

*К. А. ДЖУСУПОВА<sup>1</sup>, К. К. ЭРНАЗАРОВ<sup>2</sup>*

(<sup>1</sup>Таласский государственный университет, Талас, Кыргызстан;

<sup>2</sup>Инновационный центр фитотехнологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан)

## МЕТОДИКА СИНТЕЗА ЭФИРОВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ

**Аннотация.** Синтезированы эфиры серосодержащих аминокислот на основании спиртов в присутствии галогеноводородов. Методические сложности реакции этерификация спирта(C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) обусловлены наличием объемистой алкильных групп.

**Ключевые слова:** серосодержащие аминокислоты, реакция этерификации, синтез эфиров аминокислот.

**Түрек сөздөр:** күкіртқұрамды аминоқышқылдары, этерификация реакциялы, аминқышқылдары эфирлеңін синтезі.

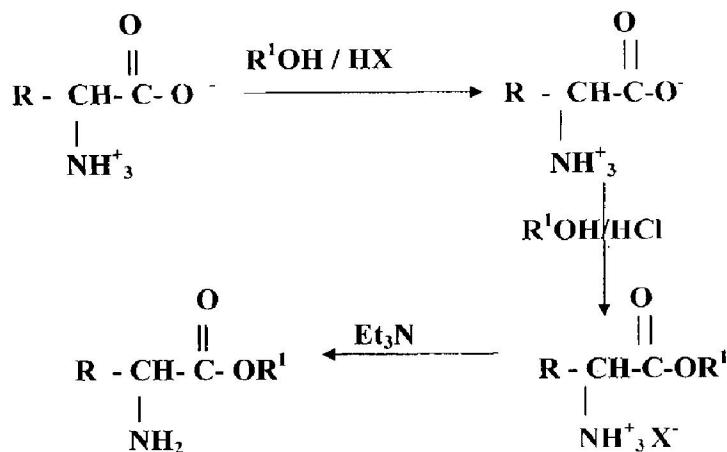
**Keywords:** sulfur-containing amino acids, the esterification reaction, synthesis of amino esters.

Из многочисленных методов синтеза эфиров аминокислот в органической химии использовались лишь немногие [1]. Некоторые дают не вполне удовлетворительные результаты [2].

Имеется ряд методических затруднений, связанных с природой реагентов. В отличие от аналогичной реакции этерификация (C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) спирта протекает достаточно трудно и дает низкий выход.

Методические сложности обусловлены наличием объемистой алкильной группы, а также равно-весие реакции сдвинуто не в желаемую сторону в связи с трудностью полного удаления воды из реакционной смеси.

Синтез эфиров серосодержащих [3] аминокислот в присутствии хлористого водорода проведен классическим методом, но с некоторыми изменениями, при этом был получен ряд новых соединений (схема, таблица 1).



$\text{R} = \text{HSCH}_2, \text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n$

$n = 1, 2$

$\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_{11} - \text{C}_9\text{H}_{19}$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

В результате синтеза эфиров L-цистеина и L-метионина вышеуказанным методом и получен ряд новых соединений (таблица 1).

Таблица 1 – Выход эфиров серосодержащих L-аминокислот  
в присутствии хлористого водорода  $\text{RS} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} - \text{COOR}$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{NH}_2$

$\text{R}'$	$\text{R}$	$n$	Время, ч	Выход, %	Брутто-формула
$\text{C}_5\text{H}_{11}$	H	1	3,10	77	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$
$\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	2	3,00	77	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$
$\text{C}_6\text{H}_{13}$	H	1	3,20	76	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$
$\text{C}_6\text{H}_{13}$	$\text{CH}_3$	2	3,30	76	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$
$\text{C}_7\text{H}_{15}$	H	1	3,40	75	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$
$\text{C}_7\text{H}_{15}$	$\text{CH}_3$	2	3,50	75	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$
$\text{C}_8\text{H}_{17}$	H	1	4,00	74	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$
$\text{C}_8\text{H}_{17}$	$\text{CH}_3$	2	4,20	74	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}$
$\text{C}_9\text{H}_{19}$	H	1	4,20	73	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$
$\text{C}_9\text{H}_{19}$	$\text{CH}_3$	2	4,40	73	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{S}$

Ввиду того, что реакция этерификации является обратимой, необходимо для повышения выхода конечного продукта удалять из зоны реакции образующуюся воду, тем самым, раздвигая равновесие реакции вправо.

Реакция этерификации серосодержащих кислот с разветвленными спиртами (вторичными, третичными) в аналогичных условиях не протекает, но после выдерживания в течение длительного времени и предварительного насыщения реакционной смеси галогеноводородом наблюдается взаимодействие аминокислот со спиртами и образование соответствующего эфира.

Это можно объяснить тем, что третично-амиловый спирт, обладая объемистым радикалом, из-за стерических затруднений с трудом атакует карбонильную группу карбоксила спиртовой группой, что вызывает в итоге понижение выхода целевых продуктов.

Увеличение продолжительности синтеза, по-видимому, обусловлено различием в реакционной способности спиртов: амиловый > нониловый, причем при обработке серосодержащими аминокислотами в эквивалентном соотношении до полного растворения кристаллов образуются хлоргидраты эфиров (полоса колебания  $\text{COO}^-$  при  $1730\text{-}1755 \text{ см}^{-1}$ ). соответствующей кислоты, что подтверждается данными ИК – спектров (широкая полоса колебания  $\text{NH}_3^+$  при  $2700\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$ ) [5]. Обработка избытком спирта в течение одного часа после растворения кристаллов приводит к образованию хлоргидрата эфира серосодержащих кислоты.

