

Джусупова К.А.

МЕТИОНИН ЭФИРЛЕРИН ГАЛОГЕНОВОДОРОД ТУЗДАРЫНАН АЛУУ

Джусупова К.А.

СИНТЕЗ ЭФИРОВ МЕТИОНИНА ИЗ ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫХ СОЛЕЙ АМИНОКИСЛОТ

К.А. Djusupova

SYNTHESIS OF AMINO ACID SALTS OF HYDROHALIC METHIONINE ESTER OF AMINO ACID

УДК: 547.466.26

Метионин эфирлерин ($C_3H_7-C_5H_{11}$) иоддуу, бромдуу жана хлордуу суутек кислоталарынын катышуусу менен синтезделип алынды. Алардын физико-химиялык касиеттери аныкталды. Алынган кошулмалардын тузулушу ИК-спектр менен тастыкталды.

Негизги сөздөр: синтез, метионин, бир атомдуу спирт, эфир, гидрохлорид, гидробромид, гидроиодид кислоталар, ИК-спектр, физико-химиялык касиети.

Синтезированны эфире ($C_3H_7-C_5H_{11}$) метионина в присутствии йодистоводородной, бромистоводородной и хлористоводородной кислотой и идентифицированы химическими и физико-химическими методами анализа. Изучены их физико-химические свойства. Установлены строение полученных соединений подтверждением ИК-спектрами.

Ключевые слова: синтез, метионин, одноатомные спирты, эфир, хлористый, бромистый водородный кислоты, ИК-спектр, физико-химические константы.

Esters of methionine ($C_3H_7-C_5H_{11}$) synthesized hydrohalic salts of amino acids in the presence of aqueous solutions hydroiodic, hydrobromic and hydrochloric acid. We studied their physical and chemical properties.

Key words: synthesis, methionine, monoalcohols, ester, hydroiodic, hydrobromic and hydrochloric acid. IR-spectrum, physico-chemical constants.

В настоящее время сфера использования отдельных аминокислот, а также их производных все более расширяется. Метионин используется при заболевании печени и после хирургической травмы сердца и инфаркта миокарда, применяется в педиатрической практике для питания недоношенных детей.

Метионин – незаменимая аминокислота, служащая в организме донором метильных групп (в составе S-аденозил-метионина) при биосинтезе, в том числе, адреналина и холина, является источником серы при биосинтезе цистеина.

Метионин является основным поставщиком сульфур, предотвращающего расстройство в формировании ногтей, кожи и волос. способствует понижению уровня холестерина, участвует в выводе тяжелых металлов из организма [1, с.52].

Ранее нами были получены, что при обработке аминокислот с алифатическим спиртами и насыщением сухим хлористым водородом приводит к соответствующим гидрохлоридным солям эфиров аминокислот [2, с.111].

Нами было узнать что, гидрохлоридная соль аминокислоты как реагирует с одноатомными спир-

тами ($C_3H_7-C_5H_{11}$) в присутствии йодистоводородной, бромистоводородной и хлористоводородной кислотой. Установлено, что в случае применения бромистоводородных, йодистоводородных и хлористоводородных солей эфиров L-метионина выходы равны соответственно, 95%, 97% и 85% от теоретического и при этом время реакции сокращается. Однако при очистке полученных соединений выходы конечных продуктов существенно снижаются.

Объяснить этот факт можно следующим образом: HBr и HI кислоты являются более высококипящими и менее летучими кислотами по сравнению с HCl кислотой. При этерификации аминокислоты со спиртами время синтеза уменьшается, а выходы эфиров увеличиваются.

Синтез амилового эфира метионина, используется в качестве исходного компонент гидроиодид - L – метионин. В смесь 27 г (0,1 моля) гидроиодида L – метионина 100 мл $C_5H_{11}OH$ добавляют, 10 мл HI-ной кислоты, при 120-130°C в течение 1,10 ч. Добавляют 100 мл абсолютного $C_5H_{11}OH$ и триэтиламина до pH 8.5. Выход составляет 19 г (88%). С 54,80, Н 9,45. N 6,40, S 14,50

ИК-спектры: (ν , cm^{-1}) 1733 (C=O сильная), 1040 (ν as C-O-C), 1210 (as CO), 2563 (S), 3400 (NH_2).

Синтез амилового эфира метионина используется в качестве исходного продукта – гидробромид - L – метионин. К 23 г (0,1 моля) гидробромид и 100 мл $C_5H_{11}OH$ добавляют 10 мл HBr-ной кислоты и при температуре 120-130 °C выдерживают в течение 1,20 ч. Затем смесь обрабатывают известным способом. Выход полученного целевого соединения составляет 19,5 г (85%). Тпл.215 °C

С 54,73, Н 9,45, N 6,39, S 14,63

ИК – спектры: (ν , cm^{-1}) 1725 (C=O сильные), 1045 (ν as C-O-C), 1220 (CO), 2565 (S), 3400 (NH_2).

Синтез амилового эфира метионина, используется в качестве исходного компонента амилового гидрохлорида L -метионин.

В реакционную смесь из 18,5 г (0,1 моля) гидрохлорида метионина и 50 мл амилового спирта добавляют 10 мл HCl кислоты и кипятят на водяной бане. Реакция заканчивается через 1,40 час. После отгонки в вакууме получено 23,2,г (92%) гидрохлорида амилметионина. Затем добавляют NaOH до pH 8-9, 100 мл метанола и при стоянии при

-5 °С выкристаллизовывается конечный продукт. Выход конечного полученного продукта составляет 18 г (83 %). Тпл. 215 °С.

