УДК 544.47:577.16

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ L-АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С АЗОТОСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

[1]Сарыбаева Б.Д., [2]Пищугин Ф.В., [2]Тулебердиев И.Т.

[1]Таласский государственный университет, Талас, e-mail: baktygul_1@mail.ru;
[2]Национальная Академия Наук Кыргызской Республики,
Институт химии и химической технологии, Бишкек

Изучены кинетика и механизм взаимодействия L-аскорбиновой и L-дегидроаскорбиновых кислот с никотинамидом, аминокислотами. Разработаны методы синтеза продуктов взаимодействия и конденсации L-аскорбиновой кислоты с никотинамидом, аминокислотами, аминами, установлены их структуры современными физико-химическими методами (элементный анализ, УФ-, ИК-спектроскопии, ТСХ, поляриметрия). Результаты проведенных исследований могут быть использованы в качестве моделей в биохимических процессах с участием витаминов С, в качестве новых биологически активных лекарственных и витаминных препаратов в медицине, в ветеринарии, сельском хозяйстве.

Ключевые слова: кинетика, механизм, взаимодействие, никотинамид, аминокислота, амины, структура, метод, поляриметрия, спектроскопия, элементный анализ

KINETICS AND THE MECHANISM OF INTERACTION OF L-ASCORBIC ACID WITH NITROGEN-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS

[1]Sarybaeva B.D., [2]Pischugin F.B., [2]Tuleberdiev I.T.

[1]Talas state university, Talas, e-mail: baktygul_1@mail.ru;
[2]National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic
Institute of chemistry and chemical technology, Bishkek

The kinetics and the mechanism of interaction L-ascorbic and L-dehydroascorbic of acids with Nicotinamidum, amino acids are studied. Methods of synthesis of products of interaction and condensation of L-ascorbic acid with Nicotinamidum, amino acids, amines are developed; their structures are established by modern physical and chemical methods (an ultimate analysis, UF-, IK-spectroscopies, TSH, a polarimetry). Results of the conducted researches can be used as models in biochemical processes with participation of vitamins C, as new biologically active medicinal and vitamin preparations in medicine, in veterinary science, agriculture.

Keywords: kinetics, mechanism, interaction, nicotinamidum, amino acid, amines, structure, method, polarimetry, spectroscopy, ultimate analysis

Основная биохимическая роль антискорбутного витамина сводится к биохимическим процессам. Однако биологическое и химическое значение антискорбутного витамина, по-видимому, многообразна. Так, например, сравнительно недавно в ряде работ было обнаружено, что антискорбутный витамин вместе с Fe (II) и O_2 служит мощным неферментативным гидроксилирующим реагентом для ароматических соединений. Как и гидролазы, этот реагент участвует в процессе превращения фенилаланина в тирозин. Имеется ряд работ по взаимодейтствию антискорбутного витамина с ароматическими аминами, фенилгидразином, никотинамидом [1, с. 22–25]. Эти работы преимущественно синтетического профиля.

Работа посвящена изучению кинетики и механизма взаимодействия антискорбутного витамина и его окисленной формы с никотинамидом, различными по структуре аминокислотами и ароматическими аминами. В литературе имеется большое количество работ, посвященных изучению биохимической роли антискорбутных витаминов и их производных. Подавляющая часть работ посвящена изучению их окислительно-восстановительных свойств при взаимодействии с различными химическими и биохимическими реагентами [2, с. 1184; 3, с. 665–667]. Антискорбутный витамин, как показали наши исследования, имеет несколько ультрареакционных точек в нуклеофильных реакциях, которые, как правило, протекают одновременно с образованием большого количества промежуточных и конечных продуктов. Выделение, очистка, установление их структуры представляет огромные трудности – из-за низких выходов конечных продуктов и сложности их разделения [4, с. 2247–2253; 5, с. 1655–1668]. Решение этих проблем можно осуществить только путем изучения кинетики и меха-

низма этих реакций, расчетом их скоростей и определения направления их протекания, раскрытие активных, стереометрических мер первоначальных, переходных и окончательных исходов, выделения и идентификации их актуальными физическими и химическими способами.

