Таблица 1

Результаты тестирования каталитических систем

Катализатор	TOF_{30} моль анизола/(моль Ме·с)	$S_{ЦГmax}$, %	Конверсия (при S_{max}),%	Время достижения конверсии, мин
5%-Pd/C_1	3.47	68.9	90.1	163
5%-Pd/C_2	3.97	57.1	89.6	103
5%-Pd/Al_2O_3	1.57	11.2	98.1	283
5%-Pt/Al_2O_3	2.91	14.3	99.5	283
3%-Pt/MN-270	3.06	85.0	88.5	223
4.5%-Pt/MN-270	3.10	91.0	89.9	163

Как следует из представленных данных, наиболее эффективными каталитическими системами для конверсии анизола в циклогексан являются Pt- и Pd-содержащие системы, нанесенные на углеродный и полимерный носитель. При использовании этих катализаторов в процессе реакции образовывались такие соединения, как циклогексан, метилциклогексан, бензол и толуол, при этом достигалось высокое значение селективности по циклогексану. Наибольшая селективность по циклогексану наблюдалась для платиновых катализаторов, нанесенных на полимерный носитель (сверхсшитый полистирол). Как видно из таблицы, выбранные катализаторы характеризуются близкими значениями конверсии субстрата при максимальной селективности, однако время достижения данной конверсии различается, что объясняется различными значениями активности катализаторов.

Список использованной литературы:

1. Gopakumar, S.Th. Bio-oil Production through Fast Pyrolysis and Upgrading to «Green» Transportation Fuels // Auburn University, Alabama. – 2012. –196 p.
2. Cullen, D. Enzymology and Molecular Biology of Lignin Degradation Straw lignin biodegradation of Progress // The Mycota III Biochemistry and Molecular Biology, 2nd Edition. – 1996. – p. 295-312.
3. Huber, G.W. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering // Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 106(9). - P. 4044-4098.
4. Furimsky, E. Catalytic hydrodeoxygenation // Applied Catalysis A: General. – 2000. – Vol. 199. – p. 147-190.
5. Marinangeli, R. Opportunities for biorenewables in oil refineries, in: Department of Energy Final Technical Report // U.S. Department of Energy, Des Plaines. – 2005. –52 p.

© Густова А.В., Степачёва А.А., 2016

УДК 547. 466. 26.

Жусупова Кулмайрам Алтымышбаевна,
Зав.кафедрой химии ТалГУ, к.х.н., доцент
г. Талас, Кыргызстан
E-mail: kulmairam@mail.ru
Джуманазарова Асылкан Зулпукаровна
Зав.научно-организационным отделом президиума НАН КР
д.х.н., проф.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭФИРОВ ЦИСТЕИНА И ИХ СВОЙСТВ

Аннотация

На основе реакций цистеина с одноатомными спиртами и их изомерами (C_3-C_9) в присутствии хлористого водорода выделены сложные эфиры аминокислот и идентифицированы химических и физико-химических методов анализа. Изучены их бактерицидную активность и токсичность. Установлены связи между физико-химическими свойствами соединений и дескрипторами.

Ключевые слова

Синтез, цистеин, метод, одноатомные спирты, катализатор, хлористый водород, выход, ИК-спектр, программа PASS, бактерицидный, топологический индекс, токсичный.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по синтезу биологически активных веществ на основе аминокислот, в сочетании с различными органическими и неорганическими веществами. Известно, что аминокислоты, наряду с витаминами, гормонами, ферментами и другими веществами, являются необходимыми компонентами жизнедеятельности организма. Отсутствие или недостаток, а иногда и избыток этих веществ или нарушение их обмена приводит к развитию различных патологических процессов. Способность некоторых производных аминокислот избирательно блокировать процесс в чужеродных клетках используется, в частности, в борьбе со злокачественными опухолями [1, с. 52.].

Цистеин, как таурин входит в состав веществ, повышающих устойчивость организма к различным инфекциям. Во многих странах для профилактики лучевой болезни, при терапии злокачественных новообразований большими дозами назначают хлорпроизводные цистеина [2, с.116].

Поэтому синтез новых эфиров L-аминокислот, на основе с одноатомными спиртами и их изомерами, изучение их физико-химических свойств и биологической активности, определение областей их практического использования является актуальный задачей.

Из многочисленных имеющихся в препаративной органической химии синтез эфиров аминокислот и получение из указанных соединений основным является метод примененный Курциусом [3, с.151].

В результатов синтеза эфиров L-цистеина с одноатомными спиртами ($C_3H_7 – C_9H_{19}$ и их изомерами присутствии хлористого водорода получен ряд новых соединений (схема 1., табл. 1.). [4, с.100].

