

А. М. КУЗИН и Л. Х. ЭЙДУС

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙТЕРИРОВАНИЯ АЦЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ

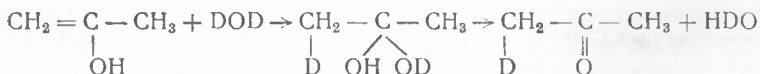
(Представлено академиком А. И. Опариным 11 IX 1954)

Активирующее действие аминокислот на реакционную способность карбонильных соединений (альдегидов, кетонов) было открыто одним из нас при изучении окисления этих веществ в кислой среде молекулярным иодом ⁽¹⁾. Было высказано предположение об энолизирующем действии аминокислот. Этим предположением хорошо объяснялись не только процессы окисления карбонильных соединений, но и реакции их иодирования присоединения ⁽²⁾ и конденсации ⁽³⁾, также ускоряемые аминокислотами. Однако во всех упомянутых работах об энолизации можно было судить лишь по результатам реакции карбонильных веществ с другими химически активными веществами. В связи с этим возможны были и другие толкования механизмов реакций.

Более прямое доказательство ускорения энолизации в присутствии аминокислот было дано в работе А. М. Кузина и И. Е. Эльпинера ⁽⁵⁾, использовавших полярографический метод исследования. Однако и в этой работе не была исключена возможность образования продуктов конденсации ⁽⁴⁾, что могло также вызвать наблюдавшийся авторами эффект.

Оставался вопрос, ускоряется ли энолизация карбонильных соединений под влиянием аминокислот в чистых водных растворах, где исключено воздействие второго реагирующего компонента. Ответить на него нам казалось возможным при помощи изотопного метода исследования, используя тяжелую воду. Мы изучили скорость вхождения дейтерия в молекулу ацетона и влияние на этот процесс аминокислоты — гликокола.

В случае образования под влиянием гликокола энольной формы ацетона последняя неизбежно будет взаимодействовать с водой, что должно привести к значительному ускорению дейтерирования ацетона в присутствии гликокола



Эксперимент осуществлялся в следующих условиях. Гликокол растворялся в тяжелой воде, после чего смешивался с ацетоном. В качестве контроля использовалась смесь ацетона с тяжелой водой, в которую добавлялся фосфатный буфер, дававший ту же величину рН 5,6, что и у смеси гликокола с ацетоном. Оба раствора выдерживались при комнатной температуре некоторое время, в течение которого и происходило дейтерирование ацетона. По истечении этого срока, продолжительность которого менялась от опыта к опыту, ацетон осаждался паранитрофенилгидразином, растворенным в 20%

укусной кислоте. Осадок промывался 5% укусной кислотой и сушился в вакуум-эксикаторе. Высушенный гидразон сжигался в токе кислорода в электрической печи, нагретой до температуры выше 700°. Кварцевая трубка, в которой производилось сжигание, была заполнена проволоочной окисью меди. Приемником воды служила ловушка, охлаждавшаяся сухой углекислотой, погруженной в метиловый спирт. Вода, образовавшаяся при сгорании гидразона, подвергалась затем многократной вакуумной перегонке с промежуточной обработкой хромовым ангидридом, едкой щелочью и марганцевоокислым калием. Очищенные образцы исследовались на содержание тяжелой воды. Концентрация тяжелой воды определялась методом падающей

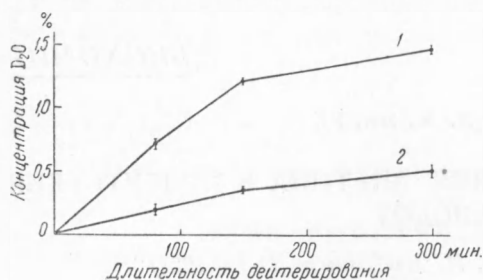


Рис. 1. 1 — опыт, 2 — контроль

капли на установке, аналогичной ранее описанной (6). Результаты измерений приведены в табл. 1 и на рис. 1.

В I опыте тяжелая вода разбавлялась обычной водой, вследствие чего для этого опыта значения концентраций тяжелой воды, нанесенные на график, вдвое превышают величины, приведенные в табл. 1.

Скорость дейтерирования ацетона в условиях нашего опыта невелика. В отсутствие гликокола за 5 час. обменивается меньше 1% от числа всех водородных атомов ацетона. Этот результат полностью согласуется с данными работы (7), авторы которой обнаружили слабую дейтерируемость ацетона в нейтральной или слабо кислой среде. В присутствии гликокола скорость дейтерирования увеличивается в несколько раз.

Полученные результаты дают еще одно доказательство энолизирующего действия аминокислот на карбонильные соединения в водных растворах.

Институт биофизики
Академии наук СССР

Поступило
6 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Кузин, Биохимия, 3, 481 (1938). ² А. М. Кузин, Н. А. Невраева, там же, 4, 142 (1939). ³ А. М. Кузин, Н. А. Невраева, там же, 6, 261 (1941). ⁴ А. М. Кузин, А. Р. Гусева, там же, 13, 27 (1948). ⁵ А. М. Кузин, И. Е. Эльпинер, там же, 12, 509 (1947). ⁶ P. R. Schloerb, B. J. Früs-Hansen et al., J. Laborat. Clin. Med., 37, 653 (1951). ⁷ R. Klar, Zs. phys. Chem., B 26, 335 (1934).