

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER ZERSETZUNG VON KUPFERAMINKOMPLEXE

Von J. NYILASI

Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der L. Eötvös Universität,
Budapest

Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit verschiedener Kupferamin-Komplexe zwecks Aufklärung des Zusammenhanges zwischen Komplexbildung und katalytischer Desamination untersucht. Die Versuche wurden in 1 n NaOH Medium bei 100 °C unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft durchgeführt. Während des Fortschreitens der Reaktion wurde die freigewordene Menge des Ammoniak-Stickstoffes gemessen. Dies wurde weiterhin als Prozent des N-Gehaltes des in fragestehenden Amins angegeben. Über die Einzelheiten der Methodik sei auf frühere Mitteilungen hingewiesen [1].

Die Untersuchungen wurden vor allem mit verschiedenen Aminosäuren durchgeführt. Die Gemische waren bezüglich der Aminosäuren 0,04 molar und erhielten verschiedene Mengen von Kupfer. Die grösste Desaminierungsgeschwindigkeit konnte meistens bei Verhältnisse von 1 Mol Aminosäure : 0,05 g-Atomgewicht Cu beobachtet werden (Tab. I.)

Im Falle des Serins, Theonins, Tyrosins, Cysteins und Hystidins zeigte sich aber das Maximum der Zerfallsgeschwindigkeit bei grösserem Metallgehalt.

Das verschiedene Ausmass des Ammoniakabspaltens der einzelnen Aminosäure-Komplexe, - das oft von einer Induktionsperiode eingeleitet wird - steht mit der Komplexstabilität und Raumstruktur im Zusammenhang. Im allgemeinen ist es feststellbar, dass falls am asymmetrischen C-Atom der Aminosäure eine elektronenabstossende Gruppe (Alkylgruppe) anhaftet, ist die Elektronendichte am N-Atom grösser und demgemäss erfolgt die Aufspaltung der C-N-Bindung nur nach längerer Zeit und auch dann nur in kleinerem Masse. Infolgedessen ist auch die Ammoniakabspaltung nicht merkwürdig.

Im Gegenfall aber, wenn das Asymmetriezentrum mit einer elektronanziehende Gruppe (-OH, -SH, -COOH, -C₆H₅) verbunden ist, nimmt die für die C-N Bindung massgebende Elektronendichte ab, und infolge des beiderseitigen elektronabziehenden Effektes geht das Aufspalten der C-N Bindung leichter vor sich, und das Stickstoff spaltet sich als Ammoniak ab. Unter Ausschluss des Luftsauerstoffes zeigt sich eine nennenswerte Ammoniakbildung nur im Falle des Arginin-Kupferkomplexes, was die Folge der bedeutsamen hydrolytischen Spaltung dieser Aminosäure ist [2].

Neben den Aminosäuren wurden auch verschiedene andere Amine untersucht. Darunter wurde gefunden, dass Alanin, Taurin, Nitrilotriessigsäure und Triäthanolamin keine ammoniakliefernde Spaltung untergehen. Weil diese Amine ausser Triäthanolamin das Metall in komplex-gebundener Form zu halten

Tabelle I.

0,05 - Cu

	2	4	6	10	12	16 Stunden
	% N					
Glykokoll	8,8	47,5	91,4	100,0	100,2	100,2
α -Alanin	1,0	2,2	3,5	12,6	28,0	62,0
Valin	0,9	2,1	3,3	5,7	7,1	9,1
Leucin	0,6	1,3	2,1	3,2	4,3	5,6
Cystein	23,4	43,0	64,1	83,7	86,5	88,5
Methionin	3,0	12,5	25,0	42,9	50,0	62,1
Serin	9,9	28,0	50,0	99,9	99,9	99,9
Threonin	1,1	2,4	3,7	7,0	13,5	67,9
C-Phenylgly- kokoll	32,0	51,9	84,5	93,2	95,8	99,0
Phenylalanin	0,8	1,6	2,5	5,3	7,6	12,4
Tyrosin	4,0	8,9	14,7	27,2	33,6	46,5
3,5-Dia-troty- rosin	37,0	47,5	55,6	64,0	67,0	73,6
Asparagin- säure	0,7	1,5	2,6	5,2	7,7	21,3
Glutaminsäure	3,1	15,0	32,7	70,5	76,4	82,1
Oxyglutamin- säure	0,9	1,8	4,9	15,6	23,5	37,5
Prolin	1,1	5,2	13,0	27,8	35,0	49,9
Oxyprolin	3,2	9,7	15,2	24,9	28,4	35,0
Tryptophan	10,0	18,5	23,0	32,1	28,7	38,5
Histidin	6,6	10,5	12,2	15,3	16,4	18,3

	2	4	6	10	12	16 Stunden
	% N					
Lysin	4,4	9,2	15,7	31,9	39,0	52,0
Arginin	7,5	15,1	22,9	40,9	47,4	59,6
Ornithin	3,0	10,5	25,2	51,5	61,7	75,3
Citrullin	1,1	2,7	5,0	11,0	15,2	24,8

Tabelle II.

