

На правах рукописи

Смельцова

СМЕЛЬЦОВА ИРИНА ЛЕОНИДОВНА

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ *L*- α -АМИНОКИСЛОТ
И ИХ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

02.00.04 – физическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



005536385

31 ОКТ 2013

Нижний Новгород – 2013

Выполнена работа на кафедре химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор

Яблоков Вениамин Александрович

Официальные оппоненты: **Александров Юрий Арсентьевич**,
доктор химических наук, профессор,
Нижегородский
государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
(Национальный исследовательский
университет)
профессор кафедры «Физическая химия»

Цыганова Елена Ивановна

кандидат химических наук, доцент,
Нижегородская государственная
сельскохозяйственная академия,
доцент кафедры «Химия»

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт металлоорганической
химии им. Г.А. Разуваева Российской
академии наук» г. Нижний Новгород

Защита состоится « 22 » ноября 2013 года в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева.

Автореферат разослан « 21 » октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Т.Н. Соколова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Основным источником аминокислот для человека, служит белковая пища. В химических процессах, которые идут при высокотемпературной обработке продуктов питания, возможно образование самых разнообразных веществ. Естественно возникают вопросы, какие это вещества, нет ли среди них вредных для человеческого организма и какова должна быть длительность термообработки белковой пищи, при которой возможно образование потенциально опасных для организма соединений.

Работа посвящена исследованию кинетики твердофазных физико-химических превращений аминокислот, их комплексов с медью при температурах, близких к их температурам плавления, а также хромато-масс-спектрометрическому изучению состава продуктов распада. Кинетические данные позволяют дать ответы на вопросы о реакционной способности аминокислот в условиях твердофазного термического превращения и о безопасности температурного режима термообработки пищевых продуктов, содержащих аминокислоты.

Цель и задачи исследования. Изучить кинетику твердофазного термического превращения ряда алифатических, ароматических и гидроксилсодержащих *L*- α -аминокислот и их комплексов с медью. Оценить влияние строения аминокислот на реакционную способность и механизм термического превращения.

Для реализации указанной цели поставлены следующие задачи:

- 1) исследовать скорость термического превращения *L*- α -аминокислот $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ и их медных комплексов, определить кинетические параметры разложения индивидуальных соединений;
- 2) оценить влияние заместителя R в исследуемых аминокислотах на их реакционную способность, используя корреляционное уравнение Тафта;
- 3) определить состав продуктов термического превращения *L*- α -аминокислот и их комплексов с медью масс-спектрометрическим методом;

4) на основании совокупности полученных результатов обосновать вероятный механизм термического превращения исследованных аминокислот и их солей;

5) высказать предложения относительно безопасного температурного режима термообработки пищевых продуктов, содержащих аминокислоты и белки.

Объектом исследования является реакционная способность девяти *L*- α -аминокислот $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ алифатического ряда, где R = H – (глицин, Gly), CH_3 – (аланин, Ala), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ – (валин, Val), $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ – (лейцин, Leu), $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}$ – (изолейцин, Ile), ароматического ряда, где R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ – (фенилаланин, Phe), $\text{HOС}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ – (тирозин, Tyr), гидроксиаминокислоты, где R = HOCH_2 – (серин, Ser), $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{H}$ – (треонин, Thr) и их комплексы с медью $[\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COO}]_2\text{Cu}$.

Методы исследования. При выполнении работы использован метод измерения скорости реакции по выделению летучих продуктов реакции в закрытой системе постоянного объема. Продукты реакции идентифицировались методом масс-спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии, а также с использованием времяпролетного тандемного масс-спектрометра с ионизацией в матрице (MALDI).

Научная новизна работы

1. Впервые определены кинетические параметры твердофазного термического превращения *L*- α -аминокислот $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ и их медных комплексов, содержащих алифатические, ароматические и гидроксилсодержащие заместители R.

2. Доказано на основании использования корреляционного уравнения Тафта (значение $\rho^* = + 8,4$), что лимитирующей стадией термического превращения является гетеролитическая поликонденсация аминокислот.

3. Доказано, что в отличие от гетеролитической конденсации термическое превращение медных комплексов аминокислот осуществляется по гомолитическому механизму.

4. Доказано, что при термическом разложении глицина в интервале температур 200 – 240 °С образуются амиды (формаид, ацетаид), относящиеся к канцерогенным веществам.

Научно-практическая значимость. Предложен механизм термического превращения *L*-α-аминокислот. Обнаруженные закономерности связи строения алифатических аминокислот с константами скорости их термического превращения с помощью корреляционного уравнения Тафта могут быть использованы для оценки реакционной способности других аминокислот и их производных, а также дать достоверную информацию о механизме термического разложения аминокислот и пептидов.

