

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 165 – 168

**QUANTUM AND CHEMICAL  
ASSESSMENT OF REACTIVITY OF REDOXONS  
WITH NITROGEN COMPOUND ORGANIC COMPOUNDS****B. D. Sarybaeva<sup>1</sup>, F. V. Pishchugin<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Talas State University, Talas, Kyrgyzstan,<sup>2</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technologies of National Academy of Sciences, Bishkek, Kyrgyzstan.

E-mail: baktygul\_1@mail.ru

**Key words:** L-ascorbic acid, dehydro-L-ascorbic acid, a quantum-chemical evaluation, geometric parameters, reactive centers, reactive molecules.

**Abstract.** The work is devoted a quantum and chemical assessment of reactivity of redoxons with azotso-derzhashchy organic compounds. Power, geometrical parameters, charges on the reactionary centers of the reacting molecules and optimum conditions of their carrying out are determined.

L-Ascorbic acid (vitamin c) plays a vital role in many biochemical processes in humans and animals. This acid is a vitamin for humans, apes and some other representatives of warm-blooded animals. It comes in the body with food. Some animals have the ability to its biosynthesis. With a lack of L-Ascorbic acid is scurvy, gum disease, characterized by a loss of teeth, bones and cartilage structural changes eventually leading to death. L-Ascorbic acid contributes to the formation of connective tissue.

Thus, for the purpose of targeted new compounds interact with L-Ascorbic acid and dehydro-L-Ascorbic acid (c) nitrogen-containing reagents, to reduce the cost, time, increase the purity and yield of products should take into account all the parameters of the reactions.

УДК 547.965+577.16

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА  
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВИТАМИНОВ С  
С АЗОТОСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ****Б. Д. Сарыбаева<sup>1</sup>, Ф. В. Пищугин<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Таласский государственный университет, Талас, Кыргызстан,<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан

**Ключевые слова:** L-аскорбиновая кислота, дегидро-L-аскорбиновая кислота, квантово-химическая оценка, геометрические параметры, реакционные центры, реагирующие молекулы.

**Аннотация.** Работа посвящена квантово-химической оценке реакционной способности витаминов С с азотсодержащими органическими соединениями. Определены энергетические, геометрические параметры, заряды на реакционных центрах реагирующих молекул и оптимальные условия их проведения.

L-аскорбиновая кислота (витамин С) играет исключительно важную роль во многих биохимических процессах в организме человека и животных. Эта кислота является витамином для человека, обезьян и некоторых других представителей теплокровных животных. Она поступает в их организм с пищей. Ряд животных обладают способностью к ее биосинтезу. При недостатке L-аскорбиновой кислоты возникает цинга, характеризующаяся заболеванием десен, выпадением зубов, структурными изменениями хрящей и костей в итоге приводящая к летальному исходу. L-аскорбиновая кислота способствует образованию соединительной ткани.

L-аскорбиновая кислота в организме может находиться в свободном состоянии или окисленной форме (дегидро-L-аскорбиновая кислота); например, в печени, мышцах, молоке, крови. Основной биологической функцией, известной сейчас, витамин С является переносчиком водорода во многих окислительно-восстановительных, ферментативных реакциях, протекающих в живых клетках. Способность к окислительно-восстановительным реакциям связана с наличием в ее структуре ен-диольной группировки, которая стабилизирована находящейся в цикле соседней карбонильной группой и способствующей перенесением атомов водорода к акцепторам.

В настоящее время известно большое количество работ [1-3] посвященных изучением химической и биохимической роли витамина С. Подавляющая часть работ посвящена окислительно-восстановительным превращениям его с различными химическими веществами и биохимическими объектами. Имеется небольшое количество работ по изучению взаимодействия L аскорбиновой и дегидро- L-аскорбиновой кислот с аммиаком и его производными, диазометаном, аминокислотами, йодом и другими реагентами для установления и доказательства истинной структуры витамина С.

Анализ литературных данных показал, что L-аскорбиновая и дегидро-L-аскорбиновая кислоты, обладая несколькими реакционными центрами, могут взаимодействовать с большим числом азот-, серо-, кислородсодержащими соединениями. Скорости и направления путей взаимодействия этих реакций зависит от многих факторов.

1. Структуры витаминов L-аскорбиновой и дегидро-L-аскорбиновой кислот.
2. Энергетических и геометрических параметров реагирующих молекул.
3. Величин зарядов на реакционных центрах витаминов С и атакующих реагентов.
4. Пространственных факторов субстратов и реагентов.
5. Внешних условий (температура, растворитель, рН-среды).