При недостатке витамина PP у детей развивается пеллагра, основными признаками которой является диарея (приводящая к истощению), деменция (нарушение психики и мышления) и в более тяжелых случаях – дерматит. Для профилактики гиповитаминоза витамин PP назначают детям, страдающим ахилией, энтеритами, колитами, аскоридозом, лямблиозом, язвенной болезнью, при которых нарушено всасывание витамина. С лечебной целью никотиновую кислоту или ее амид применяют для устранения авитаминоза и признаков гиповитаминоза; для ликвидации явлений гипоксии и ацидоза у детей с пневмониями, шоком, различными токсикозами, для стимуляции анаболических процессов при лечении гипотрофий, заболеваний печени [6, с. 2233–2237].

Привлекают внимание синтез и исследование кинетики и механизма сольватация антискорбутного витамина с никотинамидом.

При исследовании сольватации антискорбутного витамина с аминокарбоновыми кислотами использовались аминокарбоновые кислоты (аминоуксусная кислота, Д,L-α-2-аминокапроновая кислота, β-2-аминокапроновая кислота, L-диаминогексановая кислота) выпуска румынского предприятия «Реанал», вдобавок не иностранные реактивы знака «химически чистые». Возникновением воздействия начиналось старт соединение первоначальных составов.

Методика эксперимента

Изучение кинетики и механизма конденсации антискорбутного витамина с ароматическими аминами также аминокарбоновыми кислотами показало, что скорости реакций их взаимодействия зависят от не которых факторов: кето-ендиольного равновесия антискорбутного витамина, по причине основности также строения нуклеофильного агента, катализатора и от условий проведения эксперимента.

Согласно литературным данным [7, с. 19–57], наибольшей реакционной способностью в антискорбутном витамине в воздействиях нуклеофильного слияния обладает C_1-углеродный акцептор, поэтому присоединение нуклеофильного флокулянта происходит, прежде всего, по этой реактивной точке. Из двух таутомеров (енол- и кето-формы) наибольшей вероятностью присоединения ароматических аминов и аминокарбоновых кислот обладает окисленная форма антискорбутного витамина. Поэтому скорость присоединения ароматических аминов и аминокарбоновых кислот зависит от концентрации кето-формы, которая в свою очередь, зависит от скорости перехода антискорбутного витамина в окисленную форму.

Темп конденсации в целом складывается из темпа перехода антискорбутного витамина в окисленную форму (V_1) и темпа взаимодействия окисленной формы с ароматическими аминами и аминокарбоновыми кислотами (V_2):

$$V_{конд} = V_1 + V_2.$$

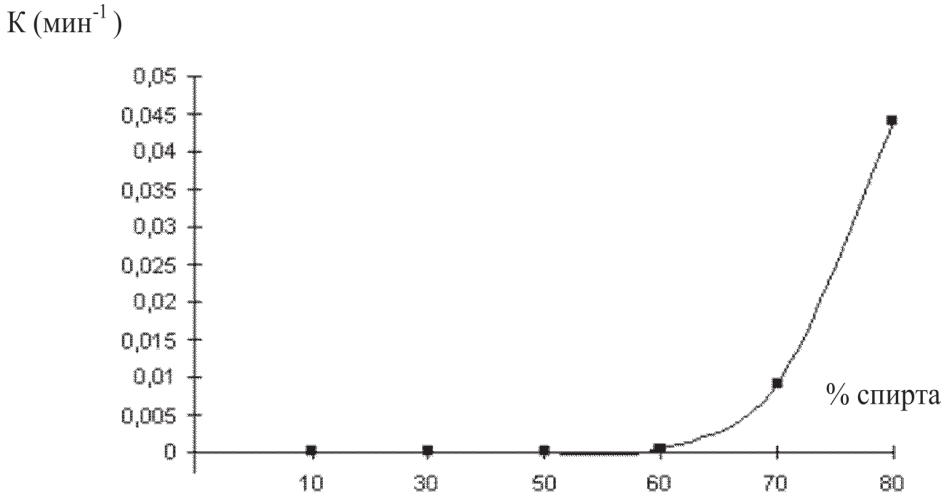

Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции от %-ного содержания спирта в водно-спиртовых буферных растворах (T = 20 °C)

Кинетика сольватации антискорбутного витамина с никотинамидом

Как объект исследования были взяты антискорбутный витамин и никотинамид модели «химически чистый», как растворитель применяли водно-спиртовые буферные растворы, приготовленные по методике.