Положения, выносимые на защиту

1. Определены эффективные константы скорости и энергетические параметры реакции твердофазного термического превращения *L*-α-аминокислот $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ и их медных комплексов.

2. Лимитирующей стадией процесса является гетеролитическая поликонденсация аминокислот в линейные олигопептиды и дикетопиперазины. Медные комплексы аминокислот подвергаются гомолитическому разложению с образованием радикалов.

3. Компенсационный эффект подтверждает однотипность термических превращений изученных аминокислот. Корреляционное уравнение Тафта подтверждает высокую чувствительность процесса гетеролитической поликонденсации аминокислот к индуктивному эффекту заместителя R в $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$.

4. Реакционная способность медных комплексов аминокислот возрастает в ряду соединений: $\text{CuAla}_2 < \text{CuGly}_2 < \text{CuVal}_2 < \text{CuLeu}_2 < \text{CuPhe}_2 < \text{CuSer}_2$.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих конференциях: научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, докторантов, аспирантов и студентов «Архитектура и строительство-2003» (Н.Новгород, 2004); XV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011); II Всероссийской научной конференции

«Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2012); XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Ярославль, 2013).

Личный вклад автора. Экспериментальные исследования выполнены автором диссертационной работы во время обучения в аспирантуре. Все вышеизложенные в диссертации новые результаты получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии. Постановка задач, интерпретация полученных результатов, формулировка основных выводов осуществлялась совместно с научным руководителем и другими авторами публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 105 стр, состоит из введения, трех глав, выводов. Диссертация иллюстрирована 30 рисунками, 10 таблицами и 4 схемами. Список цитируемой литературы включает 130 наименований.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п.7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов» и п.10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, выбор объектов, цели и задачи исследования.

В литературном обзоре (глава 1) приведен анализ литературных данных по данной тематике и обсуждаются физико-химические свойства аминокислот, их структурные и термодинамические характеристики, некоторые особенности твердофазных процессов, а также принципы корреляционных методов анализа для установления механизма и реакционной способности органических соединений.

Вторая глава посвящена объектам и методам исследования. В третьей главе приводятся экспериментальные данные и обсуждаются результаты исследования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Кинетика и продукты твердофазного термического превращения алифатических аминокислот

Термическое превращение глицина, сопровождающееся выделением летучих продуктов, происходит с явно выраженным индукционным периодом, который особенно четко прослеживается при температуре 212 °С (рис. 1).

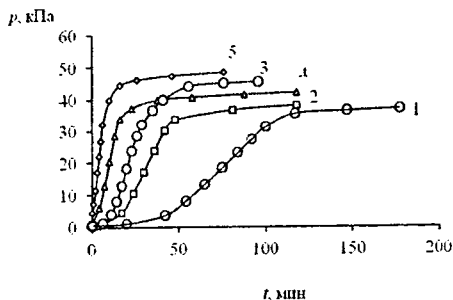
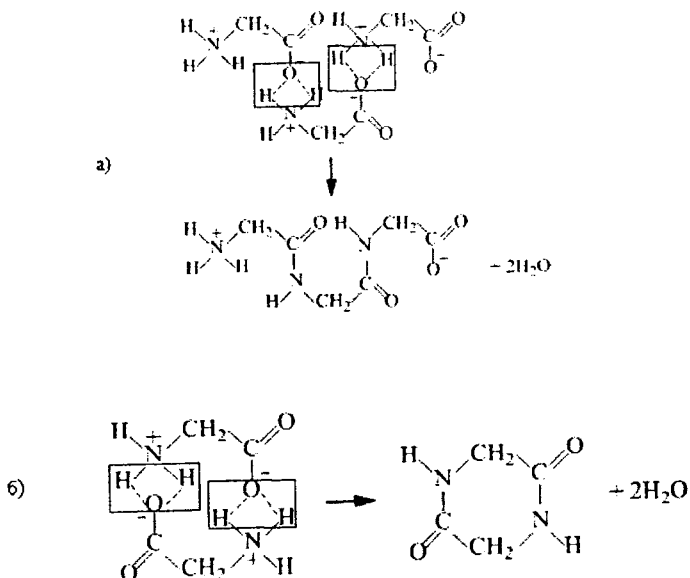


Рис. 1. Зависимость давления (p) газообразных продуктов термического превращения глицина от времени реакции (t): 1) 212; 2) 220; 3) 226; 4) 231; 5) 240 °С

Характер кривых типичен для твердофазной химической реакции. Индукционный период соответствует начальному процессу газовой выделению, сопровождающемуся медленным разрушением исходной кристаллической структуры твердой фазы. Цвиттер-ионы глицина ${}^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$ в узлах кристаллической решетки изначально находятся в положении благоприятном для поликонденсации во всем объеме вещества.

