



ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

УДК 547.466'484.22 : 543.422.25

© 1990 г.

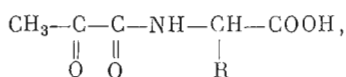
Р. Д. Лампека, И. О. Фрицкий

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРУВОИЛАМИНОКИСЛОТ С ПРОТОНОДОНОРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко

N-Ацилированные аминокислоты привлекают к себе заметное внимание в связи с их выраженной биологической активностью [1]. Пирувоиламинокислоты, помимо этого, могут выполнять определенную роль в процессах метаболизма [2,3] и представляют значительный интерес для бионеорганической химии как перспективные лиганды, моделирующие взаимодействие металл—пептид [4].

С целью изучения особенностей сольватации пирувоиламинокислот в настоящей работе проанализированы ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектры соединений



где R = H — пирувоилглицин (I), R-CH₃ — пирувоил-L-аланин (II), R = CH₂CH₂SCH₃ — пирувоил-L-метионин (III), в протондонорных (метанол, вода) и апротонных (диметилсульфоксид) растворителях *. Результаты представлены на рис. 1,2 и в таблице. ¹³C-ЯМР-спектры пирувоиламинокислот в апротонном растворителе (рис. 1а) содержат набор сигналов,

Химические сдвиги (м. д.) в спектрах ¹³C-ЯМР пирувоиламинокислот

Растворитель	Соединение	C2	C5	C3	C2(OHOR ¹)	C4	C1	C6(II)	C6, 7(III)	C8(III)
H ₂ O	(I)	198,2	176,0; 173,9; 173,5	163,2	94,0	41,7	26,6; 25,1			
»	(II)	198,4	176,9; 176,5; 175,2	162,6	93,9	49,3	26,3; 25,2	16,8		
MeOH	(II)	196,5	174,8; 174,4; 173,0; 171,7	161,6	97,1	48,6	24,9; 23,9	17,3; 17,1; 16,9; 15,6		
»	(III)	196,3	173,8; 173,5; 173,5	161,9	97,0	51,8	25,0; 24,0		31,1; 30,4; 30,1	14,5
DMSO	(II)	197,0	173,4	160,9	—	47,8	25,0	16,9		
»	(III)	196,8	172,7	161,4	—	51,2	25,1		30,0	14,7

* Спектры записаны на ЯМР-спектрометре WP-100-SY фирмы Bruker при 293К (концентрация растворов 0,2 моль/л).

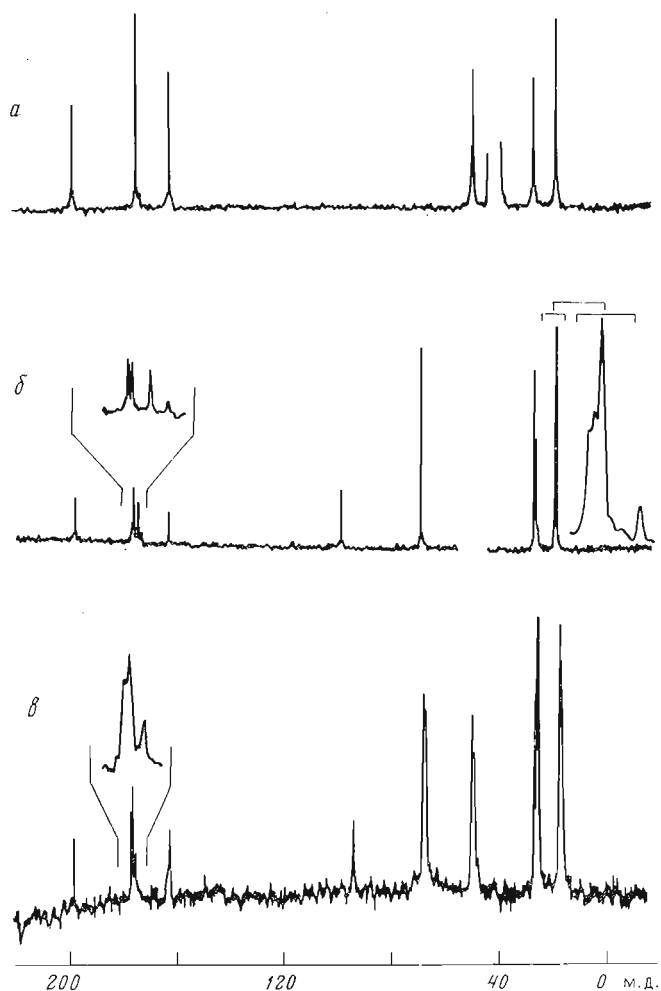
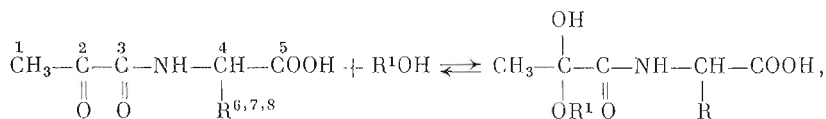


Рис. 1. Спектры ^{13}C -ЯМР пирувил-*L*-аланина (II) в $\text{DMSO-}d_6$ (а), метаноле- d_4 (б) и воде (в). Отдельно вынесены сигналы атомов С5 (б, в, увеличено по шкале в 5 раз) и С6 (б, увеличено по шкале в 10 раз)

соответствующих приведенной выше структурной формуле. Растворение же кислот в воде или метаноле приводит к существенному изменению характера спектра (рис. 1б,в), что выражается прежде всего в появлении нового сигнала ~ 95 м. д. Кроме того, наблюдается увеличение количества сигналов в области как алифатических, так и четвертичных атомов углерода. Наблюдаемые явления вызваны, на наш взгляд, присоединением молекул спирта или воды к кетогруппе пирувилльного фрагмента



где $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$.