Для целенаправленного синтеза продуктов взаимодействия витаминов С с различными веществами, увеличения чистоты и выхода конечных продуктов необходимо методами кинетики изучение влияния каждого из этих факторов на скорости и направлении протекания реакций.

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

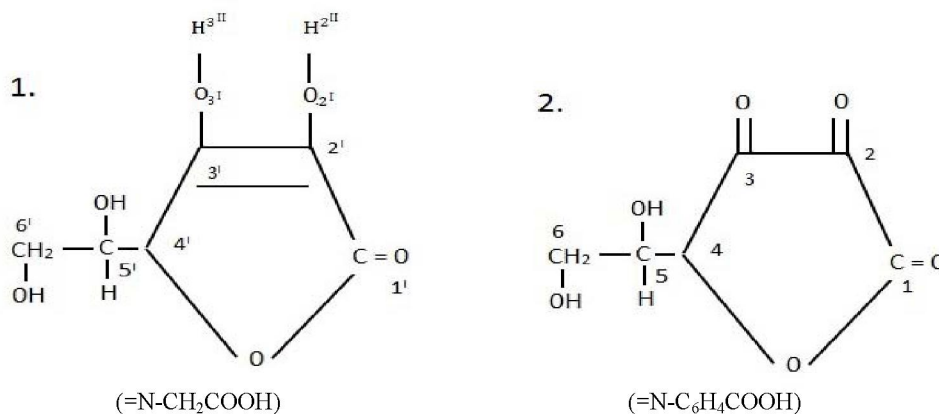


Рисунок 1 – Структуры L-аскорбиновой кислоты и L-аскорбен-глицина (1) и дегидро-L-аскорбиновой кислоты и дегидро-L-аскорбен-ПАБК (2) и нумерация их узловых атомов

Критический анализ литературных, наших экспериментальных и расчетных данных свидетельствуют о возможном участие витаминов С не только в окислительно-восстановительных процессах, но и 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. 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 [2]. Структуры полученных соединений

Таблица 1 – Энергии и величины зарядов на узловых атомах L-аскорбиновой(1) и дегидро-L-аскорбиновых кислот (2) и продуктов их взаимодействия с глицином(1) и ПАБК (2)

L-аскорбиновая кислота	L-дегидроаскорбиновая кислота
$C_1(-0,788)$ $O_1(-0,517)$ $C_2(-0,026)$ $O_2(-0,394)$ $C_3(-0,264)$ $O_3(-0,405)$ $H^*_2(-0,247)$ $H^*_3(-0,265)$	$C^*_1-0,723$ $C_2-0,312$ $O^*_2(-0,347)$ $C_3-0,403$ $O_3(-0,399)$
$E = -63400,32$ ккал/моль $RMS = 0,08518$	$E = -62692,02$ ккал/моль $RMS = 0,09188$
Аскорбен- глицина	Аскорбен-п-аминобензойная кислота
$C_1(-0,473)$ $N_1(-0,276)$ $C_2(-0,061)$ $H^*_2(-0,240)$ $O_2(-0,405)$ $C_3(-0,230)$ $H^*_3(-0,259)$ $O_3(-0,415)$ $E = -81909,71$ ккал/моль $RMS = 0,09612$	$C_1(-0,467)$ $C_2(-0,051)$ $O^*_2(-0,403)$ $C_3(-0,242)$ $O^*_3(-0,406)$ $E = -97198,125$ ккал/моль $RMS = 0,09844$

доказаны методами элементного анализа. Однако эти работы были проведены без учета современных представлений и возможностей, использования современных физико-химических и компьютерных методов. Нами была произведена критическая оценка взаимодействия обеих форм витамина С с нуклеофильными реагентами. Рассмотрим влияние каждого из условий на вероятность и пути протекания реакций нуклеофильного присоединения и замещения, с учетом определения энергетических, геометрических параметров, величин зарядов на узловых реакционных центрах:

1. По энергетике и геометрическим параметрам, представленных в таблице оба витамина близки друг другу.

