

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCES

Джусупова К.А., Жекшеналиева Ж.А., Шабданова Н.К.

**ЛЕЙЦИНДИН ЭФИРЛЕРИН ХЛОРДУУ СУУТЕКТИН
КАТЫШУУСУНДА СИНТЕЗДӨӨНҮН МЕТОДИКАСЫ**

Джусупова К.А., Жекшеналиева Ж.А., Шабданова Н.К.

**МЕТОДИКА СИНТЕЗА ЭФИРОВ ЛЕЙЦИНА
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА**

K.A. Dzhusupova, Zh.A. Zhekshenaliyeva, N.K. Shabdanova

**SYNTHESIS AND ESTERIFICATION REACTION MECHANISM
IS THE PRESENCE OF LEUCINE HYDROGEN CHLORIDE**

УДК: 547.466.26

Лейциндин бир атомдуу спирттердин жана алардын изомерлеринин (C3-C6) реакциясынын негизинде хлордуу суутектин катышуусунда лейциндин татаал эфирлери бөлүнүп алынды. Алынган лейциндин эфирлери жана анын туздары химиялык жана физико-химиялык методдорунун анализдерин колдонуу менен аныкталды. Алардын физико-химиялык касиеттери: элементтик составы, салыштырмалуу массасы, айлануу бурчу, сынуу көрсөткүчү, эрүү температурасы, сууда жана органикалык эриткичтиктерде эригичтиги аныкталды. Алынган лейциндин эфирлеринин ИК-спектрлеринин түзүлүшүн изилдөөдө C=O группасына мүнөздүү жутулуусу 1735-1750 см⁻¹, гидрохлориддерде NH₃⁺ 2900-3100 см⁻¹ (көчөтүлгөн), C-O- жана C-O-C жутулуусу эки областа 1000-1040 см⁻¹ (начар) жана экинчиси 1200-1275 см⁻¹ (күчөтүлгөн) көрсөттү. Валенттик NH₂ – группасынын жутулуу областы – 3400 см⁻¹.

Негизги сөздөр: синтез, лейцин, ыкмасы, бир атомдуу спирттер, катализатор, хлордуу суутек, элементтин составы, хроматография, пикнометр, эфир.

На основе реакций лейцина с одноатомными спиртами и их изомерами (C3-C6) в присутствии хлористого водорода выделены сложные эфиры лейцина. Полученные эфиры лейцина и их соли идентифицированы с применением химических и физико-химических методов анализа. Изучены их физико-химические свойства: элементный состав, удельная масса, угол удельного вращения, показатели преломления, температуры плавления, растворимость в воде и органических растворителях. При изучении строения полученных эфиров лейцина в ИК-спектрах наблюдаются наиболее характерные полосы поглощения в области 1735-1750 см⁻¹ соответствующие C=O группе, в гидрохлоридах

в виде NH₃⁺ в области 2900 – 3100 см⁻¹ и двух полос поглощения в области C-O - и C-O-C 1000-1040 см⁻¹ (более слабая) и 1200-1275 см⁻¹ (более сильная). Валентные колебания группы NH₂ проявляются полосы поглощения в области 3400 см⁻¹.

Ключевые слова: синтез, лейцин, метод, одноатомные спирты, катализатор, хлористый водород, состав элемента, хроматография, пикнометр, эфир.

Leucine esters were isolated on the basis of the reactions of leucine with monohydric alcohols and their isomers (C3-C6) in the presence of hydrogen chloride. The obtained esters of leucine and their salts were identified using chemical and physico-chemical methods of analysis. Their physical and chemical properties were studied: elemental composition, specific gravity, angle of specific rotation, refractive indices, melting points, solubility in water and organic solvents. When studying the structure of the obtained esters of leucine in IR spectra, the most characteristic absorption bands in the region of 1735-1750 cm⁻¹ corresponding to the C = O group are observed, in hydrochlorides in the form of NH₃⁺ in the region of 2900-3100 cm⁻¹ and two absorption bands in the region of C-O - and C-O-C 1000-1040 cm⁻¹ (weaker) and 1200-1275 cm⁻¹ (stronger). The stretching vibrations of the NH₂ group show absorption bands in the region of 3400 cm⁻¹.

