

Сарыбаева Б.Д.

С ВИТАМИНДЕРИНИН ЖАНА АЛАРДЫН АРАКЕТТЕНИШҮҮ ПРОДУКТУЛАРЫНЫН РЕАКЦИЯЛЫК ЖӨНДӨМДҮҮЛҮКТӨРҮН АНЫКТОО

Сарыбаева Б.Д.

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВИТАМИНОВ С И ПРОДУКТОВ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

B.D. Sarybaeva

ASSESSMENT OF REACTIONARY ABILITY OF VITAMINS C AND PRODUCTS OF THEIR INTERACTION

УДК: 547.965+577.16

Жумушта С витаминдеринин C_1 , C_2 жана C_3 – көмүртек атомдорунун реакциялык борборлорунун заряддары жана энергетикалык, геометриялык параметрлер Chyper Chem программасы боюнча эсептеп чыгарылган жыйынтыгы келтирилди.

Негизги сөздөр: L-аскорбин кислотасы, L-дегидроаскорбин кислотасы, символдук түзүлүшү, көлөмдүк түзүлүшү, заряддардын чоңдугу, энергетикалык, геометриялык параметрлер, рН-чөйрө, эриткич, температура, убакыт.

В работе представлены результаты расчетов энергетических, геометрических параметров и величин зарядов на реакционных центрах при C_1 , C_2 и C_3 – углеродных атомах обеих форм витаминов С по программе Chyper Chem.

Ключевые слова: L-аскорбиновая кислота, L-дегидроаскорбиновая кислота, символьная структура, объемная структура, величины зарядов, энергетические, геометрические параметры, рН-среды, растворитель, температура, время.

In this work results are presented calculations of power, geometrical parameters and sizes of charges on the reactionary centers at C_1 , C_2 and C_3 -carbon atoms of both kits of vitamins C for the Chyper Chem program.

Key words: L-ascorbic acid, L-degидroaskorbic acid, symbolical structure, volume structure, sizes of charges, power, geometrical parameters, pH-Wednesdays, solvent, temperature, time.

L-аскорбиновая кислота играет исключительно важную роль во многих биохимических процессах в организме человека и животных. Это кислота является витамином для человека, обезьян и некоторых других представителей теплокровных животных. Она поступает в их организм с пищей. При недостатке L-аскорбиновой кислоты возникает цинга, характеризующаяся заболеванием десен, выпадением зубов, структурными изменениями хрящей и костей в итоге приводящая к летальному исходу [1].

При взаимодействии L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами и аминами стерические затруднения уменьшаются, что приблизительно выравнивает реакционную способность карбонильных групп при C_1 – и C_3 –углеродных факторов. В этом случае существенную роль играют условия проведения реакции (рН-среды, растворитель, температура, время). Это подтверждается и нашими экспериментальными данными.

Результаты расчетов энергетических, геометрических параметров и величин зарядов на реакционных центрах при C_1 , C_2 и C_3 – углеродных атомах обеих форм витаминов С по программе Chyper Chem показали, что вероятность нуклеофильного присоединения и замещения у L-аскорбиновой кислоты $C_1(+0,788)>C_3(+0,264)>C_2(+0,026)$ и у L-дегидроаскорбиновой кислоты $C_1(+0,723)>C_3(+0,403)>C_2(+0,312)$.

Поэтому в обеих формах витаминов С вероятность их взаимодействия с нуклеофильными реагентами с приблизительно одинаковыми рКа их NH_2 групп (аминокислоты) предпочтительно будет у C_1 -углеродного атома по сравнению с C_3 -углеродным атомом. В этом случае определяющую роль играют стерические факторы.

В L-аскорбиновой кислоте ОН-группы при C_3 и C_4 -углеродных атомах препятствуют нуклеофильной атаки NH_2 -группы объемного фрагмента аминокислоты и амина делая более предпочтительной атаку по C_1 –углеродному атому. При взаимодействии L-дегидроаскорбиновой кислоты с аминокислотами и аминами стерические затруднения уменьшаются, что приблизительно выравнивает реакционную способность карбонильных групп при C_1 – и C_3 -углеродных факторов. В этом случае существенную роль играют условия проведения реакции (рН-среды, растворитель, температура, время).

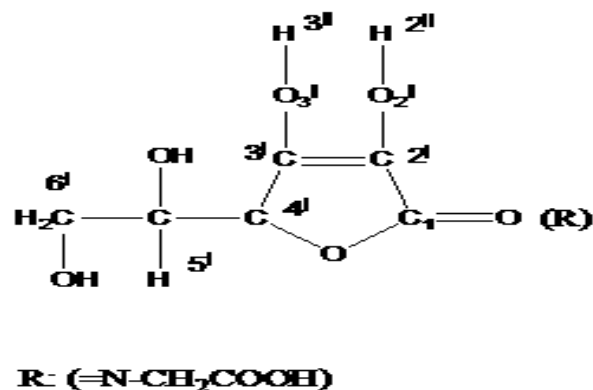


Рис. 1. Структуры исходных и конечных продуктов и нумерация их атомов.

Таблица 1.

