

Джусупова К.А.

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ЭФИРОВ МОНОКАРБОНОВЫХ АМИНОКИСЛОТ И ИХ СВОЙСТВА

Джусупова К.А.

МОНОКАРБОН АМИНОКИСЛОТАЛАРЫНЫН ЭФИРЛЕРИН ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖОЛУ МЕНЕН АЛУУ ЖАНА АНЫН КАСИЕТТЕРИ

К.А. Dzhusupova

PERESTRIFICATION OF ETHERS OF MONOCARBON AMINO ACIDS AND THEIR PROPERTIES

УДК: 547. 466. 26

Переэтерификация жолу менен монокарбон кислоталарынын эфирлери (C₆H₁₃-C₉H₁₉) хлордуу суутектин катышуусунда синтезделип алынды жана физико-химиялык касиеттери аныкталды. Алынган кошулмалардын түзүлүшү ИК- спектр менен тастыкталды.

Негизги сөздөр: переэтерификация, синтез, аланин, лейцин, бир атомдуу спирт, эфир, хлордуу суутек, ИК-спектр, физико-химиялык касиети.

Путем переэтерификации синтезированы эфиры (C₆H₁₃-C₉H₁₉) монокарбоновые кислоты в присутствии хлористого водорода и изучены их физико-химические и биологические свойства. Установлены строения полученных соединений подтверждением ИК- спектрами.

Ключевые слова: переэтерификация, синтез, аланин, лейцин, одноатомные спирты, эфир, хлористый водород, ИК-спектр, физико-химические свойства.

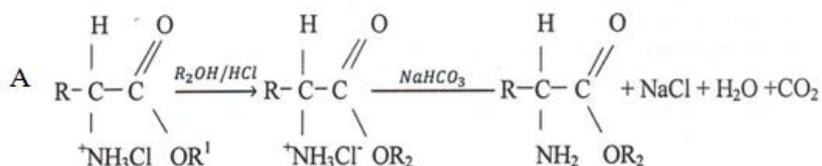
Ethers (C₆H₁₃-C₉H₁₉) monocarboxylic acids were synthesized by transesterification in the presence of hydrogen chloride and their physico-chemical and biological properties were studied. The structure of the obtained compounds is determined by IR spectra.

Key words: transesterification, synthesis, alanine, leucine, monohydric alcohols, ether, hydrogen chloride, IR spectrum, bacteriocidal, physico-chemical properties, biological properties

L – Лейцин в смеси другими аминокислотами применяется в качестве лечебного препарата при лечении нарушения обмена веществ и психических заболеваний. Аланин – заменимая ациклическая аминокислота, легко превращающаяся в печени в глюкозу и наоборот, являющаяся одним из основных источников энергии центральной нервной системы, головного мозга, мышц; выступает основным компонентом соединительной ткани [1, с.52] .

Известно, что прямой метод синтеза эфиров аминокислот с высшими спиртами требует длительного времени реакции и выход конечных эфиров, как правило, низкий.

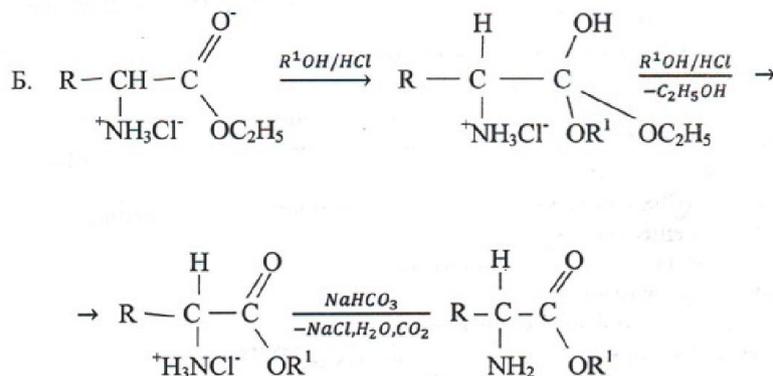
Учитывая трудности синтеза высших эфиров аминокислот, был разработан способ их получения в присутствии хлористого водорода в более мягких условиях, путем переэтерификацией низших эфиров с высшими спиртами при кипячении. Это приводит к увеличению выхода конечных продуктов 82-88% (табл.1) соответствующего эфира [2, с.111] по сравнению с общеизвестным способом при взаимодействии L- аланина с гептиловым спиртом в присутствии хлористого водорода, при кипячении в течение 4 часов выход гептилового эфира L- аланина составляет 79 %.