За возникновение воздействия утверждается мгновение соединения смеси антискорбутного витамина и никотинамида. Как показали предшествующие исследования, при смешивании термостатированных смесей в итоге сольватации ингредиентов образуется желтая окраска и другой предел впитывания в районе 360 нм.

Таким образом, воздействие сольватации антискорбутного витамина с аминокарбоновыми кислотами, ароматическими аминами и никотинамидом в целом эндотермический процесс [8, с. 149–152].

Кинетика воздействия сольватации антискорбутного витамина с аминокарбоновыми кислотами

Как показали предшествующие исследования, при слиянии смеси в итоге сольватации частей образуется сперва бледновато-розовая, со временем переходящая в гранатовый цвет, насыщенность которого с периодом увеличивается с образованием других (неспецифичных для начальных субстанций) пределов всасывания в районе 360 нм и 510 нм, насыщенность которых с периодом возрастает [9, с. 284–287]. Стехиометрические смеси антискорбутного витамина и аминокарбоновые кислоты (аминоуксусная кислота, Д,L-α-2-аминокапроновая кислота, β-2-аминокапроновая кислота, L-диаминогексановая кислота) соединялись и сохранялись в продолжение 24 часов, тем временем составы окрашивались в насыщенно-гранатовый оттенок. Смеси парили при температуре 25 °С. Появившие гранатовые гущи очищали из пропилового спирта [10, с. 18].

Анализ кинетических кривых и расчет констант скоростей показывает, что суммарный темп сгущения антискорбутного витамина зависит от темпа перехода антискорбутного витамина в окисленную форму, эта стадия по сравнению со стадией сольватации кето-формы с ароматическими аминами и аминокарбоновыми кислотами является лимитирующей.

Как выявили наши обследования, сольватация антискорбутного витамина в недостатке в реактивных смесях кислорода атмосферы или закислителей с аминокарбоновыми кислотами предпочтительно происходит по C_1-углеродному акцептору, содержащему значительно больший резерв на этой реактивной точке с появлением неокрашенных оснований Шиффа:

Итог проделанных нами экспериментальных исследований в том [11, с. 207–212; 12, с. 49–53], что в слабокислотных также незаряженных средах в недостатке кислорода атмосферы также закислителей воздействие сольватации антискорбутного витамина с азотовключающими, обладающими свободной парой электронов веществами протекает по C_1-ультрареакционной точке с появлением оснований Шиффа.

