах 1,33—1,36, что достаточно близко к теоретическому значению, равному 1,40 [8].

Отсутствие полос в области 1325—1335 см⁻¹ в спектрах III, IV, VII и VIII, дейтерированных по связям С—Н, позволяет однозначно отнести полосы 1329, 1330 и 1332 см⁻¹ соответственно в спектрах II, V, VI к деформационным колебаниям связей CH₂ (ρCH_2) по аналогии со спектром глицина [9]. В спектре I к ρCH_2 относится полоса 1316 см⁻¹.

В спектрах солей ЭДТА IX, X, XIII и XIV соответственно полосы 1325, 1327, 1330, 1330 см⁻¹, исчезающие в спектрах их дейтерированных аналогов, также относятся к ρCH_2 . В спектрах солей НТА и ЭДТА, дейтерированных по связям С—Н, должны наблюдаться полосы ρCD_2 в области 900—1000 см⁻¹, однако эта область не регистрировалась, поскольку флюорит ниже 1000 см⁻¹ непрозрачный.

Наличие полосы 1362 см⁻¹ в спектре I, сдвигающейся в спектре II (аналога I, дей-

Таблица 1

Волновые числа (см⁻¹) максимумов поглощения в ИК спектрах водных растворов ди- и тринатриевых солей нитрилотриуксусной кислоты (I — VIII)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Отнесение частот
H ₂ O, рН 6,4	D ₂ O, рД 5,8	D ₂ O, рД 6,9	H ₂ O, рН 6,7	H ₂ O, рН 11,1	D ₂ O, рД 10,7	D ₂ O, рД 12	H ₂ O, рН 10,4	
1075 пл	—	1078 пл	1073 пл	—	—	1083 о. сл	1083 о. сл	$\nu\text{C—N}$
—	1097 сл	1181 ср	—	—	—	—	—	$\delta\text{N}^+—\text{D}$
—	—	—	—	1142 сл	1143 сл	—	—	$\nu\text{C—N}$
1210 пл	—	1218 сл	—	—	1226 сл	1225 сл	1220 ср	—
1268 о. сл	1270 сл	—	—	1264 сл	1266 сл	—	—	—
—	—	—	—	1306 пл	1303 пл	—	—	—
1316 ср	1329 ср	—	—	1330 ср	1332 ср	—	—	ρCH_2
1362 с	—	—	1326 ср. ш	—	—	—	—	$\delta\text{N}^+—\text{H}$
1402 с	1400 с	1393 с	1391 с	1403 с	1405 с	1395 с	1395 с	$\nu_s\text{COO}^-$
1432 пл	1433 пл	—	—	1432 пл	1432 пл	—	—	—
—	—	—	—	1456 пл	1450 пл	—	—	—
1618 с. ш	1627 о. с	1622 о. с	1615 с. ш	1582 с	1591 с. ш	1584 с. ш	1575 с. ш	$\nu_{as}\text{COO}^-$
—	—	—	2262 пл } 2182 сл }	—	—	—	—	$\nu\text{C—D}$
—	2697 с } 3015 с }	—	—	—	2800 пл } 2844 с } 2916 с. ш }	—	—	$\nu\text{C—H}$

Примечание. Здесь и в табл. 2: пл — плечо, о — очень, сл — слабая, ср — средняя, с — сильная, ш — широкая.

Волновые числа (см^{-1}) максимумов поглощения в ИК спектрах водных растворов ди- и тетранатриевых солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (IX — XVI)

IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	Отнесение частот
H_2O , рН 4,55	D_2O , рД 4,55	D_2O , рД 5,0	H_2O , рН 4,6	H_2O , рН 13	D_2O , рД 13	D_2O , рД 13	H_2O , рН 13	
—	1083 сл } 1119 ср }	1149 ср } 1165 ср }	—	—	—	—	—	$\delta\text{N}^+—\text{D}$
1093 о. сл } 1209 сл }	—	1070 о. сл	1068 пл	1124 сл	1127 ср	1159 ср	1159 ср	$\nu\text{C}—\text{N}$
—	—	—	1257 сл	1264 сл	1265 сл	—	1263 пл	
—	1277 сл	—	—	1288 сл	1289 сл	—	—	
—	—	1305 пл	—	—	—	1305 сл	1306 сл	
1325 ср	1327 ср.ш	—	—	1330 ср	1330 ср	—	—	ρCH_2
1359 с	—	—	1345 пл	—	—	—	—	$\delta\text{N}^+—\text{H}$
1404 с	1403 с	1394 с	1395 с	1407 с	1409 с	1398 с	1397 с	$\nu_s\text{COO}^-$
1435 пл	1438 ср	—	—	1440 пл	1440 пл	—	—	
—	—	1453 ср	1454 ср	—	—	1460 пл	—	
1625 с. ш	1628 о. с	1623 о. с	1618 с. ш	1583 с. ш	1587 о. с	1583 о. с	1576 с. ш	$\nu_{as}\text{COO}^-$
—	—	—	2180 пл } 2275 сл }	—	—	—	2090 ср } 2206 ср }	$\nu\text{C}—\text{D}$
—	2975 сл } 3020 ср }	—	—	—	2843 с } 2890 пл }	—	—	$\nu\text{C}—\text{H}$
—	—	—	—	—	2964 ср }	—	—	

терированного по связи $\text{N}^+—\text{H}$ к 1097 см^{-1} , обусловлено деформационными колебаниями $\delta\text{N}^+—\text{H}$. В спектре IX к $\delta\text{N}^+—\text{H}$ относится полоса с максимумом 1359 см^{-1} . Замена связей $\text{N}^+—\text{H}$ на $\text{N}^+—\text{D}$ приводит к исчезновению полосы 1359 см^{-1} и появлению дублета 1083 и 1119 см^{-1} , относящегося к $\delta\text{N}^+—\text{D}$.

В спектрах I и IV, содержащих связи $\text{N}^+—\text{H}$ и отличающихся наличием групп CH_2 (I) и CD_2 (IV), полосы $\delta\text{N}^+—\text{H}$ заметно различаются по положению максимумов поглощения и интенсивности. Замена групп CH_2 на CD_2 приводит к длинноволновому сдвигу $\delta\text{N}^+—\text{H}$ на 36 см^{-1} и значительному уменьшению интенсивности. В то же время полоса $\delta\text{N}^+—\text{D}$ в спектре III по сравнению с аналогичной полосой в спектре II смещается в коротковолновую область.

Эти данные позволяют сделать вывод о существенном взаимодействии колебаний $\delta\text{N}^+—\text{H}$ с ρCH_2 (ρCD_2) в спектрах I и IV и $\delta\text{N}^+—\text{D}$ с ρCH_2 (ρCD_2) в спектрах II и III.

Отношения $\frac{\delta\text{N}^+—\text{H}(\text{I})}{\delta\text{N}^+—\text{D}(\text{II})}$ и $\frac{\delta\text{N}^+—\text{H}(\text{IV})}{\delta\text{N}^+—\text{D}(\text{III})}$

равны соответственно 1,24 и 1,12, что указывает на значительно большую степень взаимодействия $\delta\text{N}^+—\text{H}$ с ρCD_2 , чем $\delta\text{N}^+—\text{H}$ с ρCH_2 . Аналогичные выводы следуют из сравнения спектров солей ЭДТА с CH_2 (IX, X) и CD_2 группами (XI, XII). Необходимо отметить, что в спектрах солей ЭДТА в отличие от спектров солей НТА полосы $\delta\text{N}^+—\text{D}$ наблюдались в виде дублета. Большая величина отношения

$\frac{\delta\text{N}^+—\text{H}(\text{IX})}{\delta\text{N}^+—\text{D}(\text{X})} = 1,23$ по сравнению с

$\frac{\delta\text{N}^+—\text{H}(\text{XII})}{\delta\text{N}^+—\text{D}(\text{XI})} = 1,16$ свидетельствует о

более значительном взаимодействии $\delta\text{N}^+—\text{H}$ с ρCD_2 , чем $\delta\text{N}^+—\text{H}$ с ρCH_2 , как и в случае

соответствующих солей НТА (величина $\delta\text{N}^+—\text{D}$ дублетов взята как средняя арифметическая).

Замена групп CH_2 на CD_2 в солях ЭДТА приводит к уменьшению интенсивности полосы $\delta\text{N}^+—\text{H}$, длинноволновому сдвигу ее в спектрах IX и XII и смещению в коротковолновую область, а также к увеличению интенсивности полос $\delta\text{N}^+—\text{D}$ в спектрах X и XI, т. е. поведению полос $\delta\text{N}^+—\text{H}$ и $\delta\text{N}^+—\text{D}$ аналогично таковому у солей НТА.

