

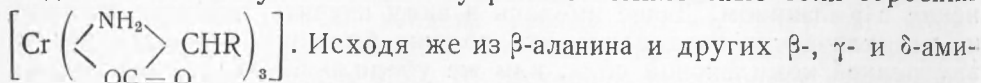
Л. М. ВОЛШТЕЙН и Г. Г. МОТЯГИНА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА С β -АМИНОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 24 VI 1954)

До настоящего времени не было известно соединений хрома с β -аминокислотами и, в частности, с β -аланином $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Взаимодействие солей хрома с аминокислотами впервые исследовалось Л. А. Чугаевым и Е. Сербиным ⁽¹⁾ в 1910 г. Авторы кипятили растворы хлоропентаммин-хромхлорида $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ или же хлорного хрома (в присутствии аммиака) с избытком различных аминокислот. Исходя из α -аминокислот (гликоколь, α -аланин и аспарагин), авторы выделили весьма устойчивые внутренние комплексные соли строения

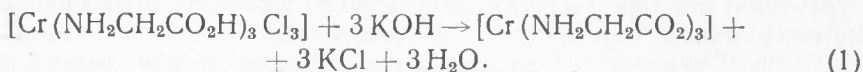


Исходя же из β -аланина и других β -, γ - и δ -аминокислот, авторы, как они пишут, «констатировали невозможность получения устойчивых солей хрома». Установленные факты Чугаев связывал с высказанным им еще раньше ⁽²⁾ правилом о наибольшей устойчивости пятичленных циклов в комплексных соединениях. В выделенных соединениях с α -аминокислотами имеются как раз пятичленные циклы, между тем как β -, γ -, δ -аминокислоты должны были бы образовать, соответственно, шести- семи- и восьмичленные циклы. Следует подчеркнуть, что Чугаев не исключал принципиальной возможности получения внутренних комплексных солей с β -аминокислотами, хотя полагал, что тенденция к их образованию у β -аминокислот должна быть значительно менее выражена, чем у α -аминокислот.

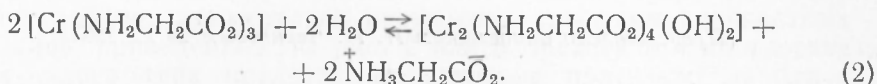
Взаимодействие солей хрома с аминокислотами изучалось в дальнейшем немногими авторами, не добавившими чего-либо существенного к данным Чугаева. Отметим, что в работе Чугаева и, позднее, в работе Лея ⁽³⁾ было показано, что хром образует с гликоколем не только внутреннюю комплексную соль — триглицинохром $[\text{Cr}(\text{Na}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_3]$, но и очень плохо растворимую в воде фиолетовую соль, состав которой отвечает эмпирической формуле $\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{OH}$. Последнее соединение оказалось, как и предполагал Чугаев, двуядерной внутренней комплексной солью — тетраглицинодиолдихром $[(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]$. Аналогичное двуядерное ⁽⁴⁾ производное α -аланина было получено Леем ⁽³⁾.

Одному из нас, исходя из полученных Чугаевым внутренних комплексных солей хрома с гликоколем и аланином и действуя на них кислотами, удалось получить многочисленные нециклические соединения хрома с указанными аминокислотами. Некоторые из них, кроме того, были получены непосредственным присоединением соответствующей аминокислоты к хлорному хрому. Соединения такого рода содержат координированные молекулы гликоколя или аланина и представляют собой довольно сильные кислоты. Было показано, что при

действии щелочей на эти соединения происходит отрыв протонов от координированных молекул аминокислот, а возникающие при этом радикалы $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ или $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2^-$ замыкают цикл с образованием внутренних комплексных солей. Так например, действие щелочей на нециклический трихлоротриглицинхром частично приводит к триглицинохрому



Частично при этом получается свободный гликоколь и двуядерная комплексная соль (см. выше), являющаяся продуктом взаимодействия триглицинохрома с водой:



Аналогично протекает действие щелочей на нециклический трихлоротриальфааланинхром $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H})_3\text{Cl}_3]$.

Имея в руках новый путь получения внутренних комплексных солей хрома с аминокислотами — через первоначально выделенные нециклические соединения, мы поставили перед собой задачу попытаться получить внутрикомплексное соединение хрома с β -аланином. Для этого прежде всего нужно было синтезировать нециклическое соединение с β -аланином. Далее имелось в виду изучить действие щелочи на нециклическое соединение, что должно было или привести нас к внутренней комплексной соли, или же убедило бы нас в невозможности замыкания β -аланиновых циклов. Как увидим ниже, нам удалось получить одно из теоретически возможных нециклических соединений хрома с β -аланином и из него, в свою очередь, получить двуядерную комплексную соль, аналогичную упомянутому выше производным гликоколя и α -аланина.