На схеме 1, *a* показано, как разрываются связи N–H и C–O в исходных аминокислотах и образуются связи H–O в молекулах воды, которые при температуре опыта (210 – 240 °С) переходят в газовую фазу. Так осуществляется гетеролитическая реакция отщепления воды в кристалле, и образуется пептидная связь –NH–C(O)– в линейном олигомере (схема 1, *a* – образование тримера). Параллельно происходит образование дикетопиперазина (ДКП или 2,5-пиперазиндиона) (схема 1, *б*). Образование продуктов конденсации (олигомеров низкой молекулярной массы и ДКП) установлено с помощью времяпролетного tandemного масс-спектрометра с ионизацией в матрице (MALDI).

Схема 1



В качестве летучих продуктов, увеличивающих давление в ходе термического превращения глицина в замкнутой системе постоянного объема, обнаружены H_2O , CO_2 , метиламин, формамид, ацетамид, пропионамид, N-метилацетамид и уксусная кислота. Образование CO_2 в продуктах термического превращения глицина связано, вероятно, с декарбоксилированием концевых групп в олигомерах и с реакциями образования N-замещенных амидов. Вода участвует во вторичных реакциях образования таких веществ, как формамид, ацетамид, N-замещенный амид и уксусная кислота.

Термическое превращение аланина в отличие от глицина сопровождается выделением летучих продуктов без явно выраженного индукционного периода (рис.2).

Наличие метильной группы в аланине $^+\text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ приводит к повышению термической стабильности этого соединения по сравнению с глицином.

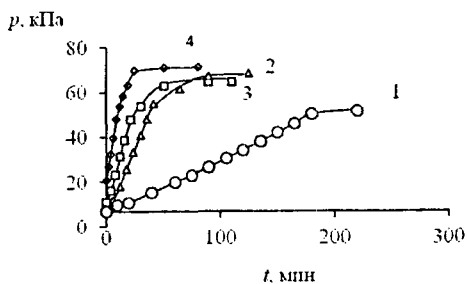
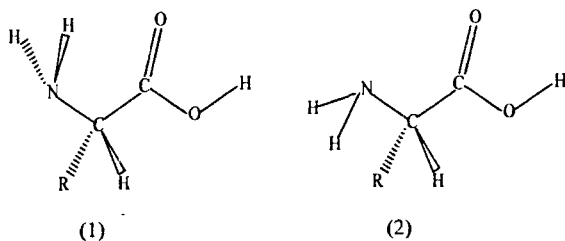


Рис. 2. Зависимость давления (p) газообразных продуктов термического превращения аланина от времени реакции (t): 1) 241; 2) 264; 3) 277; 4) 309 °С

Валин, лейцин и изолейцин подвергаются термическому превращению в кристаллическом состоянии в одном температурном интервале (270 – 300 °С). Характер кривых термического превращения у них практически не отличается. Как следует из работ Кондратьева и др. (2005) глобальному минимуму энергии аминокислот, имеющих боковой разветвленный радикал, соответствует *цис*-конформация 2, в то время как в аланине и глицине минимуму энергии отвечает структура *цис*-конформации 1:



Отсюда следуют некоторые отличия в составе продуктов. С увеличением объема заместителя R в цвиттер-ионе $^+H_3NCH(R)COO^-$ увеличивается вероятность образования производных дикетопиперазина. Анализ продуктов распада аминокислот проводили на хромато-масс-спектрометре Trace GCUltra/DSQII. Идентификация компонентов смеси осуществлялась путем сравнения их масс-спектров с масс-спектрами электронной библиотеки NIST 2005.

При термическом превращении валина в конденсированной фазе обнаружен 3,6-бис(1-метилэтил)-2,5-пиперазиндион. В продуктах термического превращения лейцина и изолейцина найдены 3,6-бис(2-метилпропил)-2,5-пиперазиндион и 3,6-бис(1-метилпропил)-2,5-пиперазиндион соответственно. Состав газообразных

Кинетические параметры термического превращения алифатических
аминокислот

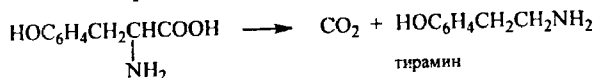
Аминокислота ${}^+\text{H}_3\text{NCH(R)COO}^-$	$T^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\ln k_0$
Глицин $\text{R} = \text{H}-$	212	31,6	157	30,8
	220	63,3		
	226	84,3		
	231	139,7		
	240	260,1		
Аланин $\text{R} = \text{H}_3\text{C}-$	241	11,4	101	14,7
	264	43,1		
	277	87,1		
	309	150,6		
Валин $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	270	9,0	190	32,8
	277	15,9		
	295	44,0		
	301	81,4		
Лейцин $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	269	7,9	184	31,3
	285	22,9		
	293	41,3		
	301	80,4		
Изолейцин $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)-$	269	3,5	195	33,1
	285	11,8		
	291	28,3		
	301	39,6		

2. Кинетика и продукты термического превращения ароматических аминокислот

Термическое превращение фенилаланина ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$) и тирозина ($\text{R} = \text{НОС}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$) изучено в интервале температур 245 – 290 °С.

