

ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ N-ГЛИКОЗИДОВ *n*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Абдуллина Г.М., магистрант, Черепанов И.С., канд. хим. наук

ФБГОУ «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск

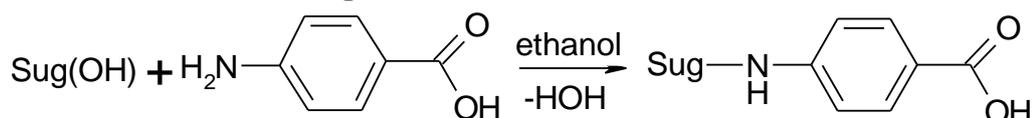
Аннотация. В работе представлены результаты по синтезу и исследованию методом ИК Фурье-спектроскопии N-гликозидов *n*-аминобензойной кислоты. Показаны особенности строения N-гликозиламинов, которые могут быть идентифицированы с высокой степенью достоверности на основании отнесения полос поглощения в области 700-1300 см⁻¹.

Ароматические амины и их функциональные производные характеризуются заметной физиологической активностью, что служит с одной стороны платформой для синтеза новых биологически важных веществ и препаратов на их основе [1], с другой стороны требует разработки методов связывания токсичных ариламинов в продукты с пониженным уровнем активности [2]. Одним из путей решения данных задач является гликозирование аминов, интерес к которому как синтетическому методу в последние десятилетия снова возрос, поскольку, являясь достаточно простым и доступным, позволяет получать новые соединения с широким диапазоном действия за счет активного транспорта углеводных фрагментов, а также изучать пути метаболизма гликоконъюгатов, в том числе в сельскохозяйственной отрасли, в частности в растениеводстве [3]. Большинство исследований в области синтеза N-гликозиламинов выполнено к настоящему времени в системах на основе наиболее важных моно- и дисахаридов [1,2,4]. Работы в данном направлении ведутся достаточно давно, ранее сообщалось о синтезе N-гликозидов аминобензойных кислот глюкозы [3] и других углеводов [5], но обсуждения взаимосвязи образования и строения продуктов не приводилось. Изучение структуры N-гликозидов в части строения аномерного центра и соотношения аномеров в продуктах конденсации традиционно реализуется методом ¹³C-ЯМР [1,2], тем не менее, ряд задач по изучению особенностей строения гликозиламинов в настоящее время успешно решается с применением ИК-Фурье спектроскопии [1,6].

В настоящей работе в дополнение к ранее опубликованным данным представлены результаты изучения методик синтеза и структуры N-аминогликозидов на основе *n*-аминобензойной кислоты (ПАБК) в системах с *D*-ксилозой (Xyl), *L*-арабинозой (Ara), *D*-маннозой (Man) и *D*-галактозой (Gal).

Синтезы выполнялись термостатированием реакционных смесей реагентов (0.002 моль) в этаноле (96%) в колбах с обратным холодильником в течение 30-50 мин. с добавлением в качестве катализатора ледяной уксусной кислоты. Ход процессов контролировался методами спектрофотометрии (спектрофотометр СФ-2000) и тонкослойной хроматографии. Твердые продукты промылись, высушивались, для каждого был снят ИК-спектр (ИК Фурье спектрометр ФСМ 2201) в области 3500-500 см⁻¹ с шагом 2 см⁻¹ (таблетка KBr, 1:200). Целевые

продукты получены в виде порошков белого цвета с выходами 50-60 %. Целевые процессы конденсации протекают в соответствии со схемой:



Интерпретация отличительных спектральных признаков моносахаридов и их производных имеет важное значение, так как непосредственно связана с идентификацией соединений. ИК-спектры углеводов и их производных традиционно содержат большое число полос различной интенсивности, многие из которых налагаются, затрудняя полную интерпретацию.

Характеристические полосы азотсодержащих фрагментов подтверждают образование гликозиламинов. Поглощение N-гликозидных связей в области $1495\text{-}1530\text{ см}^{-1}$ проявляются как сигналы переменной интенсивности и фиксируются в спектрах всех продуктов; интенсивность полос $1606\text{-}1612\text{ см}^{-1}$ ($\delta_{\text{N-H}}$) существенно возрастает, что является следствием наложения на нее полос колебаний ароматического кольца, что затрудняет интерпретацию. Более информативной является область $900\text{-}1400\text{ см}^{-1}$ (рис.).