Key words: synthesis, leucine, method, monatomic alcohols, catalyst, hydrogen chloride, element composition, chromatography, pycnometer, ether.

В настоящее время резко возросла значимость исследований по разработке методов получения различных производных L – аминокислот, среди которых определяющую роль играют сложные эфиры и их

производные.

L – аминокислоты и их производные используются в народном хозяйстве при повышении урожайности сельхозкультур, продуктивности животноводства, а также в пищевой промышленности и в медицине для лечения и профилактики различных заболеваний.

Аминокислоты широко используются в современной фармакологии. Некоторые аминокислоты нашли применение в качестве лекарственных препаратов.

L – Лейцин в смеси другими аминокислотами применяется в качестве лечебного препарата при лечении нарушения обмена веществ и психических заболеваний и могут широко применяться в ветеринарии, медицине, сельском хозяйстве.

Существуют многочисленные методы для синтеза эфиров аминокислот и основным из них является метод, примененный Курциусом [1, с. 151]. Аминокислоты образуют сложные эфиры при взаимодействии со спиртами в присутствии галогеноводорода, находящаяся ранее в форме внутренней соли, превращается в галогеноводородную соли аминокислоты, карбоксильная группа из неактивной формы аниона переходит в реакционноспособную форму –COOH. В результате этерификации реакции получают эфиры аминокислот. Свободный эфир из соли можно получить добавлением оснований [2, с. 111.]. В общем виде схему механизма этерификации аминокислот спиртами присутствии галогеноводородов можно представить так:

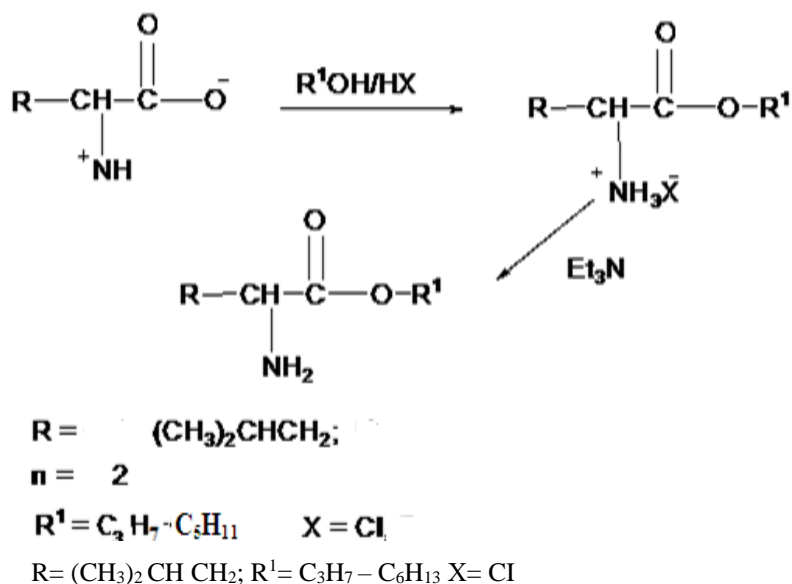


Схема 1.

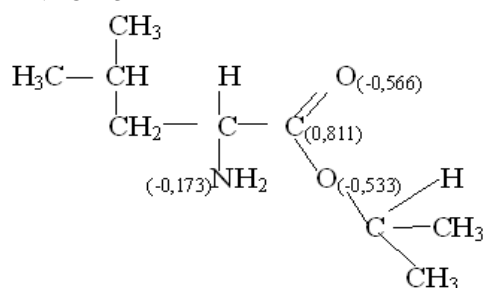
Реакция этерификации сложных эфиров лейцина образует при взаимодействии со спиртами (C₃H₇ – C₆H₁₃) в присутствии сухого хлористого водорода проходит по механизму нуклеофильного замещения. Однако можно изменить состояние равновесия и повысить выход сложного эфира, увеличивая концентрацию спирта соотношении, равном 1:3, выход эфира повышается. Часто применяется и другой способ

смещения равновесия в сторону большего выхода сложного эфира – удаления воды из реакции. Экспериментальные данные, приведенные в таблице 1 показали, что газообразные галогеноводороды являются активными по сравнению с их концентрированными растворами. Результаты которые приведены (схема 1, табл. 1).