Газообразные продукты превращения указанных аминокислот: CO_2 , NH_3 и пары воды. Основные продукты конденсированной фазы: фенилэтиламин-*N*-изопропен, тетраметилпиперидон, бензол, толуол (при разложении фенилаланина); фенол, 2-аминоэтилфенол (тирамин), также 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидон (при разложении тирозина). Не исключено, что электронные эффекты ароматической группы R в тирозине приводят к реализации, наряду с процессом поликон-

денсации, сопровождающимся выделением воды, другого процесса – декарбоксилирования аминокислоты по реакции:



Кинетические параметры твердофазного термического превращения фенилаланина и тирозина (табл. 2) согласуются с аналогичными параметрами, установленными для алифатических аминокислот, и свидетельствуют об одноступенчатых превращениях аминокислот в лимитирующей стадии процесса.

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры термического превращения ароматических аминокислот

Аминокислота $^+\text{H}_3\text{NCH(R)COO}^-$	$T^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\ln k_0$
Фенилаланин $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	245	32,2	204	39,3
	254	72,0		
	264	120,0		
	275	493,0		
Тирозин $\text{R} = \text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$	268	9,8	217	38,9
	276	17,8		
	283	32,1		
	290	64,2		

3. Кинетика и продукты термического превращения гидроксилсодержащих аминокислот

Серин ($\text{R} = \text{HOCH}_2$) начинает подвергаться термическому превращению с заметной скоростью при относительно более низкой температуре (198°C) среди аминокислот. В газовой фазе обнаружены CO_2 и пары воды. В конденсированной фазе найдена уксусная кислота, формамид, ацетамид, *N*-метилацетамид, пропиламид и *n*-бутиламид.

Треонин [$\text{R} = \text{HO}(\text{CH}_3)\text{CH}-$] термически более стабильное соединение по сравнению с серином. Рассчитанные по уравнению первого порядка константы скорости термического превращения серина и треонина приведены в табл. 3.

Кинетические параметры термического превращения гидроксилсодержащих
аминокислот

Аминокислота ${}^+\text{H}_3\text{NCH(R)COO}^-$	$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\ln k_0$
Серин $\text{R}=\text{HOCH}_2-$	198	6,0	344	77,8
	208	21,0		
	211	71,7		
	216	137,1		
	222	327,0		
Треонин $\text{R}=\text{HO}(\text{CH}_3)\text{CH}-$	227	26,0	209	41,8
	234	32,0		
	243	91,0		
	253	285,0		

4. Использование корреляционных уравнений для оценки реакционной способности и механизма термического превращения аминокислот

Известно, что кинетический компенсационный эффект наблюдается в однотипных химических реакциях. Значения энергий активации E и предэкспоненциальных множителей $\ln k_0$ в уравнении $k = k_0 e^{-E/RT}$ для ряда однотипных химических реакций изменяются согласованно. Обнаружение этого эффекта (рис. 3) в случае исследованных аминокислот, различающихся лишь структурой заместителя R в составе цвиттер-иона ${}^+\text{H}_3\text{NCH(R)COO}^-$, указывает на однотипность механизма твердофазного термического превращения соединений.

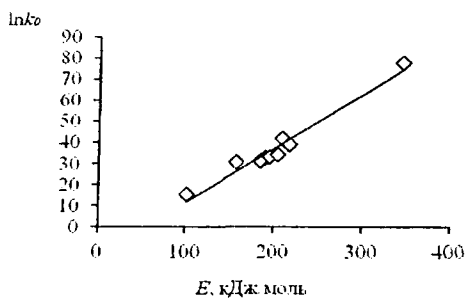


Рис. 3. Компенсационный эффект в серии однотипных твердофазных термических превращений аминокислот

На основании наблюдаемого кинетического компенсационного эффекта можно утверждать, что в лимитирующей стадии процесса термического превра-

щения аминокислот реализуются коллективные взаимодействия цвиттер-ионов в узлах кристаллической решетки. Коллективными являются элементарные акты взаимодействия положительно и отрицательно заряженных концов диполей цвиттер-ионов, сопровождающиеся выделением молекул воды и формированием звеньев олигомерной цепи.

