

К. А. ДЖУСУПОВА

(Таласский государственный университет, Талас, Кыргызстан)

РЕАКЦИЯ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЦИСТЕИНА АЛКИЛЬНЫМИ (C₆H₁₃– C₉H₁₉) СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Аннотация. Проведены реакции переэтерификацией низших хлоргидратов эфиров цистеина алкильными (C₆H₁₃– C₉H₁₉) спиртами в присутствии хлористого водорода, которые позволили значительно сократить время синтеза и увеличить выхода целевых продуктов.

Ключевые слова: реакция переэтерификации, сложные эфиры, синтез, продукты выхода.

Тирек сөздөр: переэтерификация реакциясы, күрдөлү эфирлер, синтез, шыгу өнүмү (соңгы өнүм).

Keywords: transesterification reaction, esters, synthesis, products exit.

Известно, что прямой метод синтеза эфиров аминокислот с высшими спиртами требует длительного времени реакции и выход конечных эфиров, как правило, низкий [1, 2].

Учитывая трудности синтеза высших эфиров цистеина, был разработан способ их получения в присутствии хлористого водорода в более мягких условиях, а именно: переэтерификацией низших хлоргидратов эфиров алкильными (C₆H₁₃– C₉H₁₉) спиртами в присутствии хлористого водорода при кипячении. Метод не требует больших затрат времени и приводит к увеличению выхода (87-80%) (таблица) соответствующего эфира по сравнению с общеизвестным способом (76-73%) [3, 4].

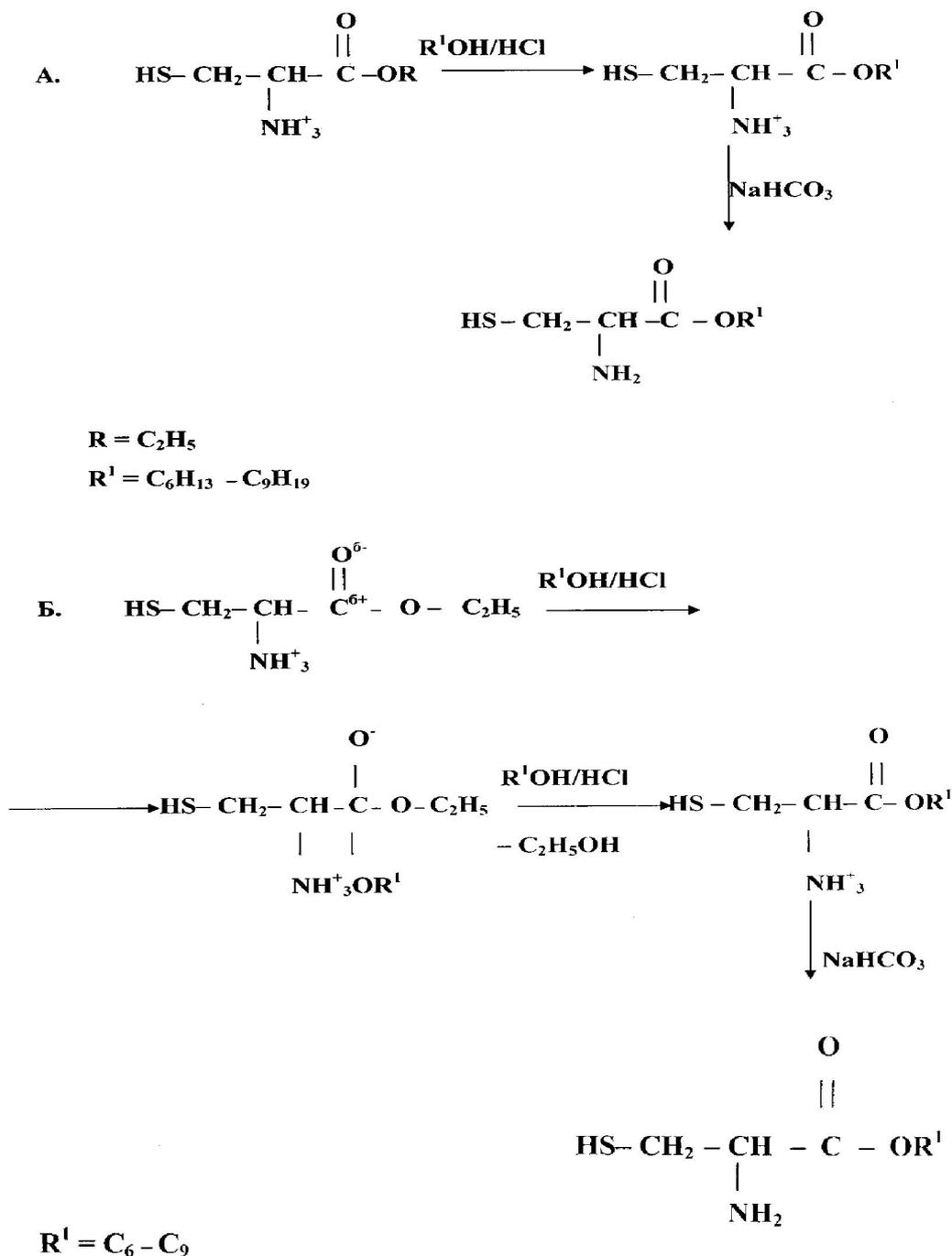
Условия синтеза и выход высших (C₆-C₉) эфиров алкильными спиртами (C₆H₁₃– C₉H₁₉)
в присутствии хлористого водорода $\text{HS-CH}_2\text{-CH-COOR}^1$
|
NH₂