0,50 - Cu

Aethanolamin	2,6	5,2	7,0	10,6	12,0	15,5
Diaethanolamin	2,5	9,0	16,2	29,1	32,8	38,5
Triaethanolamin	-	-	-	-	-	-
Aethylendiamin	21,9	40,8	52,5	65,0	68,3	74,0
Propylendiamin	24,0	40,6	52,1	64,1	67,5	72,2
Triethylendiamin	15,4	25,2	33,7	43,5	46,2	49,2
Tetramethylendiamin	-	-	-	-	-	-
Aethylendiamin-tetraessigsäure	0,9	1,8	2,1	9,0	22,6	35,1
Monohydroxyäthyl-trihydroxypropyl-äthylendiamin	1,2	2,6	6,0	19,7	27,2	39,2
Diaminocyclohexan-tetraessigsäure	0,3	0,5	0,7	1,1	1,8	2,5
Diaethylentriamin	37,8	54,1	61,9	71,2	74,3	79,6
Triaethylentetramin	27,8	45,4	55,7	67,2	71,0	77,6

Tabelle III.

L - Alanin - 0,10 - Cu

	2	4	6	10	12	16 Stunden
	% N					
Ohne Weinstein- säure	1,0	1,9	2,6	7,3	10,7	20,5
L-Weinsteinsäure	6,1	31,9	64,5	93,2	97,0	100,1
D- " " "	3,5	12,8	33,3	82,1	91,6	99,2
Meso " " "	2,0	7,1	17,6	62,5	78,2	91,9

D - Alanin - 0,10 - Cu

L-Weinsteinsäure	3,5	11,2	31,6	79,9	90,0	97,8
D- " " "	5,4	30,1	60,6	91,6	94,5	99,1
Meso " " "	2,1	6,9	16,5	60,0	76,4	92,6

nicht imstande sind, verbleibt auch die Desamination. Die Kupferkomplexe des Aethanolamins und Diaethanolamins zerfallen in verhältnismässig kleinerem Masse (Tab. II.).

Die Angaben bezüglich der verschiedenen Polyaminen befinden sich eben falls in der Tab. II. Diese Daten beziehen sich auf solche Fälle, wo je 1 Mol Komplexbildner 0,5 g-Atomgewichte des Kupfers fallen. Bei der Homologreihe der Diaminen ist es deutlich erkennbar, dass die Desamination bei solchen Umständen den maximalen Wert erreicht, wo die Möglichkeit der Bildung eines 5 gliedrigen Chelatringes, als zur Komplexbildung gegeben ist. Tetra-, Penta- und Hexa-methyldiamin erleiden überhaupt keine Desamination. Diese Amine sind - wie bekannt - für Komplexbildung nicht geeignet.

Vergleicht man die Desaminationsgeschwindigkeit der Kupferkomplexe der Aethylendiamintetraessigsäure und die der 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure, so ist es wahrnehmbar, dass letztere fast keine Zersetzung erleidet. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich in der elektronabstossender Wirkung des Cyclohexanringes zu suchen.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Anwesenheit verschiedener fremder Komplexbildner auf die Zerfallgeschwindigkeit der Aminkomplexe weitgehend beschleunigend auswirkt.

Wie es meine bisherigen auf Alanin und Weinsteinsäure bezüglichen Beobachtungen bewiesen, ist diese katalytische Wirkung konfigurationsabhängig. Aus der Tab. III. ist es ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Desamination bei Liganden von der selben Konfiguration einen maximalen Wert erreicht.

Literatur

[1] Nyilasi, J.G.Vargha É.: Magy.Kém.Foly. 62, 339 1956. Acta Chim.Hung.
14, 113 1958.

Nyilasi, J.: Magy.Kém.Foly. 63, 192 1957 ; 64, 57 1958; 64, 160 1958;

Acta Chim.Hung. 15, 51 1958; 16, 131 1958.

[2] Warner, R.C.: J.biol. Chem. 142, 705 1942.

Gróh, Gy.J.Nyilasi: Magy.Kém.Foly. 56, 444 1950.