Вследствие гетеролитического характера межмолекулярных взаимодействий поликонденсация аминокислот должна быть весьма чувствительна даже к слабым структурным изменениям молекул и электронным эффектам группы R в составе цвиттер-ионов. Чтобы убедиться в этом по кинетическим параметрам, приведенным в табл. 1 – 3, рассчитаны константы скорости реакции (k_R) при 270 °С и относительная реакционная способность ($\ln k_R/k_{Me}$) аминокислот (табл.4).

Т а б л и ц а 4

Константы скорости и относительная реакционная способность термического превращения аминокислот ${}^+H_3NCH(R)COO^-$ при 270 °С

R	σ^*	$k_R \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$	$\ln k_R/k_{Me}$
HOCH ₂ -	+0,555	563110	+9,15
H-	+0,49	2050	+3,62
HO(CH ₃)CH-	+0,455 *	1113	+3,01
C ₆ H ₅ CH ₂ -	+0,215	317	+1,76
CH ₃ -	0,0	54,8	0,0
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	-0,125	8,44	-1,87
(CH ₃) ₂ CH-	-0,19	9,0	-1,81
CH ₃ (C ₂ H ₅)CH-	-0,21	3,75	-2,68

* Значение σ^* [HO(CH₃)CH-] рассчитано по аддитивной схеме

Переменные заместители (R) в исследованных аминокислотах оказывают индуктивное влияние на реакционные центры H_3N^+ – и $-COO^-$ по системе σ -связей. При этом влияние на реакционную способность соединений структурных факторов происходит в соответствии с принципом аддитивности и независимости.

Для выяснения механизма реакции твердофазного термического превращения аминокислот использовано корреляционное уравнение Тафта:

$$\ln k_R/k_{Me} = \rho^* \sigma^*$$

где k_{Me} – константа скорости термораспада аланина, несущего метильный заместитель; k_R – константа скорости термораспада других аминокислот, имеющих электронодонорные и электроноакцепторные заместители R; величины σ^* – индукционные константы заместителей R; ρ^* – константа реакции, характеризующая чувствительность реакционного центра к индуктивному эффекту R.

Указанная зависимость выражается прямой (рис. 4.): $\ln k_R/k_{Me} = 8,4\sigma^* - 0,47$.

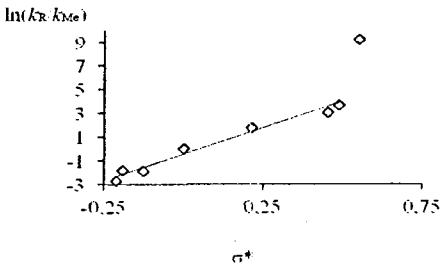
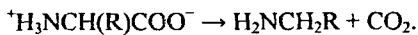


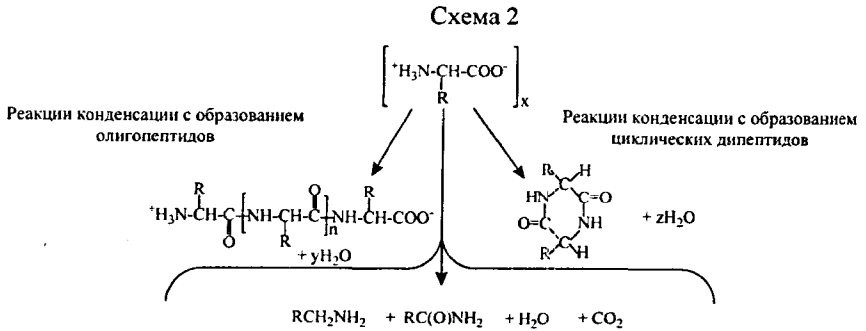
Рис. 4. Зависимость $\ln k_R/k_{Me}$ (270 °С) термического превращения аминокислот от индукционных констант заместителей R

Полученная величина $\rho^* = +8,4$ в уравнении Тафта свидетельствует в пользу полярного переходного состояния в гетеролитическом процессе превращения аминокислот. Из этого реакционного ряда выпадает серин. Вероятно, гидроксигруппа серина участвует в гетеролитических реакциях аналогично карбоксильной группе.

Для исследованного ряда аминокислот в зависимости от относительного положения цвиттер-ионов идет поликонденсация с образованием как линейных олигопептидов, так и циклических дипептидов. Незначительный вклад гомолитического разложения цвиттер-ионов связан с образованием углекислого газа и алкиламинов:



Кинетические исследования и анализ продуктов дают основание представить следующую схему твердофазного термического превращения аминокислот (схема 2).



Присутствие в продуктах аминов, ацетамидов и углекислого газа говорит об участии гомолитических реакций. Для выяснения роли гомолитических реакций мы обратились к исследованию термического разложения медных комплексов (солей) аминокислот. Известно, что термическое разложение глицината меди (Шелковников В.В., Ерошкин В.И., 1985) идет по радикальному механизму. Составление кинетических параметров термического превращения медных солей аминокислот и собственно аминокислот позволяет понять роль радикальных реакций в исследованных процессах.