R ¹	R	Температура реакции, °C	Время, ч	Выход, %	Соединение
C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	155	2,0	87	C ₉ H ₁₉ NO ₂ S
C ₇ H ₁₅	C ₂ H ₅	176	2,5	85	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ S
C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	195	2,8	83	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ S
C ₉ H ₁₉	C ₂ H ₅	215	3,0	80	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂ S

В реакции переэтерификации спирт выступает в роли нуклеофила. Как видно из экспериментальных работ при взаимодействии цистеина с гептиловым спиртом в присутствии хлористого водорода, при кипячении в течение 3,40 часов выход гептилового эфира цистеина составляет 75 %. Тогда как при переэтерификации гидрохлорида этилового эфира гептиловыми C₇H₁₅ спиртами в течение 2,5 ч выход продукта 85 % (таблица, схема).

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что реакция переэтерификации из низших сложных эфиров алкильными спиртами (C₆H₁₃–C₉H₁₉) в присутствии хлористого водорода одних и тех же условиях синтеза приводит к сокращению продолжительности синтеза и увеличению выхода целевого продукта (80-87%) (таблица, схема).

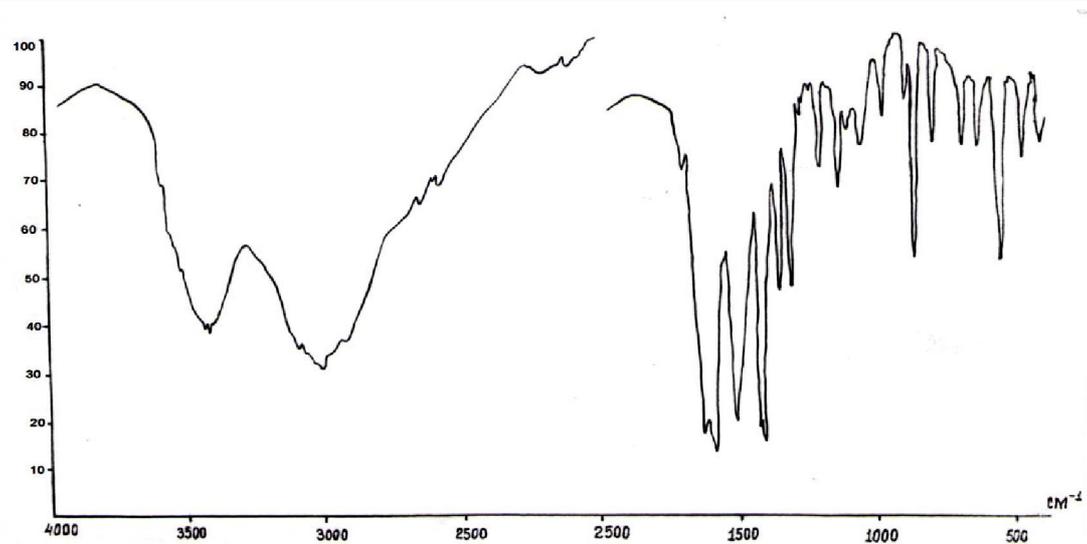
В результате из экспериментальных данных установлено, что при взаимодействии L-цистеина с гептиловым спиртом в присутствии хлористого водорода и при кипячении в течение 3, 40 час, выход гептилового эфира цистеина составляет 75 %. В то же время переэтерификация гидрохлорида этилового эфира цистеина идет всего 2,50 часа, а выход эфира повышается на 79-80% (таблица, схема, А и Б).



