

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛИРОВАННЫХ АМИНОКИСЛОТ

Кокоева А.А.*[,] Малкандуев Ю.А., Бегиева М.Б.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*al-aneta@mail.ru

Аннотация. В данной статье рассматриваются оптические свойства алкилированных аминокислот, что влияет на их спектроскопические характеристики, такие как абсорбция и флуоресценция, и делает их интересными для исследования в области химии и биохимии. В работе анализируются изменения в оптических свойствах, в зависимости от длины алкильной цепи и структуры подструктур, что позволяет выявить закономерности, влияющие на взаимодействие таких аминокислот с окружающей средой. Рассматриваются потенциалы применения алкилированных аминокислот в оптической и сенсорной технологиях, а также в медицине.

Ключевые слова: аминокислоты, радикальная полимеризация, алкилирование аминокислот, нанокомпозит, модифицированная глина, оптическая активность, удельное вращение плоскости поляризации, угол поворота

OPTICAL PROPERTIES OF ALKYLATED AMINO ACIDS

Kokoeva A.A., Malkanduev Yu.A., Begieva M.B.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. This paper discusses the optical properties of alkylated amino acids, which affects their spectroscopic characteristics such as absorption and fluorescence, making them interesting for research in the field of chemistry and biochemistry. The paper analyzes changes in optical properties depending on the length of the alkyl chain and the structure of the substructures, which allows us to identify patterns that affect the interaction of such amino acids with the environment. The potential for the use of alkylated amino acids in optical and sensor technologies, as well as in medicine, is also discussed.

Keywords: amino acids, radical polymerization, alkylation of amino acids, nanocomposite, modified clay, optical activity, specific rotation of the plane of polarization, rotation angle

Введение

Аминокислоты являются основными строительными блоками белков и играют важную роль в биохимических процессах, происходящих в живых организмах. В последние десятилетия внимание ученых все больше привлекают алкилированные аминокислоты, которые представляют собой производные аминокислот, в молекулы которых введены алкильные группы. Эти изменения не только влияют на физико-химические свойства молекул, но и существенно изменяют их взаимодействие в биологических системах, а также оптические характеристики. Оптические свойства алкилированных аминокислот имеют большое значение для понимания механизмов их действия в биосистемах. Алкилирование может изменить уровень полярности аминокислот, их способность к образованию водородных связей и пространственную конфигурацию, что, в свою очередь, отражается на их взаимодействии с другими молекулами. Изменения в структуре молекул приводят к заметным изменениям в их спектроскопических свойствах, таких как поглощение света и флуоресценция. Это открывает новые горизонты для их применения в различных областях, включая фотонику, визуализацию в биомедицине и разработку но-

вых сенсорных систем. Кроме того, изучение оптических свойств алкилированных аминокислот может помочь в разработке эффективных лекарственных препаратов и диагностических систем. Например, эти свойства могут быть использованы для создания новых флуоресцентных красителей, специфичных к определённым биомолекулам, что может оказывать влияние на методы диагностики и терапию различных заболеваний.

Тем не менее, несмотря на всеобъемлющий интерес к алкилированным аминокислотам, существует недостаток систематически собранных данных о спектроскопических исследованиях этих соединений. Это создает необходимость для более глубокого анализа и понимания их оптических характеристик. В данной статье мы сосредоточимся на исследовании оптических свойств алкилированных аминокислот, рассмотрим методы их изучения и представим результаты, которые помогут углубить наши знания в этой области и расширить возможности применения алкилированных аминокислот в науке и промышленности.