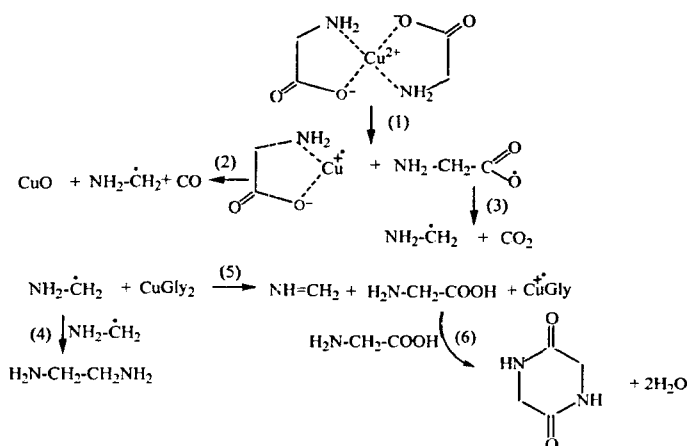
5. Кинетика и продукты твердофазного термического превращения комплексов аминокислот с медью

Определены продукты твердофазного термического превращения глицината- $Cu(Gly)_2$, аланината- $Cu(Ala)_2$ и серината меди $Cu(Ser)_2$ масс-спектрометрическим и хромато-масс-спектрометрическим методами.

Для глицината меди $CuGly_2$ получены масс-спектры продуктов термоллиза в изотермических условиях при температуре 250 °С. В качестве продуктов реакции идентифицированы: CO , CO_2 , 1,2-диаминоэтан $H_2NCH_2CH_2NH_2$, имин $HN=CH_2$, глицин H_2NCH_2COOH и дикетопиперазин. На начальном этапе разложения максимальное количество ионов в потоке летучих продуктов принадлежит CO_2 и CO ,

указывающее на радикальный путь термического превращения металлокомплекса. Такое развитие процесса согласуется с данными работы Шелковникова В.В. и Ерошкина В.И. (1985), установивших, что в металлокомплексе происходит внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс образования ион-радикала $^{\cdot+}\text{CuGly}$ и карбоксиламинного радикала $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^{\cdot}$. На основании анализа продуктов реакции представлен вероятный механизм термического разложения глицината меди (схема 3).

Схема 3



Образование радикалов $^{\cdot+}\text{CuGly}$ и $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^{\cdot}$ – первая стадия термического превращения CuGly_2 . Дальнейшее превращение образовавшихся радикалов осуществляется по двум направлениям. Разложение ион-радикала $^{\cdot+}\text{CuGly}$ сопровождается образованием черного порошка оксида меди CuO , CO и аминотимильного радикала (реакция 2). Для карбоксиламинного радикала $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^{\cdot}$ характерна типичная реакция декарбоксилирования, сопровождающаяся образованием аминотимильного радикала и CO_2 (реакция 3). Аминотимильные радикалы участвуют в реакциях рекомбинации (реакция 4) и продолжения цепи (реакция 5). Появление в масс-спектре глицина происходит в результате атаки радикала $\text{H}_2\text{N-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ на кристаллический глицинат меди, а появление дикетопиперазина связано с ге-

теролитической реакцией дегидратации глицина (реакция 6). Отсутствие в масс-спектре метиламина указывает на то, что радикал $\text{H}_2\text{N}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ не участвуют в реакции диспропорционирования.

Таким образом, вслед за лимитирующей стадией гомолитического разрыва связи (реакция 1) происходят быстрые радикальные реакции 2 – 5 и реакция конденсации глицина (6), сопровождающаяся образованием дикетопиперазина.

Для CuAla_2 и CuSer_2 получены масс-спектры продуктов термоллиза при 270 и 200°C соответственно.

Среди летучих продуктов распада идентифицированы CO , CO_2 , алкилимин $\text{R}-\text{CH}=\text{NH}$ и алкиламин RNH_2 . В масс-спектре отсутствуют соответствующие аминокислоты, а также производные дикетопиперазина и продукты рекомбинации радикалов $\text{H}_2\text{N}-\dot{\text{C}}\text{HR}$. В то же время аминоалкильные радикалы участвуют в реакции диспропорционирования.

