Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 541.6

Краткое сообщение

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ α – АМИНОКИСЛОТ

Ю.А. Малкандуев, А.А. Кокоева

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
al-aneta@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.637

Аннотация: Из литературы известно, что L – аминокислоты, кроме глицина, являются оптически активными веществами и обладают способностью вращать плоскость поляризации проходящего через него поляризованного луча света в левую сторону. В работе приводятся синтез и радикальная полимеризация водорастворимых полиэлектролитов на основе L – валина и L – лейцина. В работе описывается способ получения новых нанокпозиционных материалов на основе синтезированных полимеров и модифицированного монтмориллонита. Исследованы оптически активные свойства и определены величина удельного вращения плоскости поляризации для алкилированной аминокислоты – N,N – диаллилвалина и N,N – диаллиллейцина.

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

1. Введение

Аминокислоты представляют собой уникальный класс органических соединений. С одной стороны, они являются хиральными соединениями, входящими в состав белков и играющими важную роль в биохимических процессах в живых организмах. С другой стороны, в настоящее время наблюдается новый подъем интереса к химической модификации известных лекарственных препаратов и вновь синтезируемых соединений природными аминокислотами, которые широко используются в качестве строительных блоков в органическом синтезе, компонентов катализаторных комплексов и т.д. Присоединение фармакофорных групп к аминокислотам в ряде случаев позволяет получить препараты, обладающие высокой биологической активностью, а использование транспортной функции аминокислот способствует повышению избирательности действия и снижению токсичности лекарственных препаратов.

Из известных в настоящее время классов веществ важное место занимают алкилированные α – аминокислоты. Это связано с широким спектром применения в качестве лекарственных средств, обладающих нейротропными 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 приводят к увеличению биологической активности пептидных звеньев, конформационным ограничениям и, кроме того, увеличивает метаболическую стабильность [7]. α – Алкилированные аминокислоты могут быть получены непосредственно от соответствующих аминокислот, но ключевой шаг – окисление функциональной аминогруппы, чтобы создать соответствующую α – нитрокислоту в реакции быстрой и очень высокой выработкой, сопровождаемой алкилированием передачи фазы и наконец сокращением к желаемой α – алкилированной аминокислоте. Интерес к исследованию оптических свойств в нанотехнологии обусловлено ярко выраженной практической направленностью и рядом преимуществ.

Целью работы было 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).

2. 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 °С. 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 $T = 293\text{ К}$ при разной концентрации мономеров в 6 н растворе соляной кислоты. Для оптически активных веществ угол поворота определяли формулой:

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

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 $C = 1\text{ г/см}^3$.

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*-валин 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 °С.

Инициатор – персульфат аммония (ПСА), продукт марки «ч.д.а.» Перекристаллизовали из бидистиллированной воды, сушили в вакууме до постоянного веса [8, 9].

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. Наноккомпозиты получали введением в реакцию радикальной полимеризации при достижении полного диспергирования натриевой формы монтмориллонита (0,3–3% от массы мономера) в присутствии радикального инициатора персульфата аммония.

3. 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 прикапывают хлористый аллил в течение 15–30 мин, температуру синтеза доводят до 75°C и синтез проводили при данной температуре в течение 3–5 часов, что приводит к получению *N,N–DV*. После окончания реакции реакцию смесь постепенно вливали в сухой ацетон порциями. Мономер в виде хлопьев собирается на поверхности ацетона, при этом соли выпадают в осадок. Хлопья отфильтровывали на воронке Бюхнера, тщательно промывают 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 ¹³C-ЯМР спектроскопией.

Получение N,N–диаллиллейцина

Мономер получали алкилированием *L*–лейцина хлористым аллилом при охлаждении. Температуру реакционной смеси доводят до 75°C и синтез проводят при данной температуре в течение 6–8 часов, что приводит к получению *N,N–DL*. После окончания реакции реакцию смесь постепенно вливают в сухой ацетон порциями. Мономер в виде хлопьев собирается на поверхности ацетона, при этом соли выпадают в осадок. Хлопья отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают сухим ацетоном, затем в эксикаторе сушат 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 1. Значения угла поворота и удельного вращения плоскости поляризации для аминокислот и их алкильных производных.