Таблица 1

№	R	R ¹	Выход эфиров L- лейцина в присутствии хлористого водорода		
			Время, час.	Выход, %	Брутто-формула
1.	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₃ H ₇	3,20	80	C ₉ H ₁₉ NO ₂
2.	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₃ H ₇ изо	3,40	78	C ₉ H ₁₉ NO ₂
3.	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₄ H ₉	4,00	77	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂
4.	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₄ H ₉ изо	4,30	76	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂
5.	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₅ H ₁₁	4,50	75	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂

MINDO – 3



E = -52328

D = 2,823

RMS = 0,0923

Рис. 1. Величины зарядов на узловых атомах молекулы изопропилового эфира – L - лейцина.

Далее, убедившись в чистоте полученных эфиров лейцина определяли удельную массу, температуру плавления, угол удельного вращения, растворимость в воде и органических растворителях.

Снимали ИК-спектры полученных эфиров. Как видно из табл.2 температуры плавления эфиров лейцина возрастают с увеличением числа атомов углеводородного радикала.

Растворимость эфиров лейцина определена при 25⁰C в воде и некоторых органических растворителях таких, как: метанол, этанол, бензол, ацетон, четыреххлористый углерод [3, с. 26].

Полученные соединения растворимы в воде и не растворимы в других органических растворителях.

Удельная масса определена пикнометрическим методом, в качестве растворителя использован ацетон. Из сравнительных данных видно, что удельная масса эфиров лейцина. Колебание удельных масс у изучаемых эфиров лейцина находится в пределах от 1,0989 до 1,0201 г/см³ (табл. 2,3).

Следует отметить, что абсолютное повышение удельной массы находится в прямой зависимости от длины углеводородных цепей исходных спиртов и их изомеров. Как видно из табл.2 температуры плавления эфиров лейцина возрастают с увеличением числа атомов углеводородного радикала.

Таблица 2

№	Брутто-формула	Молярная масса	Температура Плавления °C	Физико-химические константы эфиров L – лейцина	
				Удельная масса d, г/см ³	Удельный угол вращения, [L] _D ²⁰ H ₂ O
1.	C ₉ H ₁₉ NO ₂	173	210	1,0989	+25
2.	C ₉ H ₁₉ NO ₂ изо	173	208	1,0103	+28
3.	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	187	215	1,0158	+30
4.	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ изо	187	213	1,0160	+20
5.	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂	201	218	1,0183	+23
6.	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ изо	201	216	1,0201	+29