C 54,83, H 9,45, N 6,27, S 14,53

ИК-спектры: (ν , см⁻¹) 1729 (C=O сильная), 1050 (ν as C-O-C), 1223 (CO), 2560 (-S-), 3420 (NH₂).

В случае серосодержащих аминокислот при применении их HBr и HI солей, выходы эфиров намного выше, чем с HCl солей и равны соответственно, 85%, 88 % и 83% от теоретического. При этом время реакции сокращается в ряду солей HI > HBr > HCl. от теоретического. При этом время реакции сокращается в ряду солей HI > HBr > HCl.

При очистке эфиров гидробромидных и гидроиодидных солей выход конечных продуктов существенно снижается.

Реакционная способность галогеноводородных солей аминокислот понижается в ряду: HI > HBr > HCl (засчет уменьшения и их диссоциации).

При переходе от гидрохлорида к гидроиодиду в аминокислоте активность анионов понижается, из-за этого повышается положительный заряд аминного азота. Индуктивным эффектом (-I) положительный заряд передается карбонильному углероду и легко принимается нуклеофильным реагентом.

Реакция между нуклеофильным реагентом и электрофильным субстратом протекает легче, чем сильнее основные свойства нуклеофильного агента. Основность нуклеофильного реагента повышается при наличии заместителей, которые увеличивают

электронную плотность реакционного центра. Скорость реакции будет очевидна, тогда, когда плотность электронов на реакционном центре нуклеофильного агента.

Хлоргидраты эфиров аминокислот обычно легко кристаллизуются из смеси спирта и эфира. Выделение свободного эфира аминокислоты лучше всего проводить при отсутствии воды.

Полученные эфиры аминокислот растворимы в воде и не растворимы в органических растворителях [3, с.126]. При определении удельного угла вращения эфиров аминокислот было установлено, что вновь синтезированные эфиры, также как и исходные кислоты, являются правовращающими (+), а значит можно предположить, что они могут также проявлять биологическую активность. Удельная масса определена с помощью пикнометрического метода, в качестве растворителя был использован ацетон (табл. 1).

В ИК-спектре метионина -S-группа дает полосу поглощения в области 2590-2680см⁻¹(слабая). Спектры гидрохлоридов эфиров метионина имеют аналогичный характер полос поглощения, но отличаются от спектра исходной кислоты [4, с.590].

В ИК-спектре метионина -S-группа дает полосу поглощения в области 2590-2680см⁻¹(слабая). Спектры гидрохлоридов эфиров метионина имеют аналогичный характер полос поглощения, но отличаются от спектра исходной кислоты [4, с.590].

Таблица 1- Физико-химические константы эфиров метионина

№	Соединение	Моль. масса	Температура Плавления °С	Удельная масса d, г/см ³	Угол удельного вращения $[\alpha]_D^{20} +H_2O$
1	C ₈ H ₁₇ NO ₂ S	191	203-6	0,9306	5,21
2	C ₈ H ₁₇ NO ₂ изо	191	195	0,9210	6,24
3	C ₉ H ₁₉ NO ₂ S	205	193-95	0,9336	4,26
4	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ S	219	215	0,945	12,00
5	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ Sизо	219	218	0,9840	14,46

В ИК-спектре метионина -S-группа дает полосу поглощения в области 2590-2680см⁻¹(слабая). Спектры гидрохлоридов эфиров метионина имеют аналогичный характер полос поглощения, но отличаются от спектра исходной кислоты.

В спектрах исследуемых эфиров метионина полосы поглощения в интервале 1735–1740см⁻¹ характерны для C=O групп, а широкая полоса поглощения в области 3000 см⁻¹ характерна NH₃⁺ для гидрохлоридов, а в области 3300-3400 см⁻¹ можно отнести к колебаниям свободных NH₂ – групп. В ИК-спектре метионина CH₃S тиогруппа(-S-) дает слабую полосу поглощения в области 2600-2550см⁻¹. В полученных производных метионина и цистеина сложноэфирные связи подтверждаются наличием интенсивных полос валентных и деформационных колебаний групп C - O около 1100 – 1050см⁻¹.

Изопропил-, бутил-, амилметионинаты обладают выраженными бактерицидными свойствами и могут использоваться в сельском хозяйстве для борьбы с кишечными инфекциями сельскохозяйственных животных.

Литература:

1. Андреев А.Л. Лечебное применение аминокислот – М., 1960. - С.52.
2. Джусупова, К.А. Синтез эфиров моноаминомонокарбоновых, моноаминодикарбоновых, серосодержащих аминокислот и изучение их свойств [Текст] монография / К.А.Джусупова. - Бишкек, 2010. – 111с.
3. Бакасова, З.Б. Физико-химические основы получения, свойства, строение новых производных L- глутаминовой кислоты и L- глутамината натрия [Текст] / З.Б. Бакасова, И.Г. Дружинин. - Ф.: Илим, 1973. – С.126-135.
4. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул [Текст] /Л. Беллами.– М.: ИЛ, 1963. – 590 с.

Рецензент: д.х.н., профессор Б.Токтосунова