Вещество	C , г/см ³	T , К	φ , °	$[\alpha]$
<i>L</i> –валин	0,2	293	4,9 [10]	+27 [10]
<i>L</i> –лейцин			2,1 [10]	+15,6 [10]
<i>N,N</i> –диаллилвалин			0,25	+6,5
<i>N,N</i> –диаллиллейцин			0	0

4. 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*–валлине. 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*).

Библиографический список:

1. Дрябина, С.С. Регулирование устойчивости водных дисперсий катионными полиэлектролитами / С.С. Дрябина, Ж.Н. Малышева, А.В. Навроцкий, И.А. Новаков // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – № 12 (235). – С. 43-59.
2. Кокоева, А.А. Кондуктометрический метод определения электропроводности растворов полиэлектролитов / А.А. Кокоева, М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев, М.А. Докшукина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып.11. – С. 177-183. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.177.
3. Альмова, А.А. Синтез и исследование физико-химических свойств поли–*N,N*–диаллиламиноэтановой кислоты / А.А. Альмова // В мире научных открытий. – 2001. – № 9-1 (21). – С. 355-362.
4. Горбунова, М.Н. *N*–винилпирролидон в реакциях радикальной сополимеризации / М.Н. Горбунова, А.И. Воробьева, А.Г. Толстиков, Ю.Б. Монаков // Известия высших учебных заведений. «Химия и химическая технология». – 2006. – Т. 49. – Вып. 2. – С. 3-22.
5. Альмова, А.А. *N,N*–диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе /

А.А. Альмова, М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Н.А. Сивов, Ю.А. Малкандуев // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2012. – № 3. – С. 53-58.

6. Пат 2439086 Российская Федерация, МПК C08F 126/04 (2006.01). Поли-*N,N*-диаллиламиноэтановая кислота / Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч., Альмова А.А.; заявитель и патентообладатель Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. – № 2010119316/04; заявл. 13.05.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 5 с.

7. Бегиева, М.Б. Синтез диаллиламиноэтановой кислоты и определение электропроводных свойств материалов на ее основе / М.Б. Бегиева, А.А. Кокоева, З. Геккиева, Ю.А. Малкандуев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 32-39.

8. Багов, А.М. Влияние электропереноса на взаимную диффузию и макроскопическое течение расплава, образующегося при контактном плавлении: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 29.06.16; утв. 12.12.16 / Багов Артур Мишевич. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2016 – 155 с.

9. Ахкубеков, А.А. Влияние электронных взаимодействий на кинетику и формирование структуры контактных прослоек и влияние на них электропереноса. рентгеноспектральный анализ / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, А.М. Багов, Т.Х. Тамаев // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2019. – Т. 83. – № 6. – С. 753-756. DOI: 10.1134/S0367676519060036.

10. Овчинников, Ю.А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников. – М.: Просвещение, 1987. – 816 с.

References:

1. Dryabina, S.S. Regulirovanie ustoichivosti vodnykh dispersii kationnymi polielektrolitami [Regulation of the stability of aqueous dispersions by cationic polyelectrolytes] / S.S. Dryabina, Zh.N. Malysheva, A.V. Navrotskii, I.A. Novakov // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo ouniversiteta. – 2019. – № 12 (235). – S. 43-59. (In Russian).

2. Kokoeva, A.A. Konduktometricheskii metod opredeleniya ehlektroprovodnosti rastvorov polielektrolitov [Conductometric method for determining the conductivity of polyelectrolyte solutions] / A.A. Kokoeva, M.B. Begieva, Yu.A. Malkanduev, M.A. Dokshukina // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2019. – I. 11. – P. 177-183. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.177. (In Russian).

3. Al'mova, A.A. Sintez i issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv poli-*N,N*-liallilaminoehtanovoi kisloty [Synthesis and study of the physicochemical properties of poly-*N,N*-allylaminoethanoic acid] / A.A. Al'mova // V mire nauchnykh otkrytij. – 2001. – № 9-1 (21). – P. 355-362. (In Russian).

4. Gorbunova, M.N. *N*-vinilpirrolidon v reaktsiyakh radikal'noi sopolimerizatsii [*N*-vinylpyrrolidone in radical copolymerization reactions] / M.N. Gorbunova, A.I. Vorob'eva, A.G. Tolstikov, Yu.B. Monakov // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya». – 2006. – V. 49. – I. 2. – P. 3-22. (In Russian).