Экспериментальная часть

Первый же опыт показал, что нагревание растворов хлорного хрома с избытком β -аланина приводит к связыванию хрома в комплексы, не дающие при добавлении аммиака осадка гидроокиси хрома. Для выделения образующихся комплексов мы использовали методику, разработанную одним из нас ⁽⁵⁾ для выделения продуктов присоединения гликоколя к хлорному хрому. Мы поставили задачу попытаться получить продукт присоединения, отвечающий соотношению 3 моля βH^* на 1 г-атом Cr. Мы отмеривали определенные объемы 0,035 М раствора хлорного хрома, добавляли к ним навески βH , отвечавшие соотношению 3 моля βH на 1 г-атом Cr, и кипятили растворы минут 15—20. При кипячении растворы становились яркозелеными. Затем растворы упаривались на водяной бане досуха, что приводило к стекловидной массе зеленого цвета. Картина наблюдаемых явлений оказалась полностью подобной той, которая наблюдалась ⁽⁵⁾ при взаимодействии хлорного хрома с гликоколем или α -аланином. Получается продукт реакции, практически безгранично растворимый в воде; при значительном концентрировании раствора вязкость его становится громадной, а после упаривания досуха получается некристаллическая, стекловидная твердая фаза. Для выделения индивидуального продукта реакции мы растворяли стекловидную массу в

* Свободный β -аланин, а также молекулы β -аланина, координированные в комплексе, обозначаются βH .

очень малом объеме воды и добавляли избыток ацетона. Выделялось вязкое темнозеленое «масло», над которым находился слегка окрашенный в зеленоватый цвет ацетоно-водный слой. Последний сливался и «масло» несколько раз промывалось ацетоном. Затем «масло» продолжительно сушилось при температуре не выше 105° , в результате чего получалось твердое стекловидное вещество, очень гигроскопичное. Оно растиралось в агатовой ступке и порошок зеленого цвета рассыпался по бюксам, в которых высушивался до постоянного веса при температуре $105-110^{\circ}$. Анализы препаратов, выделенных из разных опытов, показали хорошую воспроизводимость состава. Найденный состав находится в удовлетворительном соответствии с вычисленным для продукта присоединения 3 молекул β -аланина к молекуле хлорного хрома.

Найдено %: Cr 12, 42; 12,50; 12,51; N 9,72; 9,73; Cl 24,70
[Cr(β H) $_3$ Cl $_3$]. Вычислено %: Cr 12,22; N 9, 87; Cl 24,99.

Полученное соединение — трихлоротрибэтааланинхром обладает всеми свойствами, характерными для аналогичных по составу соединений с гликоколем и α -аланином: зеленый цвет, безграничная растворимость в воде, гигроскопичность, нерастворимость в спирте и ацетоне. В разбавленном водном растворе [Cr(β H) $_3$ Cl $_3$], как и аналогичные гликоколевое и α -аланиновое соединения, практически полностью переходит в аквосоединение [Cr(β H) $_3$ (H $_2$ O) $_3$]Cl $_3$, представляющее собой 4-ионный электролит. Молекулярная электропроводность 0,001 M раствора при 25° найдена равной $380 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$; pH этого раствора найдено 3,85. Заметим, что кислотность раствора заметно меньше, чем кислотность 0,001 M растворов аналогичных гликоколевого и α -аланинового комплексов (где pH 3,11 и 3,25), что, повидимому, частично связано с большим расстоянием от центрального атома до карбоксильной группы координированного β -аланина.

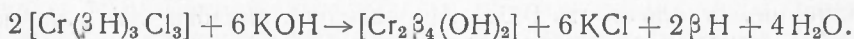
Переходим к рассмотрению действия щелочи на [Cr(β H) $_3$ Cl $_3$]. К навеске кислоты, помещенной в фарфоровую чашку, мы добавляли такой объем титрованного ($\sim 0,8$ M) раствора КОН, который отвечал соотношению 1 моль КОН на 1 моль [Cr(β H) $_3$ Cl $_3$]. Полученный раствор испаряли досуха на водяной бане. Затем добавляли второй моль КОН, вновь испаряли досуха и добавляли последний (третий) моль КОН. Зеленый цвет раствора исходной кислоты менялся постепенно по мере добавления КОН и нагревания. После добавления третьего моля КОН раствор становился яркокрасным. Испарение раствора на водяной бане приводило к смеси кристаллов хлористого калия со стекловидным продуктом красного цвета, полностью растворившимся при добавлении самого малого объема воды. В этой стадии опыта в полученной смеси не содержалось каких-либо малорастворимых компонентов. Далее смесь подвергали длительному нагреванию в сушильном шкафу при $110-115^{\circ}$. К высушенному продукту добавляли небольшое количество воды, необходимое для растворения KCl. При этом мы уже наблюдали наличие небольшого количества осадка фиолетового цвета. Раствор оставлялся на 1—2 суток, и за это время количество фиолетового осадка заметно возрастало. Осадок отсасывался, многократно промывался водой и высушивался при температуре $110-115^{\circ}$.