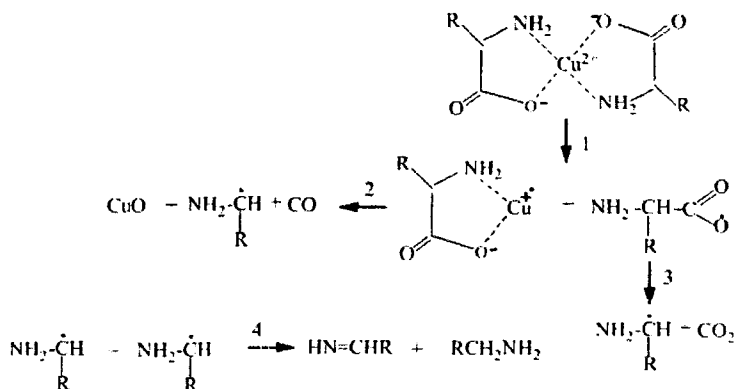
Хромато-масс-спектроскопическим методом при разложении CuAla_2 найдены в газовой фазе этилизоцианат, а при разложении CuSer_2 – пиперазин.

Если для глицина при термораспаде реализуется цепной радикальный процесс, описываемый схемой 3, то для замещенных металлокомплексов $\text{Cu}[\text{H}_2\text{NCH}(\text{R})\text{COO}]_2$ лимитирующей стадией процесса является внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция гомолитического разрыва связи металл-кислород (схема 4, реакция 1). Ион двухвалентной меди выступает в роли окислителя, а анион аминокислоты выполняет функцию восстановителя. Смещение электронной плотности в металлокомплексе сопровождается генерированием ион-радикала $^+\text{Cu}[\text{H}_2\text{NCH}(\text{R})\text{COO}]$ и радикала $\text{H}_2\text{NCH}(\text{R})\text{COO}^\cdot$, которые быстро распадаются с выделением CO_2 и CO (реакции 2 и 3).

Для соли аминокислоты, имеющей в качестве заместителя объёмный радикал R , при термическом разложении образуется более стабильный замещенный аминоалкильный радикал $\text{H}_2\text{N}(\text{R})\dot{\text{C}}\text{H}$. Он не участвует в реакции продолжения цепи (схема 3, реакция 5), а участвует в реакциях димеризации или

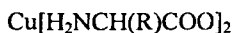
диспропорционирования. Мы наблюдали в масс-спектре продукты диспропорционирования радикала $\text{H}_2\text{N}(\text{R})\dot{\text{C}}\text{H}$.

Схема 4



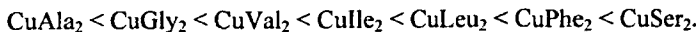
Скорость гомолитического разрыва связи в металлокомплексе находится в прямой зависимости от стабильности образующихся в результате распада свободных радикалов. Большую стабильность и, следовательно, большую скорость разложения обеспечивают объемные алкильные группы, входящие в состав заместителя R. Кинетические параметры термического превращения медных комплексов аминокислот, представленные в табл. 5, подтверждают это. При разложении комплексов отсутствует индукционный период, как это было в случае соответствующих аминокислот. Подобно гомогенной химической реакции процесс газовой выделения из медных комплексов описывается уравнением реакции первого порядка. Высокая реакционная способность CuSe_2 объяснима присутствием в боковой цепи электроноакцепторных NO_2CH_2 - групп, способных участвовать в образовании дополнительных водородных связей с соседними молекулами соли, что, вероятно, их дестабилизирует.

Кинетические параметры термического разложения комплексов



R	T, °C	$k_R \cdot 10^5$, сек-1	$k_{230} \cdot 10^5$, сек-1	E, кДж/моль	$\ln k_0$
H-	230	12,0	13,9	307	64,7
	236	45,0			
	241	56,8			
	246	131			
CH ₃ -	244	20,2	5,6	170	30,9
	250	25,5			
	262	61,4			
	268	124			
(CH ₃) ₂ CH-	225	13,2	17,4	159	29,4
	231	16,3			
	238	30,8			
	245	55,2			
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	218	18,7	51,0	148	27,8
	224	36,8			
	231	64,9			
	239	83,1			
CH ₃ (C ₂ H ₅)CH-	222	9,2	18,9	174	32,9
	228	16,0			
	234	33,1			
	244	49,4			
C ₆ H ₅ CH ₂ -	207	6,5	219	311	68,4
	212	30,6			
	228	179			
	238	690			
HOCH ₂ -	159	8,8	702	112	21,7
	167	15,5			
	182	30,2			
	192	93,6			

Сопоставление численных значений k при 230⁰C показывают, что реакционная способность металлокомплексов возрастает в ряду соединений:



В заключение отметим, что использование уравнения реакции первого порядка для описания твердофазного процесса является формальным приемом для количественной оценки реакционной способности металлокомплексов. Тот факт,

что совокупность параллельно и последовательно протекающих элементарных реакций подчиняется простому кинетическому уравнению реакции первого порядка, позволяет предположить, что скорость физико-химических превращений определяется для глицината меди реакциями 1 и 5 (схема 3), а для остальных металлокомплексов только реакцией 1 (схема 4).