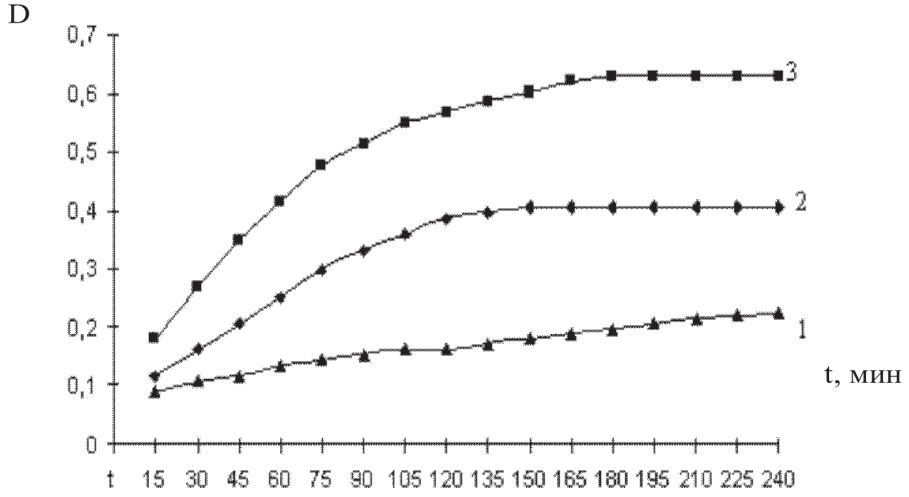

Рис. 2. Кинетика сольватации антискорбутного витамина с никотинамидом при различных температурах в 70% буферном растворе (λ 360 нм, 1–20 °С, 2–30 °С, 3–40 °С). Кинетика сольватации антискорбутного витамина с никотинамидом при различных температурах в 70% буферном растворе при λ 360 нм показала, что энергия активации равна: $E_{акт}$ = 105,7 Дж/моль

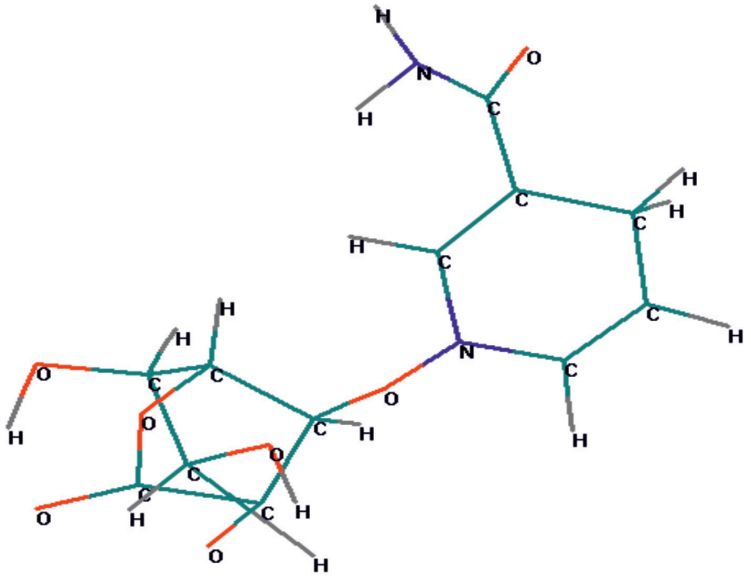

Рис. 3. Итог сольватации антискорбутного витамина с никотинамидом в хиноидной структуре