Из известных в настоящее время классов веществ важное место занимают алкилированные α -аминокислоты. Это связано с широким спектром применения в качестве лекарственных средств обладающих нейропротекторными свойствами электролитов для химического нанесения металлических покрытий, с целью укрупнения частиц осадка и т. д. [1–4]. С другой стороны, алкилированные аминокислоты являются потенциальными биологически активными веществами [5]. В настоящее время они уже входят в состав современных высокоактивных противораковых и болеутоляющих препаратов, средств для борьбы с наркотической зависимостью и других важных медицинских средств. С этих позиций значительный теоретический и практический интерес представляет разработка методов синтеза алкилированных α -аминокислот. В настоящее время не вызывает сомнения перспективность использования так называемых «умных» полимеров для решения проблемы направленного транспорта лекарственных препаратов в живом организме. Одним из наиболее универсальных способов получения лекарственных препаратов направленного действия является иммобилизация лекарства на полимерном носителе, способном выполнять векторные функции, т. е. транспортировать лекарство в определенный участок организма. К таким носителям следует отнести полимеры, макромолекулы которых могут при изменении некоторых параметров претерпевать конформационные изменения, приводящие к фазовым переходам [6]. Биологически активные полипептиды являются именно такими полимерными материалами. Введение алкилирующих групп в аминокислотные составляющие пептидов приводит к увеличению биологической активности пептидных звеньев, конформационным ограничениям и, кроме того, увеличивает метаболическую стабильность [7]. Алкилированные α -аминокислоты могут быть получены непосредственно от соответствующих аминокислот, но ключевой шаг – окисление функциональной аминогруппы, чтобы создать соответствующую α -нитрокислоту в реакции с быстрой и очень высокой выработкой, сопровождаемой алкилированием передачи фазы и наконец сокращением к желаемой α -алкилированной аминокислоте. Интерес к исследованию оптических свойств в нанотехнологии обусловлен ярко выраженной практической направленностью и рядом преимуществ.

Целью работы была отработка методики синтеза мономера и нанокомпозитов, подтверждение структуры и исследование оптически активных свойств, определение величины удельного вращения плоскости поляризации $[\alpha]$ для алкилированных аминокислот – N,N-диаллилвалина (N,N-DV) и N,N-диаллиллейцина (N,N-DL).

Метод исследования

Спектры ^{13}C ЯМР регистрировались на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» с рабочей частотой на ядрах ^{13}C 10,115 МГц, при температуре 35–40°C. Точность измерения химических сдвигов составило $\pm 0,03$ м.д.

ИК-спектры регистрировались на Spekord M-82 в области 4000–400 см $^{-1}$. Тонко измельченный образец полимера смешивается с порошком KBr и прессуется под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95 %.

Оптические свойства мономеров изучали с помощью универсального поляриметра СУ-4. При T = 293 К при разной концентрации мономеров в 6 н растворе соляной кислоты. Для оптически активных веществ угол поворота определяли формулой

$$\varphi = [\alpha] l C,$$

где φ – угол поворота, C – концентрация раствора (масса вещества в единице объема), l – толщина слоя

раствора (длина трубки с раствором), $[\alpha]$ – удельное вращение плоскости поляризации и численно равен углу поворота (в градусах), при $C=1 \text{ г}/\text{см}^3$. В экспериментах использовали реагенты отечественного производства марки х.ч.

Валин (аминоизопентановая кислота Val, V) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ – типичная алифатическая аминокислота. Валин – необходимый компонент пищи для животных и человека (незаменимая кодируемая аминокислота). Встречается во всех организмах в свободном виде и в составе белков, входит в состав некоторых антибиотиков (например, валиномицина). В организме происходит обратимое превращение L-валина в кетоизовалериановую кислоту.

Лейцин (аминоизогексановая кислота, 2-амино-4-метилвалериановая кислота, Leu, L) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, молекулярная масса 131,17; бесцветные кристаллы. По химическим свойствам – типичная алифатическая α -аминокислота, L-лейцин – необходимый компонент пищи для человека и животных (незаменимая аминокислота). Встречается во всех организмах в составе молекул белков и пептидов. D-лейцин входит в состав грамицидина А и некоторых других природных веществ.

Бромистый и хлористый аллил сушили над хлористым кальцием, а затем перегоняли над хлоридом кальция, температура кипения бромистого аллила – 69,5–70,0 °C.

Инициатор – персульфат аммония (ПСА), продукт марки «ч.д.а.» Перекристаллизовывали из биодистилированной воды, сушили в вакууме до постоянного веса.

Активированную натриевую форму монтмориллонита готовили из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская Республика), катионообменная емкость 95 мг экв / 100 г глины. Модифицированную органоглину использовали для получения полимерного композита. Нанокомпозиты получали введением в реакцию радикальной полимеризации при достижении полного диспергирования натриевой формы монтмориллонита (0,3-3,0 % от массы мономера) в присутствии ради칼ного инициатора персульфата аммония.

Результаты и их обсуждение

В наших исследованиях проводили реакцию алкилирования двух L-аминокислот: L-валина и L-лейцина.