Качественные пробы показали, что вещество не содержит хлора. Оно оказалось очень плохо растворимым в воде при комнатной температуре. При нагревании растворимость заметно увеличивается; раствор окрашен в розово-фиолетовый цвет. Электропроводность и pH раствора почти не отличались от соответствующих величин для исходной воды. Разбавленная HCl на холоду не действует на вещество даже при продолжительном соприкосновении. Не действуют на ве-

щество и разбавленные растворы едких щелочей. Под микроскопом — однородное вещество, мелкие кристаллы пластинчатой формы. Свойства полученного соединения говорят в пользу его принадлежности к внутренним комплексным солям. Мы могли ожидать, что оно представляет собой либо трибетааланинохром $[\text{Cr}\beta_3]^*$, либо является двуядерной внутренней комплексной солью $[\text{Cr}_2\beta_4(\text{OH})_2]$ (тетрабетааланинодиолдихром).

Найдено %: Cr 21,36; 21,32; 21,35; N 11,67; 11,69
 $[\text{Cr}_2\beta_4(\text{OH})_2]$. Вычислено %: Cr 21,21; N 11,42
 $[\text{Cr}\beta_3]$. Вычислено %: Cr 16,45; N 13,29

Мы видим, что данные анализов соответствуют составу, вычисленному для двуядерной соли. Состав соединения не меняется при перекристаллизации из раствора, полученного кипячением с избытком воды; найдено 21,27 % Cr, теория 21,21 % Cr. Принадлежность соединения к внутрикомплексным неэлектролитам подтверждается измерением молекулярной электропроводности, найденной равной $3,8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$ в $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ растворе при 25° . Фиолетовый цвет β -аланинового соединения и его свойства близки к свойствам двуядерных внутренних комплексных солей с гликоколем и α -аланином. Аналогично протекает взаимодействие всех трех соединений с кислотами. Кипячение с HCl полностью переводит $[\text{Cr}_2\beta_4(\text{OH})_2]$ в раствор, испарение которого приводит к прекрасно растворимым в воде продуктам, аналогичным продуктам расщепления гликоколевой и α -аланиновой двуядерных солей⁽¹⁾. Образование двуядерной соли в наших опытах отвечает суммарному уравнению:



Выход первоначально был незначительным, но затем мы стали вводить в систему несколько больше β -аланина (4 моля βH на 1 атом Cr) и получали двуядерную соль с выходом около 35 %. Выше отмечалось, что в аналогичных системах с гликоколем или с α -аланином, наряду с двуядерными солями, получают триглицинохром или триальфааланинохром. Возможно, что в рассматриваемом нами процессе первичным продуктом является трибетааланинохром $[\text{Cr}\beta_3]$, образующийся из $[\text{Cr}(\beta\text{H})_3\text{Cl}_3]$ по реакции, аналогичной той, которая написана выше (см. уравнение (1)). Возможно, что затем $[\text{Cr}\beta_3]$ нацело превращается в $[\text{Cr}_2\beta_4(\text{OH})_2]$ (см. аналогичное уравнение (2)). Легкость этого превращения может быть обусловлена тем, что шестичленные β -аланиновые циклы, как предполагал Л. А. Чугаев, менее устойчивы, чем пятичленные гликоколевые и α -аланиновые циклы. Тем не менее возможно, что гипотетический $[\text{Cr}\beta_3]$ может существовать и в дальнейшем будет получен.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило
20 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Чугаев, Е. Сербин, С. Р., 151, 1361 (1910). ² Л. А. Чугаев, Исследования над комплексными соединениями, М., 1906. ³ Н. Ley, K. Fieken, Ber., 45, 377 (1912). ⁴ Л. М. Волштейн, ДАН, 48, № 2 (1945); 54, № 4 (1946). ⁵ Л. М. Волштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 248 (1952); Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, в. 27, 30 (1952).