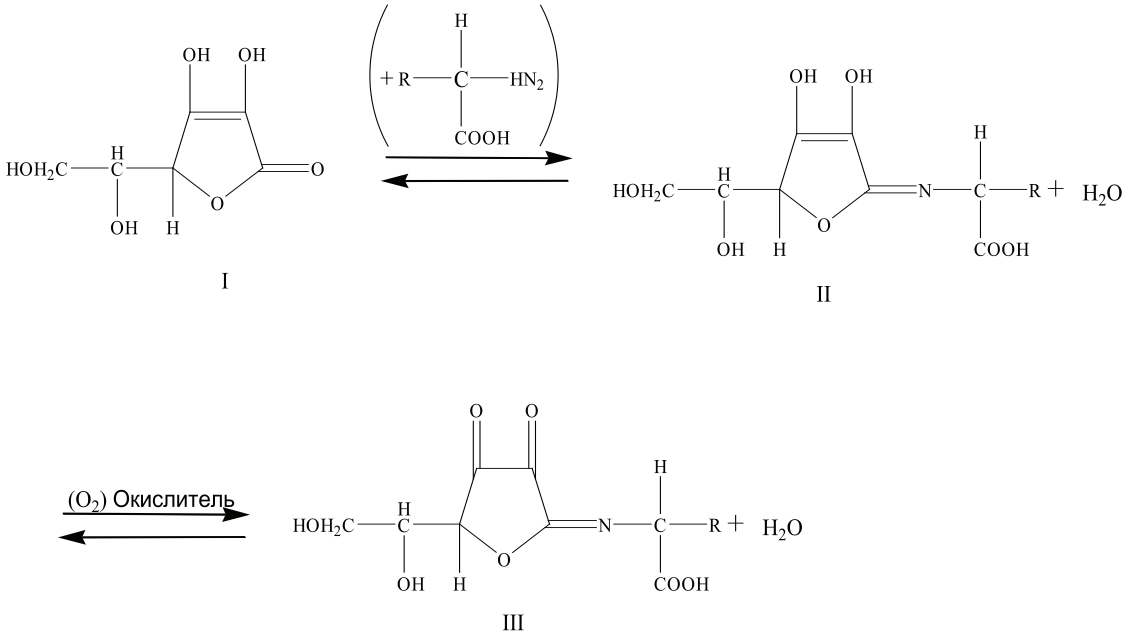

Рис. 4. Сольватация антискорбутного витамина с аминокарбоновыми кислотами

Результаты исследования кинетики и механизма сольватации антискорбутного витамина с аминокарбоновыми кислотами, ароматическими аминами и никотинамидом проявили, что процесс складывается из двух стадий:

1. Стадии перехода антискорбутного витамина в окисленную форму.

2. Стадии конденсации окисленной формы с аминокарбоновыми кислотами, ароматическими аминами и никотинамидом по C_1-акцептору с возникновением оснований Шиффа.

Список литературы

1. Wenner W. The reaction of L-ascorbic and D-isoascorbic acid with nicotinic acid and its amide / W. Wenner // J. Org. Chem. – 1949. – V. 14. – P. 22–25.

2. Baile C.W. A Study of the Binary System Nicotinamide – Ascorbic Acid / C.W. Baile, I.R. Bricht and I.I. Iasper // J. Am. Chem.Soc. – 1945. – V. 67. – P. 1184.

3. Романчук П.С. Стабилизирующее действие магния на аскорбиновую кислоту / П.С. Романчук // ДАН СССР. – 1957. – Т. 117. – С. 665–667.

4. Khadem H. Studies On Dehydro-L-Ascorbic Acid Arylozasones / H. Khadem, S. Ashry // J. Am.Chem.Soc. – 1968. – P. 2247–2253.

5. Предводителев Д.А. Синтез и превращения фосфитов 5,6-О-изопропилиден-L-аскорбиновой кислоты / Д.А. Предводителев, М.А. Маленковская, А.Р. Беккер, Л.К. Васянина, Э.Е. Нифантьев // Журнал органической химии. – 1991. – Т. 27. – В. 8. – С. 1655–1668.

6. Штамм Е.В. Катализ окисления аскорбиновой кислоты ионами Cu^{2+} / Е.В. Штамм, А.П. Пурмаль, Ю.И. Скурлатов // Журнал физической химии. – 1974. – № 9. – С. 2233–2237.

7. Березовский В.М. Химия витаминов / В.М. Березовский. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – С. 19–57.

8. Пищугин Ф.В., Сарыбаева Б.Д. Влияние среды на скорости взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами / Ф.В. Пищугин, Б.Д. Сарыбаева // Наука и новые технологии. – 2006. – № 1. – С. 149–152.

9. Пищугин Ф.В., Сарыбаева Б.Д. Влияние среды на скорости гидролиза продукта конденсации L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами / Ф.В. Пищугин, Б.Д. Сарыбаева // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. – 2007. – Т. 1, сер. 5, вып. 1. – С. 284–287.

10. Иванов В.Г. Практикум по органической химии / В.Г. Иванов, О.Н. Гева, Ю.Г. Таверова. – М.: Академа, 2002. – 18 с.

11. Сарыбаева Б.Д., Пищугин Ф.В. Биологическая роль модифицированных витаминов С, РР, H_1 / Б.Д. Сарыбаева, Ф.В.Пищугин // Сборник статей по материалам LIX международной научно-практической конференции. Инновации в науке. – 2016. – № 2(51). – С. 207–212.

12. Сарыбаева Б.Д., Пищугин Ф.В. Окислительно-восстановительные превращения продуктов взаимодействия аскорбиновой кислоты с азотсодержащими органическими соединениями / Б.Д. Сарыбаева, Ф.В. Пищугин // Символ науки. – 2016. – № 3. – Ч. 4. – С. 49–53.