

УДК 541. 128. 24

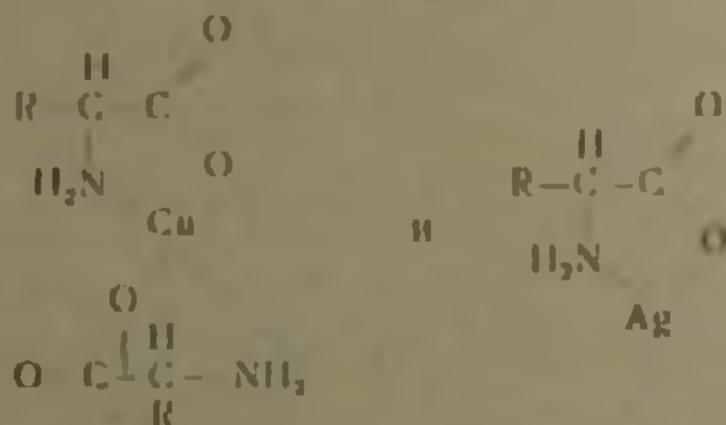
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Чшмаритян, член-корреспондент  
 АН Армянской ССР, О. А. Чалтыкян

О влиянии строения аминокислот на кинетику и механизм их каталитического окисления персульфатом калия в водных растворах.

(Представлено 24/1 1971)

В работе (1) было показано, что аминокислотная кислота в водных растворах персульфатом не окисляется. Аннион аминокетат окисляется очень медленно. Ионы  $Ag^+$  и  $Cu^{2+}$  оказывают малое влияние на скорость окисления аминокислотной кислоты. Однако в присутствии ионов  $Ag^+$  и  $Cu^{2+}$  реакция  $S_2O_8^{2-} - NH_2CH_2COO^-$  протекает с большой скоростью. На основании этих данных было высказано предположение, что при окислении персульфатом кинетически активным является комплекс хелатного типа:



где в работе (1)  $R = H$ .  
 Интересно было определить влияние положения первичной аминной группы и длины  $R$  в молекуле аминокислоты на скорость окисления соответствующего анниона персульфатом.

Все опыты поставлены при одних и тех же условиях в атмосфере гелия особой чистоты:  $[K_2S_2O_8]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ М/л}$ ,  $[\text{аминокислота}]_0 = [KOH]_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ М/л}$ ,  $[AgNO_3]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М/л}$  и  $t = 30^\circ C$ . За скоростью расхождения персульфата следили иодометрически.

В табл. 1 приведены кинетические данные расхождения персульфата в присутствии  $\alpha$  и  $\beta$ -аминионов.

Аналогичные кинетические данные получены также при окислении  $\alpha$  и  $\beta$ -аминомасляных кислот. Из этих данных следует, что только аннионы  $\alpha$ -аминокислот образуют с ионом  $Ag^+$  кинетически актив-

Кинетические данные расходования персульфата калия в присутствии α и β-аминонов

| Время в минутах                                                                            | 5   | 10  | 15  | 20  | 25  | 35  | 45  |                                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------------------------------------------------------------------------|
| Количество про-<br>реагировавшего<br>персульфата в<br>молях/литр<br>(X · 10 <sup>4</sup> ) | 1.5 | 2.6 | 3.0 | 3.5 | 4.2 | 4.5 | 5.3 | $\text{CH}_2-\overset{\text{N}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$ |
|                                                                                            | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | $\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$ |

ные комплексы. Для изучения влияния длины алифатической цепи (R) в α-аминокислотах на скорость расходования пер-

сульфата в присутствии Ag<sup>+</sup> и анионов глицина ( $\text{HC}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COO}^-$ ), α-ала-

нина ( $\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COO}^-$ ), норвалина [ $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COO}^-$ ] и норлей-

цина [ $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COO}^-$ ].

Оказалось, что в присутствии ионов Ag<sup>+</sup> и этих анионов персульфат распадается с одной и той же скоростью. Отсюда следует, что длина алифатической цепи не влияет на реакционную способность α-аминокислот.

Таким образом, реакционная способность в ряду исследованных нами аминокислот по отношению к катализированному ионами Ag<sup>+</sup> окислению персульфатом определяется положением группы NH<sub>2</sub>: кинети-

чески активным является группировка:  $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COO}^-$ .

Предварительные данные по изучению влияния кислорода и ста-

бильного иминоксильного свободного радикала показали, что реакции  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COO}^- + \text{Ag}^+$  радикально-цепные, хотя цепи короткие.

Хроматографическим анализом газообразных продуктов реакции обнаружен только углекислый газ. Это указывает на то, что анион α-аминокислот полностью декарбоксилируется.

Чтобы установить природу полученных после декарбоксилирования продуктов реакции проводилось полярографическое изучение реакционных растворов после полного расходования персульфата. Оказалось, что одним из продуктов каталитического окисления аниона α-аминокислот является соответствующий альдегид (табл. 2).

Таблица 2

| Взятая аминокис-<br>лота   | $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$ | $\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$ | $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$ |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| образовавшийся<br>альдегид | HCHO                                                                        | CH <sub>2</sub> CHO                                                            | CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHO                                           |