Получение N,N-диаллилвалина

Мономер получали алкилированием L-валина хлористым аллилом при охлаждении. В водно-спиртовом растворе валин превращали в натриевую соль воздействием раствора щелочи, затем при охлаждении при капывали хлористый аллил в течение 15–30 – мин, температуру синтеза доводили до 75 °C и синтез проводили при данной температуре в течение 3–5 – часов, что приводило к получению N,N-DV. После окончания реакции реакционную смесь постепенно вливали в сухой ацетон порциями. Мономер в виде хлопьев собирался на поверхности ацетона, при этом соли выпадали в осадок. Хлопья отфильтровывали на воронке Бюхнера, тщательно промывали сухим ацетоном, затем в эксикаторе сушили над оксидом фосфора (V) до постоянного веса. Мономер светло-коричневого цвета с температурой плавления 354 °C с разложением, а исходной аминокислоты – 295–298 °C. Структура синтезированного мономера N,N-DV подтверждена ^{13}C – ЯМР спектроскопией.

Получение N,N-диаллиллейцина

Мономер получали алкилированием L-лейцина хлористым аллилом при охлаждении. Температуру реакционной смеси доводили до 75 °C и синтез проводили при данной температуре в течение 6–8 часов, что приводило к получению N,N-DL. После окончания реакции реакционную смесь постепенно вливали в сухой ацетон порциями. Мономер в виде хлопьев собирался на поверхности ацетона, при этом соли выпадали в осадок. Хлопья отфильтровывали на воронке Бюхнера, тщательно промывали сухим ацетоном, затем в эксикаторе сушили над оксидом фосфора (V) до постоянного веса. Мономер светло-желтого цвета с температурой плавления – 370±2 °C с разложением, а исходной аминокислоты – 332 °C. Почти все природные биологические соединения, содержащие хиральный центр, встречаются только в какой-нибудь одной стереоизомерной форме D или L. За исключением глицина, у которого нет асимметрического атома углерода, все аминокислоты, входящие в состав молекул белков, являются L-стереоизомерами. Этот вывод был сделан на основе многочисленных тщательно проведенных химических исследований, в которых оптические свойства аминокислот сопоставлялись с их поведением в химических реакциях (таблица).

Таблица

Значения угла поворота и удельного вращения плоскости поляризации
для аминокислот и их алкильных производных

Вещество	C , г/см ³	T , K	φ , °	[]
L-валин	0,2	293	4,9 [10]	+27 [10]
L-лейцин			2,1 [10]	+15,6 [10]
N,N- диаллилвалин			0,25	+6,5
N,N-диаллиллейцин			0	0

Заключение

Из полученных данных видно, что мономер N,N-DV является оптически L – активным. При этом значение угла поворота и значение удельного вращения плоскости поляризации меньше, чем в исходной L-валине. Исследования показали, что N,N-DL теряет оптическую активность. Исследования показали, что введение алкильных заместителей в структуру α-аминокислот и, следовательно, увеличение гидрофобности мономера способствует уменьшению оптической активности, вследствие влияния стерических факторов. Эти данные подтверждаются полученными нами значениями $[\alpha] = +6,5$ для N,N-DV, – и $[\alpha] = 0$ для N,N-DL.

Результаты исследования могут быть полезны для разработки новых материалов с заданными оптическими свойствами и для улучшения понимания функциональных возможностей аминокислот в биологических системах.

Библиография

1. Дрябина С.С., Малышева Ж.Н., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Регулирование устойчивости водных дисперсий катионными полиэлектролитами // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2019. № 12 (235). С. 43–59.
2. Кокоева А.А., Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Докшукина М.А. Кондуктометрический метод определения электропроводности растворов полиэлектролитов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. № 11. С. 177–183.
3. Альмова А.А. Синтез и исследование физико-химических свойств поли- N,N-диаллиламиноэтановой кислоты // В мире научных открытий. 2001. № 9-1 (21). С. 355–362.
4. Горбунова М.Н., Воробьева А.И., Толстиков А.Г., Монаков Ю.Б. N-винилпирролидон в реакциях радикальной сополимеризации // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49, № 2. С. 3–22.
5. Альмова А.А., Бегиева М.Б., Хараев А.М., Сивов Н.А., Малкандуев Ю.А. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2012. № 3. С. 53–58.
6. Патент РФ № 2439086. Поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев, А.К. Микитаев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова. Опубл. 10.01.2012 г. Бюл. № 1.
7. Бегиева М.Б., Кокоева А.А., Геккиева З., Малкандуев Ю.А. Синтез диаллиламиноэтановой кислоты и определение электропроводных свойств материалов на ее основе // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8, № 3. С. 32–39.