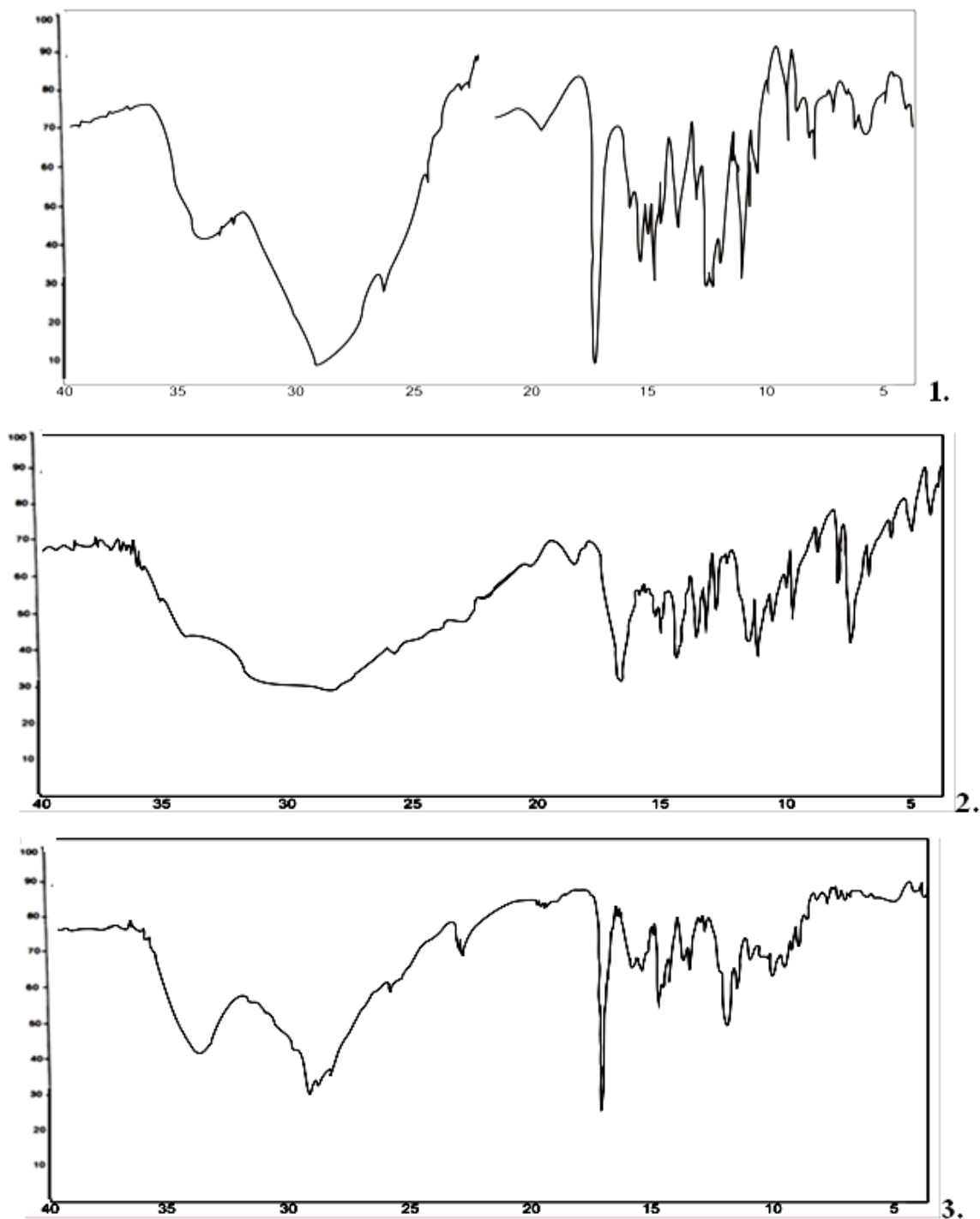


Рис. 2. ИК - спектр соединений:

1. Лейцин. 2. Гидрохлорид эфира лейцина. 3. Изопропил лейцина

При изучении строения полученных эфиров лейцина в ИК – спектрах наблюдаются наиболее характерные полосы поглощения в области $1735-1750\text{ см}^{-1}$ соответствующие С=О группе в гидрохлоридах, в виде NH_3^+ в области $2900 - 3100\text{ см}^{-1}$ (рис.2.) и двух полос поглощения в области $1275-1000\text{ см}^{-1}$, а также наличием двух полос поглощение в области С-О- и С-О-С $1020-1075$ (более слабая) и $1200-1275$ (более сильная) аминогруппы. Валентные колебания группы NH_3^+ проявляются в виде широкой интенсивной полосы в области 3000 см^{-1} [4, с.111.].

Выводы:

1. На основе реакции: этерификации с одноатомными спиртами (C_3-C_5) в присутствии хлористого водорода синтезированы эфиры лейцина.

2. Синтезировано 6 сложных эфиров лейцина.

3. Изучены их физико-химические свойства: удельная масса, угол удельного вращения, температура плавления, растворимость в воде и органических

растворителях.

4. Исследованы ИК-спектры всех полученных соединений лейцина и установлено, что сложноэфирная связь осуществляется между карбоксильными и спиртовыми группами.

Литература:

1. Gurtius T. Uber Glukolläther [Text] / T. Gurtius, F. Goebel // J. Prakt. Chem (2). - 1888. - Vol. 37. - S. 151-181.
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.