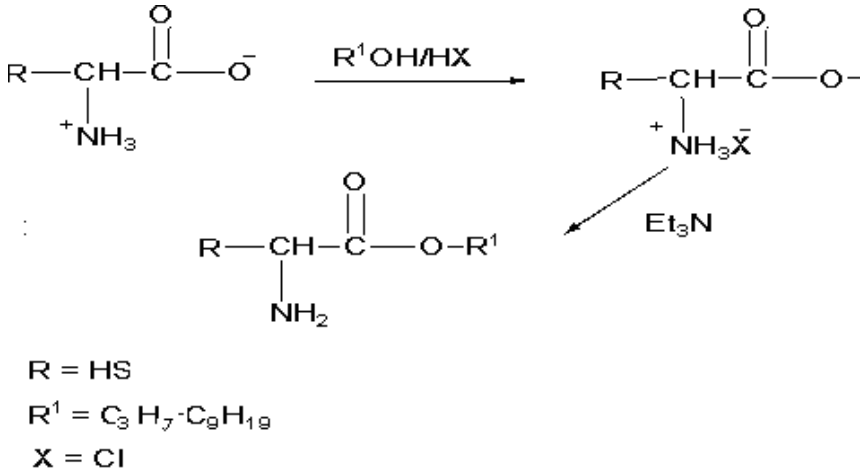


Схема 1

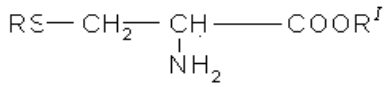
Синтез эфиров аминокислот в присутствии хлористого водорода

Введение в молекулу карбоновой кислоты в α - положение NH_2 –группу(аминокислота) существенно изменяет и вероятность протекания этерификации, и скорости, и пути протекания этой реакции. NH_2 – группа, и сходящаяся по соседству с карбоксильной группой в аминокислотах, являясь сильным донором электронов, значительно снижает положительный заряд на атоме углерода COOH- группы, что в конечном счете затрудняет вероятность нуклеофильной атаки атома кислорода в спирте, а следовательно уменьщает выходы ее эфиров

В присутствии кислотных катализаторов происходит протонирование NH_2 – группы, в результате чего $^+NH_3$ – группа превращается в очень сильный акцептор электронной плотности. При этом положительный заряд на атоме углерода в COOH группе значительно возрастает, увеличивая тем самым вероятность нуклеофильного замещения и присоединения.

Таблица 1

Выход эфиров серосодержащих L– аминокислот



в присутствии хлористого водорода

№	R^1	R	Время, час.	Выход, %	Брутто - формула
1	C_3H_7	H	2,30	82	$C_6H_{13}NO_2S$
2	C_3H_7 изо	H	2,40	83	$C_6H_{13}NO_2S$
3	C_4H_9	H	2,50	81	$C_7H_{15}NO_2S$
4	C_4H_9 изо	H	3,0	80	$C_7H_{15}NO_2S$
5	C_5H_{11}	H	3,10	77	$C_8H_{17}NO_2S$
6	C_5H_{11}изо	H	3,15	75	$C_8H_{17}NO_2S$
7	C_6H_{13}	H	3,20	76	$C_9H_{19}NO_2S$
8	C_7H_{15}	H	3,40	75	$C_{10}H_{21}NO_2S$
9	C_8H_{17}	H	4,00	74	$C_{11}H_{23}NO_2S$
10	C_9H_{19}	H	4,50	75	$C_{12}H_{25}NO_2S$

В спектрах исследуемых эфиров цистеина полосы поглощения в интервале 1735–1750$см^{-1}$ характерны для νC=0 групп, а широкая полоса поглощения в области 3000 $см^{-1}$ характерна для гидрохлоридов - NH^+_3. Инфракрасные спектры поглощения в области 3300-3400 $см^{-1}$ можно отнести к свободным NH_2 – группам. Цистеина HS- тиогруппа (-S-) дает слабую полосу поглощения в области 2600-2550$см^{-1}$ [5, с.590].

Исследования препарата бутилцистеината проводили при разведении растворов от 1/10 до 1/40 (табл. 2). Из полученных результатов видно, что бутилцистеинат при разведении от 1/10 до разведения 1/40,) амилцистеинат от 1/10 до 1/80, октилцистеинат в разведении 1/10-1/160 оказывает действие на возбудителей сальмонелл, шигелл, протеи и стафилококков.