2. а) Величины зарядов на возможных реакционных центрах ( $C_1, C_2$  и  $C_3$ ) резко отличаются друг от друга. Наибольшей вероятностью к нуклеофильной атаке имеют  $C_1$  (0,788 в L-аскорбиновой кислоте и 0,723 в дегидро-L-аскорбиновой кислоте), т.е. по реакционной способности три атома углерода располагаются в ряд  $C_1 > C_3 > C_2$ . По кислотным свойствам гидроксильные группы при  $C_3$  –ОН Н(0,265) более кислые их по сравнению с  $C_2$ -ОН Н(0,247), поэтому вероятность солеобразования с азотсодержащими реагентами у атома водорода при  $C_3$  будет несколько больше по сравнению с атомом водорода при  $C_2$ . Это подтверждается и величинами положительных зарядов на  $C_3$  (0,403) и  $C_2$  (0,312) атомах углерода. Вероятность нуклеофильной атаки в дегидро-L-аскорбиновой кислоте по  $C_3$  и  $C_2$ -углеродном, атом, будет выше по сравнению с  $C_2$  и  $C_3$  L-аскорбиновой кислоты. б) Чем больше отрицательный заряд (рКа реагента), тем большая вероятность протекания реакций взаимодействия двух форм витамина С с азотсодержащими реагентами.

3. Влияние пространственных факторов играет большую роль на скорости и направление протекания химических процессов. Анализ рассмотрения структур двух форм L-аскорбиновой кислоты на компьютерных и модельных образцах показал, что реакционный центр при  $C_1$  обладает более благоприятными пространственными возможностями для его нуклеофильной атаки по сравнению с  $C_3$  и  $C_2$ . У L-аскорбиновой кислоты ОН-группа при  $C_5$  препятствует присоединению нуклеофила по  $C_3$ , а в дегидро-L-аскорбиновой кислоте возникает препятствие со стороны кето-группы при  $C_2$  и ОН-группы при  $C_5$ .

4. Условия проведения реакций (рН-среды, температура, растворитель) нуклеофильного присоединения и замещения оказывают в ряде случаев огромное влияние на скорости, механизм и направление протекания реакций. Результаты проведенных нами кинетических измерений [3, 4] показали, что в слабокислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода воздуха и окислителей реакции взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с азотсодержащими нуклеофильными реагентами протекает по  $C_1$  –реакционному центру с образованием оснований Шиффа. В присутствии кислорода воздуха или следов окислителя происходит окисления гидроксильных групп L-аскорбиновой кислоты с образованием системы сопряженных связей при этом растворы окрашиваются в красный цвет с  $\lambda_{\max}$  350 и 510 нм. Щелочные среды и повышенные температуры способствуют разрушению витаминов С с образованием многих промежуточных и конечных продуктов.

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 все представленные в работе параметры проведения реакций.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Березовский В.М. Химия витаминов. – М., 1973. – 632 с.
- [2] Метцлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке. – В 3 томах. – М.: Мир, 1980.
- [3] Пищугин Ф.В., Сарыбаева Б.Д. Влияние среды на скорости взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами // Наука и новые технологии. – Бишкек, 2006. – № 1. – С. 149-152.
- [4] Пищугин Ф.В., Сарыбаева Б.Д. Влияние среды на скорости гидролиза продукта конденсации L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. – Бишкек, 2007. – Т. 1, сер. 5, вып. 1. – С. 284-287.

#### REFERENCES

- [1] Berezovskiy V.M. Vitamin chemistry. M., 1973. 632 p. (in Russ).
- [2] Metzler D. Biochemistry. The chemical reactions of living cells. In 3 volumes. M.: Mir, 1980. (in Russ).
- [3] Pishchugin F.V., Sarybaeva B.D. Effect of environment on the rate of interaction of L-ascorbic acid with amino acids. Science and New Technologies. 2006. №1. P. 149-152. (in Russ).
- [4] Pishchugin F.V., Sarybaeva B.D. Effect of environment on the rate of hydrolysis of the condensation product of L-ascorbic acid with amino acids // Bulletin of the KNU n/a Zh. Balasagyn. 2007. Vol. 1, series 5, issue 1. P. 284-287. (in Russ).

### **АЗОТТЫ ОРГАНИКАЛЫҚ АРАЛАСТЫРМАЛАР МЕН С ВИТАМИНДЕРІНІҢ РЕАКЦИЯЛЫҚ ЖӨНІНДЕ КВАНТТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ БАҒА БЕРУ**

**Б. Д. Сарыбаева<sup>1</sup>, Ф. В. Пищугин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Талас мемлекеттік университеті, Талас, Кыргызстан,

<sup>2</sup>Қырғыз Республикасының ғылыми ұлттық академиясының химия және  
химиялық технологиясының институты, Бишкек, Қырғызстан

**Аннотация.** С витаминдерінің азотты органикалық қосылыстар мен реакциялық ынта кванттық-химиялық баға беруге арналады. Энергетикалық, геометриялық параметрлер реакцияға кіруші молекулалардың реакциялық айналардың заряды және оны жүргізудің оптималды шарттары анықталады.

*Поступила 03.06.2015г.*