С целью изыскания удобного способа получения и повышения выхода целевых продуктов при синтезе эфиров впервые был использован бромистый водород в качестве катализатора, причем для связывания гидробромидов был применен вместо рекомендованных сильных оснований бикарбонат натрия (таблица 2).

Таблица 2 – Выход эфиров серосодержащих аминокислот  
в присутствии бромистого водорода  $\text{RS} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} - \text{COOR}$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

R	R <sup>1</sup>	Время, ч	Выход, %	Брутто-формула
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1	2,2	88	C <sub>8</sub> H <sub>77</sub> NO <sub>2</sub> S
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2	2,4	86	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> S
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	1	2,4	87	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	2	3,1	83	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> S
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	1	3,0	85	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	2	3,5	78	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> S
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	1	3,0	80	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> S

Увеличение выхода эфиров при использовании газообразного бромистого водорода, на наш взгляд, можно объяснить растворением большого количества HBr в спиртовой среде, а следовательно, если сравнить HCl. Так, например, амилцистеинат, полученный в присутствии хлористого водорода за 3,10 час при 139°C, имеет выход эфира 77%, в то время как при этой же температуре, но с использованием бромистого водорода время синтеза сокращается до 2,50 ч, а выход целевого продукта повышается до 88% [4] С другой стороны, бромистый водород, обладая более высокой температурой кипения по сравнению с хлористым водородом, имеет большую подвижность молекул, что также может оказывать влияние на выход эфиров серосодержащих аминокислот.

Увеличение выхода эфиров при использовании газообразного бромистого водорода можно объяснить растворением большого количества HBr в спиртовой среде, а следовательно, если сравнить с HCl, то при равном объеме реакционной смеси, концентрация бромистого водорода будет выше и соответственно связываться с большим количеством аминокислоты, что в конечном итоге, оказывается на выходе целевых продуктов.

С другой стороны, бромистый водород обладает более высокой температурой кипения по сравнению с хлористым водородом и, соответственно, имеет большую подвижность молекул, что в конечном итоге приводит к увеличению выхода эфиров серосодержащих аминокислот.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Gurtius T., Goebel F. Über Glukoll?ther // J. Prakt. Chem. (2). – 1888. – Vol. 37. – P. 151-181.
- 2 Fischer E. Über die ester Aminosäuren // Ber. – 1901. – Vol. 34. – P. 433-454.
- 3 Джусупова К.А. Сложные эфиры цистеина // Вестник КГПУ им. Арабаева. – Бишкек, 2004. – С. 317-320.
- 4 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.
- 5 Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.

## REFERENCES

- 1 Gurtius T., Goebel F. Über Glukoll?ther // J. Prakt. Chem. (2). 1888. Vol. 37. P. 151-181;
- 2 Fischer E. Über die ester Aminosäuren // Ber. 1901. Vol. 34. P. 433-454.

- 3 Dzhusupova K.A. Esters of cysteine. Bulletin of Arabaev KSPU. Bishkek, 2004. P. 317-320. (in Russ.).  
4 Dzhusupova K.A., Bakasova Z.B. Synthesis of esters of methionine. Problems and prospects of Chemistry and Chemical Technologies in Kyrgyzstan. Bishkek: Ilim, 2001. P. 125-129. (in Russ.).  
5 Bellamy L. The Infrared Spectra of Complex Molecules. – M.: IL, 1963. 590 p. (in Russ.).

### Резюме

K. A. Жусупова<sup>1</sup>, К. К. Эрназаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Талас мемлекеттік университеті, Талас, Қыргызстан;

<sup>2</sup>КР ҰҒА Фитотехнологиялар инновациялық орталығы, Бішкек, Қыргызстан)

### ҚҮКІРТҚҮРАМДЫ АМИНҚЫШҚЫЛДАРЫ ЭФИРЛЕРІ СИНТЕЗІНІҢ ӨДІСТЕМЕСІ

Галогенди-сүтегі катысындағы спирттер негізіндегі құқіртқұрамды аминқышқылдары эфирлері синтезделді. ( $C_5-C_9$ ) спиртінің этерификация реакциясының күрделілігіне көлемді алкил топтарының болуы себепші болады.

**Тірек сөздер:** құқіртқұрамды аминоқышқылдары, этерификация реакциялы, аминқышқылдары эфирлөрінің синтезі.

### Summary

K. A. Dzhusupova<sup>1</sup>, K.K. Ernazarov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Talas state university, Talas, Kyrgyzstan;

<sup>2</sup>Innovation phytotechnology centre, National academy of sciences of Kyrgyz Republic, Bishkek, Kyrgyzstan)

### METHODS ESTERS SYNTHESIS OF SULFUR AMINO ACIDS

Esters of sulfur amino acids on the basis of the presence of hydrogen halides alcohols are synthesized. Methodical complexity esterification reaction of alcohol ( $C_5-C_9$ ) due to the presence of bulky alkyl groups.

**Keywords:** sulfur-containing amino acids, the esterification reaction, synthesis of amino esters.