5. Al'mova, A.A. *N,N*-diallilaminoehtanovaya kislota i polimery na ee osnove [*N,N*-diallylaminoethanoic acid and polymers based on it] / A.A. Al'mova, M.B. Begieva, A.M. Kharaev, N.A. Sivov, Yu.A. Malkanduev // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii.

Severo-Kavkazskii region. Estestvennye nauki. – 2012. – № 3. – P. 53-58. (In Russian).

6. **Pat. 2439086 Russian Federation, IPC C08F 126/04 (2006.01).** Poli-*N,N*-diallilaminoehtanovaya kislota [Poly-*N,N*-diallylaminoethanoic acid] / Begieva M.B., Kharaev A.M., Malkanduev Yu.A., Mikitaev A.K., Bazheva R.Ch., Al'mova A.A.; zayavitel' i patentoobladatel' Kabardino-Balkarskij gosudarstvennyi universitet im. Kh.M. Berbekova. – № 2010119316/04; zayavl. 13.05.2010; opubl. 10.01.2012, Byul. № 1. – 5 p. (In Russian).

7. **Begieva, M.B.** Sintez diallilaminoehtanovoi kisloty i opredelenie ehlektroprovodnykh svoistv materialov na ee osnove [Synthesis of diallylaminoethanoic acid and determination of electrical conductive properties of materials based on it] / M.B. Begieva, A.A. Kokoeva, Z. Gekkieva, Yu.A. Malkanduev // Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2018. – V. 8. – № 3. – P. 32-39. (In Russian).

8. **Bagov, A.M.** Vliyanie ehlektroperenosa na vzaimnyu diffuziyu i makroskopicheskoe techenie rasplava, obrazuyushchegosya pri kontaktnom plavlenii [Influence of electronic interactions on the kinetics and formation of the structure of contact layers and the effect of electrical transfer on them. X-ray spectrum analysis]: diss. ... kand. fiz.-mat. nauk: 01.04.07: zashchishchena 29.06.16: utv. 12.12.16 / Bagov Artur Mishevich. – Nal'chik: Kabardino-Balkarskii gosudarstvennyi universitet im. Kh.M. Berbekova, 2016 – 155 p. (In Russian).

9. **Akhkubekov, A.A.** X-ray spectral analysis of the effect of electronic interaction and electromigration on the kinetics and formation of the structure of contact interlayers / A.A. Akhkubekov, S.N. Akhkubekova, A.M. Bagov, T.Kh. Tamaev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2019. – V. 83. – I. 6. – P. 683-686. DOI: 10.3103/S1062873819060030.

10. **Ovchinnikov, Yu.A.** Bioorganicheskaya khimiya [Bioorganic chemistry] / Yu.A. Ovchinnikov. – M.: Prosveshchenie, 1987. – 816 p. (In Russian).

Short Communication

INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE ELECTROLYTES BASED ON α -AMINO ACIDS

Yu.A. Malkanduev, A.A. Kokoeva

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov», Russia, Nalchik

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.637

Abstract: It is known from literature that *L*-amino acids, in addition to glycine, are optically active substances and have the ability to rotate the polarization plane of a polarized light beam passing through it to the left side. The paper presents the synthesis and radical polymerization of water-soluble polyelectrolytes based on *L*-valine and *L*-leucine. This paper describes a method for obtaining new nanocompositional materials based on synthesized polymers and modified montmorillonite. The optically active properties were investigated and the value of the specific rotation of the polarization plane for the alkylated amino acid – *N,N*-diallylvaline and *N,N*-diallylleucine was determined.

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

*Малкандуев Юсуф Ахматович – д.х.н., профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений, ФГБОУ ВО «Kabardino-Balkarskij gosudarstvennyi universitet im. X.M. Berbekova»
Кокоева Анета Ахмедовна – к.х.н., сотрудник управления научно-исследовательской и инновационной деятельности, ФГБОУ ВО «Kabardino-Balkarskij gosudarstvennyi universitet im. X.M. Berbekova»*

Yusuf A. Malkanduev – Dr. Sc., Professor of the Department of Organic Chemistry and High Molecular Compounds, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Aneta A. Kokoeva – Ph. D., Research and Innovation Management Employee, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 10.08.2020; после рецензирования/revised: 5.09.2020; принята/accepted 12.09.2020.