На основании исследования кинетических закономерностей и продуктов термического превращения кристаллических солей аминокислот установлено, что они разлагаются в интервале температур 160 – 270 °С примерно на 30 – 50° ниже, чем соответствующие им аминокислоты (исключение составляет глицин, который разлагается при более низкой температуре, чем его соль).

В интервале температур 200 – 230 °С происходит разложение солей аминокислот в основном до безопасных продуктов. Нужно отметить, что в некоторых пробах даже при 200 – 230 °С присутствуют в незначительных количествах этилизоцианат (1,2%) и ацетонитрил (около 0,1%), которые относятся к разряду особо вредных продуктов. Более высокие температуры могут привести к нежелательному процессу выделения чистого металла при термораспаде и других вредных веществ.

Таким образом, кинетические данные и анализ продуктов твердофазного термического превращения *L*-α-аминокислот показывает, что лимитирующей стадией процесса является гетеролитическая реакция поликонденсации, сопровождающаяся образованием линейных олигомеров и дикетопиперазинов. При разложении медных солей аминокислот получен другой набор продуктов реакции, свидетельствующий в пользу радикального механизма превращения этих соединений.

ВЫВОДЫ

1. Определены эффективные константы скорости реакции первого порядка твердофазного термического превращения *L*-α-аминокислот $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ при 200 – 300 °С и их медных комплексов в диапазоне температур 160 – 270 °С.

2. Доказано, что лимитирующей стадией процесса является гетеролитическая поликонденсация аминокислот в линейные олигопептиды и дикетопептиразины. Медные комплексы аминокислот подвергаются гомолитическому разложению с образованием радикалов, участвующих в реакциях декарбок্সилирования, рекомбинации и диспропорционирования.

3. Подтверждена однотипность термических превращений изученных аминокислот. Корреляционное уравнение Тафта показывает высокую чувствительность процесса гетеролитической поликонденсации аминокислот к индукционному эффекту заместителя R ($\rho^* = + 8,4$). Скорость термического превращения *L*- α -аминокислот $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ снижается по мере увеличения электронодонорного эффекта заместителя R.

4. Установлено, что реакционная способность медных комплексов аминокислот возрастает в ряду соединений: $\text{CuAla}_2 < \text{CuGly}_2 < \text{CuVal}_2 < \text{CuIle}_2 < \text{CuLeu}_2 < \text{CuPhe}_2 < \text{CuSer}_2$.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Яблоков, В.А. Исследование термической стабильности глицина, аланина и серина / В.А. Яблоков, И.Л. Смельцова, И.А. Зеляев, С.В. Митрофанова // Журн. общей химии – 2009. – Т. 79. №8. – С. 1344-1346.

2. Яблоков, В.А. Термическая стабильность аминокислот / В.А. Яблоков, И.Л. Смельцова, В.И. Фаерман // Журн. общей химии – 2013. Т. 83. №3. – С.423-427.

3. Яблоков, В.А. Исследование термической стабильности глицина и его комплекса с медью / В.А. Яблоков, И.Л. Смельцова, И.А. Зеляев, С.В. Митрофанова // Приволжский науч. жур. №4. Изд. Н.Новгород: ННГАСУ, 2007 – №4. – С.115-121.

4. Смельцова, И.Л. Термическое разложение глицина и его комплексов с металлами в твердой фазе / И.Л. Смельцова // Сб. трудов аспирантов и магистров. Техн. науки.-Н.Новгород, : ННГАСУ. 2005. – С.325-329.

5. **Смельцова, И.Л.** Термическое разложение комплексов меди (II) с аминокислотами в твердой фазе / И.Л. Смельцова // Сб. трудов аспирантов и магистров. Техн. науки.- Н. Новгород, ННГАСУ. 2006 – С.325-327.

6. **Смельцова, И.Л.** Исследование термической стабильности комплексов аминокислот (глицина, аланина и серина) с медью / И.Л. Смельцова // Тезисы XV междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. – Суздаль. – 2011. – С.429.

7. **Смельцова, И.Л.** Исследование продуктов термораспада аминокислот / И.Л. Смельцова // Труды II Всероссийск. (с междунар. участием) научн. конф. «Успехи синтеза и комплексообразования». – Москва. – 2012. – С. 161.

8. **Смельцова, И.Л.** Кинетика образования олигопептидов при термораспаде аминокислот / И.Л. Смельцова, И.Д. Гришин // XI Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. – Ярославль.– 2013. – С. 104.

Подписано в печать 16.10.13г. Формат 60х90 1/16. Бумага газетная. Печать трафаретная.
Объем 1 печ.л. Тираж 100 экз. Заказ № 325

Отпечатано в полиграфическом центре ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный
архитектурно-строительный университет», 603950, Н.Новгород, Ильинская, 65.