**Величины зарядов на узловых атомах
L-аскорбиновой кислоты и продуктов их
взаимодействия с глицином**

<u>L-аскорбиновая кислота</u>
<u>C₁-(0,788) O₁-(-0,517)</u>
<u>C₂-(0,026) O₂-(-0,394)</u>
<u>C₃-(0,264) O₃-(-0,405)</u>
<u>H''₂-(0,247) H''₃-(0,265)</u>
<u>E=-63400,32ккал/моль</u>
<u>D=4,388</u>
<u>RMS=0,08518</u>
<u>Аскорбен- глицина</u>
<u>C₁-(0,473) N₁-(-0,276)</u>
<u>C₂-(0,061)H''₂-(0,240) O₂-(-0,405)</u>
<u>C₃-(0,230) H''₃-(0,259)O₃-(-0,415)</u>
<u>E=-81909,71ккал/моль</u>
<u>D=1,696</u>
<u>RMS=0,09612</u>

По компьютерной программе Chyper Chem методом ММДОЗ нами определены энергетические и геометрические параметры, заряды на узловых реакционных центрах витаминов С, и реагентов, а также продуктов возможных их химических получений.

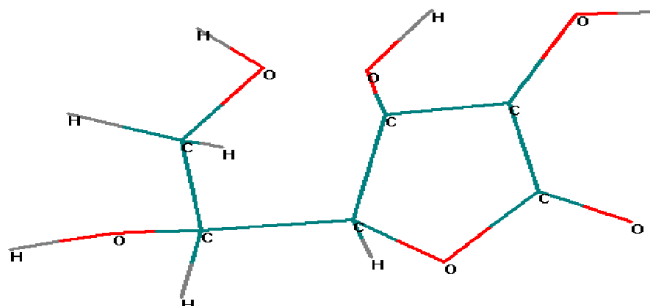


Рис. 2. Аскорбиновая кислота (E=-65566,8; D=1,253) символическая структура.

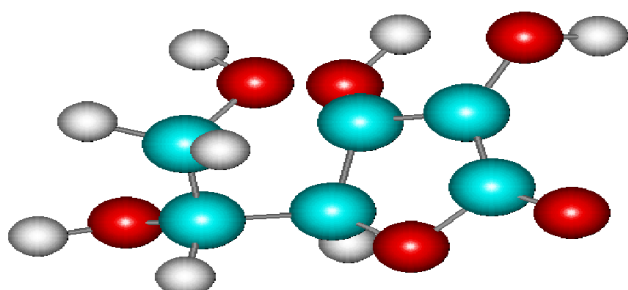


Рис. 3. Аскорбиновая кислота объемная структура.

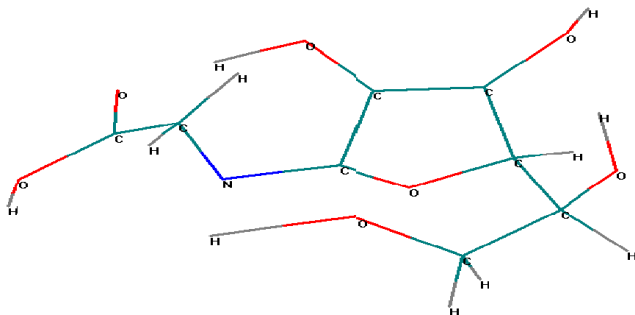


Рис. 4. Продукт взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с глицином символическая структура.

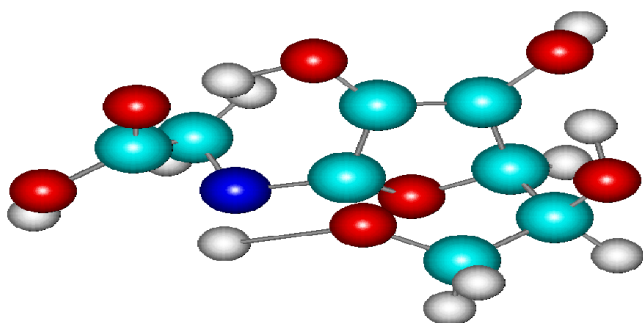


Рис. 5. Продукт взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с глицином объемная структура.

Критический анализ литературных, наших экспериментальных и расчетных данных свидетельствуют о возможном участие витаминов С не только в окислительно-восстановительных процессах, но и в взаимодействии с азот-, серо-, и кислородсодержащими реагентами с образованием новых биологически активных соединений.

Подавляющее количество литературных данных посвящено изучению взаимодействия дегидро-L-аскорбиновой кислоты с аммиаком, амином, аминокислотами [2,3,4]. Взаимодействие L-аскорбиновой и дегидро-L-аскорбиновой кислот с этими реагентами протекает путем взаимодействия OH- или C=O – групп с азотсодержащими реагентами с образованием в качестве конечных продуктов соответственно их солей или оснований Шиффа.

Таким образом, для целенаправленного получения новых соединений взаимодействия L-аскорбиновой и дегидро-L-аскорбиновой кислот с азотсодержащими реагентами, для снижения затрат, времени, увеличения чистоты и выхода конечных продуктов необходимо учитывать (влияние пространственных факторов, pH-среды, температура, растворитель) параметры проведения реакций.

Литература:

1. Березовский В.М. Химия витаминов. - М., 1973. - 632.
2. Мецлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке. В 3-томах. - М: Мир, 1980.
3. Szent-Gyorgyi A.I. Biochem, 22,1387 (1928); 24, 1886 (1970).
4. Hokin F., Morqan. // Biochem.I., 30, 1446 (1936).

Рецензент: к.хим.н., доцент Жаснакунов Ж.К.