Важно подчеркнуть, что полосы $\delta\text{N}^+—\text{H}$ характерны только для фрагментов $\text{H}—\text{N}^+—\text{CH}_2\text{COO}^-$ аминокислот, так как в спектрах аминокислотных кислот с фрагментами $\text{H}—\text{N}^+—\text{CH}_2\text{PO}_3^{2-}$ полос $\delta\text{N}^+—\text{H}$ в области $1200—1500 \text{ см}^{-1}$ не наблюдается [10].

Представляет интерес сравнить полосы $\nu_s\text{COO}$ и $\nu_{as}\text{COO}$ в спектрах одних и тех же соединений в растворах H_2O и D_2O . До последнего времени полосы $\nu_s\text{COO}$ и $\nu_{as}\text{COO}$ аминокислот регистрировались только для растворов в тяжелой воде, поскольку предполагалось, что замена H_2O на D_2O не приводит к существенному изменению значений $\nu_s\text{COO}$ и $\nu_{as}\text{COO}$ [1]. Как видно из табл. 1 и 2 и рисунка, замена обычной воды на тяжелую для одних и тех же соединений НТА и ЭДТА практически не влияет на $\nu_s\text{COO}$ и приводит к значительному сужению и сдвигу $\nu_{as}\text{COO}$ в коротковолновую область (на $3—9 \text{ см}^{-1}$). Значения $\nu_{as}\text{COO}$ в спектрах солей аминокислот и их комплексов с металлами часто используются для различных корреляций с прочностью связей $\text{COO}—\text{Me}$. Полученные в настоящей работе результаты указывают на необходимость соблюдения определенной осторожности при нахождении корреляций с использованием значений $\nu_{as}\text{COO}$ только из спектров растворов в тяжелой воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А. И., Митрофанова Н. Д., Мартыненко Л. И. Исследование некоторых нитрилтриацетатов методом ИК спектроскопии. Журн. неорг. химии, 1965, т. 10, с. 1408—1412.— 2. Григорьев А. И., Пруткова Н. М., Митрофанова Н. Д., Мартыненко Л. И., Спицин В. И. Исследование средних иминодиацетатов некоторых металлов методом ИК спектроскопии.— Докл. Акад. наук СССР, 1965, т. 161, с. 839—842.— 3. Жаданов Б. В., Карякин А. В. Инфракрасные спектры водных растворов некоторых аминокислот.— Биофизика, 1967, т. 12, № 6, с. 1084.— 4. Жаданов Б. В., Дятлова Н. М. Исследование кислотной диссоциации этилендиамин-N,N,N',N'-тетраметилфосфоновой и этилендиамин-N,N'-диуксусной-N,N' - диметилфосфоновой кислот в водных растворах методом ИК спектроскопии.— Журн. физ. химии, 1969, т. 43, № 3, с. 744—747.— 5. Казидина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. М., «Высшая школа», 1971.— 6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966.— 7. Nakamoto K., Marimoto Y., Martell A.— J. Amer. Soc., 1962, vol. 84, p. 2081—2084.— 8. Nakamoto K., Marimoto Y., Martell A.— J. Amer. Soc., 1963, vol. 85, p. 309—312.— 9. Novak A., Cotrait M., Jcussot-Dubien J., Lascombe J.— Inorgan. Chem., 1963, vol. 4, p. 767—769.— 10. Sudzuki S., Schimonouchi T., Tsuboi M.— Spectrochim. Acta, 1963, vol. 19, p. 1195—1203.

Статья поступила 18 декабря 1978 г.

SUMMARY

IR-spectra of aqueous solutions of disodium and trisodium salts of nitrilo-triacetic (NTA) and disodium and tetrasodium salts of ethylene-diamino-tetraacetic (EDTA) acids as well as their C-H deuterated analogs have been investigated over the range of 1000—3200 cm^{-1} . Considerable effect of the deuteriation of CH_2 groups on $\delta\text{N}^+\text{-H}$ bands in the protonated salts of NTA and EDTA spectra has been revealed.

$\nu_{\text{as}}\text{COO}$ bands in the spectra of the same salts remain practically unchanged during the transition from the solutions in D_2O to the solutions in H_2O , and $\nu_{\text{as}}\text{COO}$ bands considerably widen and shift by 3—9 cm^{-1} into the longwavelength region.