Таблица 2

Бактерицидные концентрации эфиров L- цистеина в разведении

Испытуемые культуры микроорганизмов	Соединение		
	Бутил- цистеинат	Амилцис-теинат	Октилцис-теинат
Salmonella typhi abdom	1/40	1/40	1/80
Salmonella typhi murium	1/40	1/80	1/80
Paratyphi B	не дейст.	1/80	1/80
Shigella Sonnei	1/20	1/80	1/80
Shigella Newcastla	1/40	1/80	1/80
Shigella Flexneri	1/40	1/40	не дейст.
Proteus vulgaris	не дейст.	не дейст.	не дейст.
Staphylococcus spp	1/40	не дейст.	не действ.
Klebsiella pneumonie	1/20	не дейст.	не дейст.
E Coli 0111	не дейст.	1/80	1/160
E Coli 0124	не дейст.	1/80	1/80
Pseudomonos aeroginoza	не дейст.	1/80	1/80
Citrobacter	не дейст.	1/80	не дейст.
Candida albicans	не дейст.	не дейст.	1/40

Таким образом, установлено, что бутилцистеинат, амилцистеинат, октилцистеинат обладают бактерицидным свойствами в отношении вышеперечисленных испытуемых штаммов микроорганизмов.

Экспериментально обнаруженные антибактериальные свойства изученных эфиров аминокислот подтверждаются расчетами, проведенными с помощью программы PASS.

Результаты статической обработки цифровых данных опыта показали, что среднесмертельная доза бутилцистеината для мыщей составляет 1047(810,5 – 1192,1 мг/кг, минимальная смертельная доза равен 805,7, а максимальная смертельная доза составляет 1210,4 мг/кг живой массы животных. Бутилцистеинат относится к классу малотоксичных химических соединений и может быть использовано как лечебное средство при нарушении белкового обмена, кровотворения, а также в качестве стимулятора роста и развития молодняка сельскохозяйственных животных [6, с.76].

Полученные экспериментальные сведения о физико-химических свойствах представляют большой интерес для теоретического моделирования связи структура-свойство с помощью дескрипторов. Установление связи между физико-химическими свойствами соединений и дескрипторами, описывающими эти свойства, является фундаментальной задачей химии [7,337].

В этих же таблицах приведены экспериментальные данные о времени протекания реакций (час) и выходы полученных продуктов (%). результаты расчетов дескрипторов для них приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения молекулярного топологического индекса (MTI), овальности (Ovality), липофильности (Log P), молярной рефракции (MR), индекса Винера (WInd), а также времени реакции и выхода эфиров цистеина.

№соединения	MTI	Ovality	Log P	MR	WInd	Время реакции, час	Выход продуктов, %
1	964	1,2014	0,166	42,2093	137	2,3	82
3	1321	1,23983	0,5833	46,8103	186	2,5	80
5	1759	1,24394	1,0006	51,4113	246	3,1	77
7	2286	1,27849	1,4179	56,0123	318	3,2	76
8	2910	1,29095	1,8352	60,6133	403	3,4	75
9	3639	2,44822	2,2525	65,2143	502	4,0	74
10	4481	1,33578	2,6698	69,8153	616	4,5	75

Список использованной литературы:

1. Андреев А.Л. Лечебное применение аминокислот. – М., 1960. – С.52 .
2. Посынский, А.Г. Зависимость кислородного эффекта от соотношения дозы и концентрации субстрата в облученных растворах цистеина [Текст] / А.Г.Посынский, Т.Е. Павловская//Изв.АН ССР. – 1984. – Т.20. - №1. - С.116-120.
3. Gurtius T., Goebel F. Uber Glukolläther // J. Prakt. Chem. (2). – 1888. - Vol.37. – S. 151 – 181.
4. Джусупова К.А. Синтез хлоргидратов эфиров L- аланина. //Вестник Ош ГУ 2007.- С.100.
5. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул [Текст] /Л. Беллами.– М.: ИЛ, 1963. – 590 с.
6. Заугольников, С.Д. Токсикологическая классификация вредных веществ [Текст] / С.Д.Заугольников // Принципы ПДК. – 1970. – С.76 – 83.
7. Станкевич, М.И. Топологические индексы в органической химии [Текст] М.И.Станкевич, И.В. Станкевич, Н.С. Зевиров // Успехи химии. -1988. Т. 57. №3. – С. 337- 366.

© Жусупова К.А., Джуманазарова А.З., 2016

УДК 547. 466. 26.

Жусупова Кулмайрам Алтымышбаевна,
Зав.кафедрой химии ТалГУ, к.х.н., доцент
г. Талас, Кыргызстан
E-mail: kulmairam@mail.ru
Джуманазарова Асылкан Зулпукаровна
Зав.научно-организационным отделом президиума НАН КР
д.х.н., проф.

КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЛЕЙЦИНА И ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ.

Аннотация

Структурную формулу соединения можно выразить числом в виде топологических индексов. Чаще всего в молекулярных графах используется метод построения граничной матрицы либо промежуточной