R = CH₃, (CH₃)₂CHCH₂;

n = 1,2

R¹ = C₂H₅



$$\text{R}^2 = \text{C}_7\text{H}_{13}$$

$$\text{R} = \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2;$$

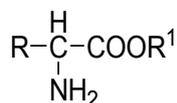
$$n = 1, 2$$

$$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_9\text{H}_{19}$$

Схема 1. - Переэтерификация эфиров аминокислот с высшими спиртами

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что реакция переэтерификации низших сложных эфиров с высшими спиртами (C₆-C₉) в присутствии хлористого водорода приводит к сокращению продолжительности синтеза и увеличению выхода целевого продукта.

Таблица 1.- Время взаимодействия и выход высших (C₆-C₉) эфиров L-лейцина и L- аланина путем переэтерификации.

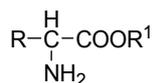


№	R ¹	R	Время мин.	Выход %	Соединение
7	C ₆ H ₁₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	126	86	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂
8	C ₇ H ₁₅	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	144	85	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂
9	C ₈ H ₁₇	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	150	84	C ₁₃ H ₂₇ NO ₂
10	C ₉ H ₁₉	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	162	82	C ₁₄ H ₂₉ NO ₂
17	C ₆ H ₁₃	CH ₃	90	88	C ₉ H ₂₀ NO ₂
18	C ₇ H ₁₅	CH ₃	138	87	C ₁₀ H ₂₂ NO ₂
19	C ₈ H ₁₇	CH ₃	156	86	C ₁₁ H ₂₄ NO ₂
20	C ₉ H ₁₉	CH ₃	168	83	C ₁₂ H ₂₆ NO ₂

Механизм реакции переэтерификации включает присоединение высшего спирта (C₆-C₉) по карбонильной группе сложного эфира (схема 1) путем образования промежуточного соединения (II) и элиминирования наиболее легко уходящей группы. Переэтерификация катализируется сухими хлористыми водородом (схема 1.А.Б).

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).

Таблица 2. - Физико-химические константы эфиров L – лейцина



№	Бруттоформула	Молярная масса	Температура Плавления °С	Удельная масса d, г/см ³	Удельный угол вращения, $[\alpha]_D^{20}$ Н ₂ O
1	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	215	220	1,0270	+33
2	C ₁₃ H ₂₇ NO ₂	229	225	1,0399	+18
3	C ₁₄ H ₂₉ NO ₂	243	227	1,07.02	+19
4	C ₁₅ H ₃₁ NO ₂	257	230	1,0923	+26

Определено, что полученные соединения растворимы в воде, мало растворимы в этаноле и не растворимы в других органических растворителях.

В спектрах аминокислот отсутствуют полосы нормальных валентных колебаний в области 3300 – 3500 см⁻¹, наблюдается поглощение при 3070 см⁻¹, которое можно отнести к Н₃N⁺ - группе. Эта полоса наблюдается также в спектрах гидрохлоридов аминокислот. Кроме того, две характеристические полосы Н₃N⁺ – группы находятся в области 1500 - 1600 см⁻¹ [4, с.590].

При изучении строения полученных эфиров лейцина и аланина [2, с.111] в ИК – спектрах наблюдаются наиболее характерные полосы поглощения в области 1735 - 1750 см⁻¹ эфирах соответствующие С = О карбонильной группе и двух полос поглощения в области 1275-1000-см⁻¹ – в области С-О- и С-О-С 1020-1075 см⁻¹ (более слабая) вторая – 1200-1275 см⁻¹ (более сильная).

Свободная не заряженная группа NH₂ – дает полосы поглощения при 3400 см⁻¹. Валентные колебания группы –NH₃⁺ проявляются в виде широкой интенсивной полосы поглощения в области 3000см⁻¹.

Изопропилаланинат в разведении 1/80 задерживает рост почти всех вышеуказанных испытуемых микроорганизмов, за исключением стафилококков и грибков рода Candida, а бактериостатическое действие оказывает в разведении 1/10, 1/20, 1/40 (за исключением стафилококков и Candida). Амилаланинат обладает определенными бактерицидными и бактериостатическими свойствами в отношении синегнойной палочки при высоких разведениях [2, с.111].

Литература:

1. Андреев А.Л. Лечебное применение аминокислот – М., 1960. - С.52.
2. Джусупова, К.А. Синтез эфиров моноаминомонокарбонных, моноаминодикарбонных, 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 Токтосунова Б.Б.