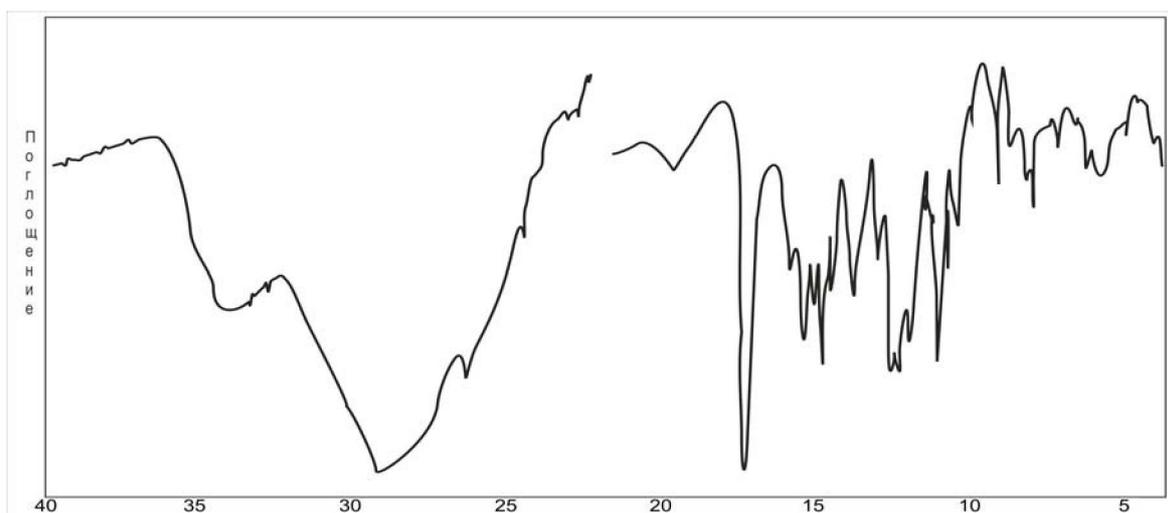
Схема

Механизм реакции переэтерификации включает присоединение алкильными спиртами ($\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_9\text{H}_{19}$) в присутствии хлористого водорода высшего спирта (C_6-C_9) по карбонильной группе сложного эфира (см. схему) путем образования промежуточного соединения (II) и элиминирования наиболее легко уходящей группы (в нашем эксперименте $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$).

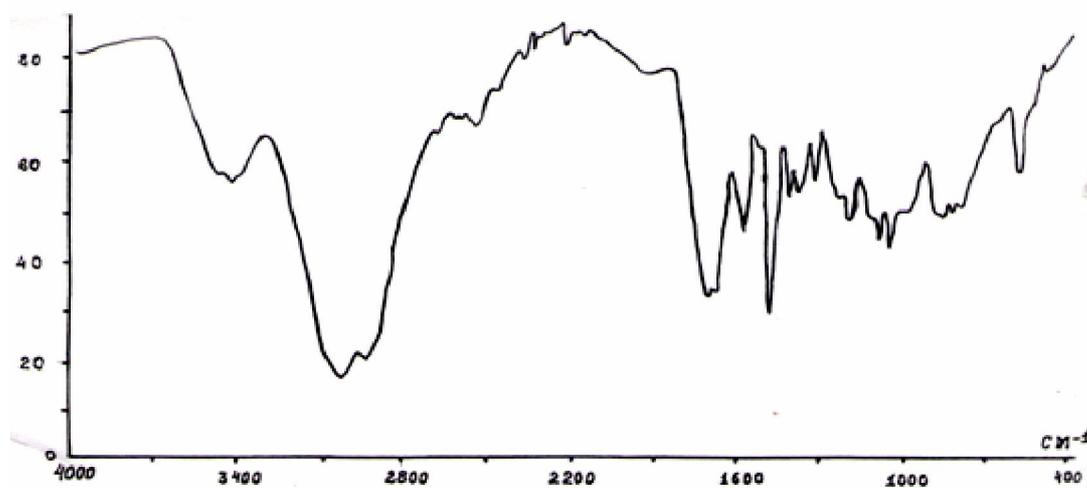
Исследуя реакции этерификации аминокислот алкильными спиртами ($\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_9\text{H}_{19}$) в присутствии хлористого водорода установили, что лимитирующие стадией процесса является образование хлоргидрата аминокислоты. Предложено поэтому получать хлоргидраты сложных эфиров аминокислот взаимодействием хлоргидраты этилового эфиров аминокислот ($\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_9\text{H}_{19}$) алкильными спиртами.



a



б



в

ИК-спектры соединений: *a* – L-цистеин, *б* – октилгидрохлорид цистеинат, *в* – октилцистеинат

Исследования для проведения реакции вместо аминокислот их хлоридов позволило значительно сократить время синтеза, уменьшить расход спирта, а главное увеличить выход целевых продуктов.