Сигналы в области 95 м. д. были отнесены нами к сольватированному атому углерода 2-карбонильной группы. Такое отнесение было сделано на основании спектра, полученного с помощью импульсной последовательности АРТ [5], который свидетельствует о том, что рассматриваемый сигнал принадлежит четвертичному, не связанному с протоном, атому углерода. В работах [6, 7] было показано, что в ^{13}C -ЯМР-спектрах гидратированной пирувиноградной кислоты также присутствует сигнал при 95,6 м. д. отнесенный авторами к углероду $>\text{C}(\text{OH})_2$ -группы. Наличие же в спектрах

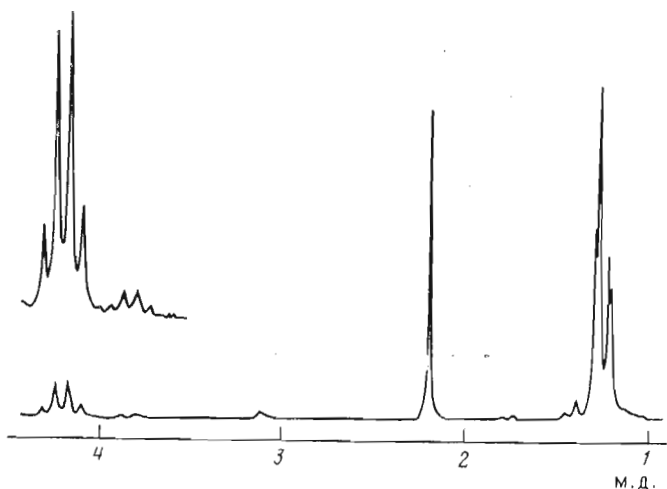


Рис. 2. Фрагмент спектра ^1H -ЯМР пирувоил-*L*-аланина в метаноле- d_4 . Отдельно вынесены сигналы протонов метиленовой группы (увеличено в масштабе в 8 раз)

сигнала несольватированной кетогруппы ~ 197 м. д. говорит о том, что в растворе существует динамическое равновесие между двумя формами. Этим и объясняется присутствие двух сигналов атомов углерода метильных групп пирувоильного остатка ~ 25 м. д. В спектрах растворов изученных соединений в протонсодержащих растворителях несколько сигналов наблюдается также и для углерода карбоксильной группы. Это может быть вызвано, на наш взгляд, рядом причин, главная из которых — наличие конформационных изомеров, обусловленное различной системой водородных связей в сольватированной и несольватированной формах. Расщепление же сигналов (17,3; 17,1; 16,9 и 15,6 м. д.) углерода метильной группы соединения (II) в метаноле определяется, видимо, специфическими эффектами сольватации в данном растворителе.

Происходящие процессы сольватации весьма эффективно можно проследить с помощью ^1H -ЯМР-спектроскопии. При растворении, например, соединения (I) в метаноле вид спектра характерным образом изменяется со временем. Сильный сигнал протонов метильной группы (2,33 м. д.) пирувоильного остатка в течение 10 мин понижает свою интенсивность на 35—40%. Наряду с этим при 1,35 м. д. появляется новый пик, соответствующий сигналу метильных протонов сольватированной формы (I). Равновесие устанавливается в течение 10—15 мин. Интегральная интенсивность сигналов свидетельствует о том, что после установления равновесия в растворе присутствует $\sim 40\%$ сольватированной формы. Аналогичные эффекты наблюдаются и в случае соединений (II) и (III), где, однако, имеет место более сложная картина из-за перекрывания сигналов метильных групп сольватированной формы и сигналов CH_3 -групп аланинового и метионинового остатков. При этом следует также указать на то, что после установления равновесия в спектре ^1H -ЯМР соединения (II) присутствует минимум два квартета метиновых протонов (4,21 и 3,83 м. д.) (рис. 2). Рассматриваемые процессы сольватации происходят также и при добавлении метанола к диметилсульфоксидному раствору пирувоиламинокислоты, хотя скорость установления равновесия существенно ниже.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franco G., Garlaschelli L., Boschi P. M., Zagni A., Overeem J. C., de Vries L. // *Pestic. Sci.* 1985. V. 16. № 3. P. 277—286.
2. Cennamo C., Carafoli B., Bonetti E. P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1956. V. 78. № 14. P. 3523—3527.
3. Dizon H. B. F. // *Biochem. J.* 1964. V. 92. № 3. P. 661—666.

4. Metal ions in biological systems. V. 9 / Ed. Sigel H. N. Y.: Marcel Dekker, 1979.
5. Patt S. L., Shoolery J. N. // J. Magn. Reson. 1982. V. 46. P. 535—539.
6. Margolis S. A., Coxon B. // Anal. Chem. 1986. V. 58. № 12. P. 2504—2510.
7. Fischer G., Flatau S. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. № 1. P. 214—216.

Поступило в редакцию
3.I.1990

После доработки
19.III.1990

R. D. LAMPEKA, I. O. FRITSKY

INTERACTION OF PYRUVYLAMINO ACIDS WITH PROTON-DONOR SOLVENTS

T. G. Shevchenko State University, Kiev

Structure of pyruvylamino acids has been studied by means of ^1H and ^{13}C NMR spectra in H_2O , MeOH and DMSO. ^{13}C -NMR-spectra in dimethylsulphoxide contained the set of signals corresponding to the ketonic structure, whereas a new signal (~ 95 ppm) was detected in aqueous and methanol solutions with simultaneous increase of the other signals intensities. These effects were ascribed to the addition of a water or alcohol molecule to the ketogroup of the pyruvic residue. The equilibrium was characterised with the use of ^1H NMR spectroscopy, the part of the solvating form being estimated as ca. 40%.