В ИК-спектре цистеина HS-группа дает слабая полоса в области 2590-2680 cm^{-1} . Спектры гидрохлоридов эфиров цистеина имеют аналогичный характер полос поглощения, но отличаются от спектра исходной кислоты.

Полоса в области 1640 cm^{-1} отвечает неионизированным COOH группам. В спектрах исследуемых эфиров цистеина исчезновение полосы в области 1640 cm^{-1} и появление сильной полосы в области 1730-1750 cm^{-1} отвечает сложно-эфирной группам.

С увеличением количества CH_2 групп в алифатическом радикале полоса поглощения отклоняется в сторону больших волновых чисел на 5-10 cm^{-1} . Аминогруппа в свободном виде проявляются в областях 2900 и 3000 cm^{-1} , а в виде гидрохлоридов появляется широкая неразрывная полоса в области 2800-3010 cm^{-1} . В спектрах всех анализируемых соединений – эфиров наблюдаются полосы поглощения C-O-, которые проявляются в двух областях 1170-1200 cm^{-1} относятся к связи C-O- у карбонильной группы, а вторую полосу при 1000-1050 cm^{-1} к связи C-O спиртового остатка (см. рисунок) [5].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Gurtius T., Goebel F. Uber Glukoll?ther // J. Prakt. Chem. (2). – 1888. – Vol. 37. – S. 151-181.
- 2 Ингольд К. Теоретические основы органической химии [Текст]. – М.: Мир, 1973. – 340 с.
- 3 Джусупова К.А., Бакасова З.Б. Синтез эфиров метионина // Проблемы и перспективы развития химии и химической технологии в Кыргызстане. – Бишкек: Илим, 2001. – С. 125-129.
- 4 Лиманов В.Е., Свитова И.Р., Купченко Т.Б. Синтез и бактерицидная активность хлоридов высших сложных эфиров аминокислот // Хим. фарм. журн. 1984. № 10. С. 1214.
- 5 Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – С. 42.

REFERENCES

- 1 Gurtius T., Goebel F. Uber Glukoll?ther. J. Prakt. Chem. (2). 1888. Vol. 37. S. 151-181.
- 2 Ingold K. Theoretical foundations of organic chemistry. Moscow: Mir, 1973. 340 p. (in Russ.).
- 3 Dzhusupova K.A., Bakasova Z.B. Problems and prospects of Chemistry and Chemical Technologies in Kyrgyzstan. Bishkek: Ilim, 2001. P. 125-129. (in Russ).
- 4 Limanov V.E., Svitova I.R., Kupchenok T.B. Synthesis and bactericidal activity of hydrochlorides higher amino acid esters. Russian Pharmaceutical Chemistry Journal. 1984. № 10. P. 1214 (in Russ).
- 5 Kazitsina L.A., Kupletskaia N.B. Application of UV-, IR- and NMR-spectroscopy in organic chemistry. Moscow, 1971. P. 42.

Резюме

К. А. Жусупова

(Талас мемлекеттік университети, Талас, Қырғызстан)

ХЛОРЛЫ СУТЕК ҚОСЫЛЫСЫНДА ЦИСТЕИНТТИҢ АЛКИЛЬДІ СПИРТТЕРМЕН (C_6H_{13} – C_9H_{19}) ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯЛЫҚ РЕАКЦИЯСЫ

Бұл зерттеуде төменгі хлорлы сутек эфирін қолдану нәтижесінде цистеиннің алкильді спирттермен (C_6H_{13} – C_9H_{19}) переэтерификация реакциясы жүргізілуі мақсатты өнім синтездеу уақытын айтарлықтай қысқартып, өнім көлемін жоғарылатты.

Тірек сөздер: переэтерификация реакциясы, күрделі эфирлер, синтез, шығу өнімі (соңғы өнім).

Summary

K. A. Dzhusupova

(Talas state university, Talas, Kyrgyzstan)

CYSTEINE TRANSESTERIFICATION REACTION WITH OF ALKYL ALCOHOL IN THE PRESENCE OF HYDROGEN CHLORIDE

The reactions transesterifying lower esters hydrochlorides cysteine alkilnymi alcohols in the presence of hydrogen chloride, which greatly reduced the synthesis and increase the yield of the desired products.

Keywords: transesterification reaction, esters, synthesis, products exit.

Поступила 01.04.2014г.