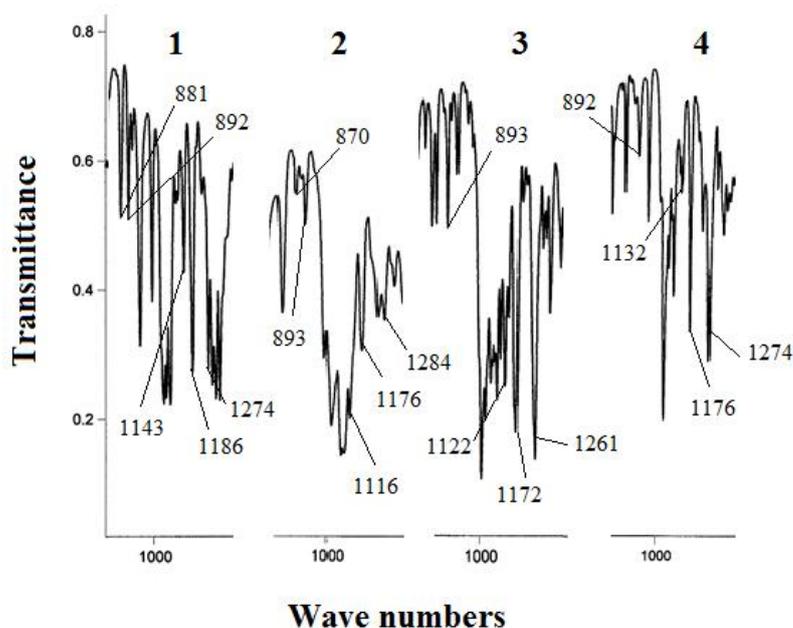


Рисунок Фрагменты ИК-спектров N-гликозидов в области $900\text{-}1400\text{ см}^{-1}$:
1 – Man; 2 – Gal; 3 – Ara; 4 – Xyl

Для производных маннозы и галактозы фиксируются полосы $875\pm 8\text{ см}^{-1}$, отвечающие деформационным колебаниям экваториальных C-N связей при C_2 и C_4 соответственно. Наличие нескольких пиков в области $1010\text{-}1090\text{ см}^{-1}$ свидетельствует также о пиранозной конформации гликозидного остатка [1].

Поглощение в диапазоне $1120\text{-}1170\text{ см}^{-1}$ является характерным для циклического строения моносахаридов [6], поскольку в этой области не поглощают сахарные спирты, имеющие структуры открытой цепи [1]; полоса $1274\pm 15\text{ см}^{-1}$ [5] свидетельствует о наличии C-N-H-фрагмента, подтверждая гликозидную структуру.

ПАБК является низкоосновным амином и *n*-карбоксифенилгликозиламины остаются инертными по отношению к последующим превращениям, что также подтверждается анализом низкочастотной области спектров. Тонкую структуру, формирующуюся в области 700-900 см⁻¹ (таблица) для арабинозиламина, можно отнести к образованию твердого продукта в нескольких формах; для остальных производных данные таблицы показывают преобладание наиболее стабильных конформаций [7].

Таблица
Полосы поглощения в спектрах N-гликозидов в аномерной области¹

Sug	Man	Gal	Ara	Xyl
ν, cm^{-1}	904, 881, 844, 771	893, 870, 844, 777	893, 860, 850, 796, 775, 740	904, 881, 839, 775

¹по данным [7] полосы в интервале 925-885 см⁻¹ отвечают диаксиальным сочетаниям соседних групп C-H, 885-860 см⁻¹ – аксиально-экваториальным, 855-825 см⁻¹ – экваториально-аксиальным и 825-790 см⁻¹ – диэкваториальным.

Биоскрининг гликозиламинов показывает умеренно-выраженную антиоксидантную активность, что в совокупности с физиологической активностью ПАБК и ее производных делает перспективным исследование свойств, в том числе разработку методик спектральной идентификации N-арилгликозидов и родственных по структуре соединений.

Литература

1. Bessonov, D.V. Synthesis of glycoconjugates of physiologically active compounds / D.V. Bessonov, I.V. Kulakov, A.M. Gazaliev, O.A. Nurkenov // Rus. J. Appl. Chem. - 2007. – Vol.80. – P.506–508.
2. Kublashvili R. N-glycosides of aminobenzoic acid and aminophenols / R. Kublashvili // Chem. Nat. Comp. - 2003. – Vol. 39. – P. 586–588.
3. Winkler, R. N-glycosyl conjugates of chlorinated anilines: spontaneous formation and cleavage / R. Winkler, H. Sandermann // J. Agric. Food Chem. - 1992. – Vol. 40. – P. 2008–2012.
4. Fosso, M. Chemical synthesis of N-arylglycosides / M. Fosso, V. Nziko, C.-W. Chang // J. Carbohydr. Chem. - 2012. – Vol. 31. – P. 603–619.
5. Щербухин, В.Д. Применение ИК-спектроскопии в изучении углеводов / В.Д. Щербухин // Усп. биол. химии. - 1968. – Т.9. – С. 198–219.
6. Волкова, Т.Г. ИК-спектроскопическое исследование строения глюкозы в продуктах конденсации с пентиловым эфиром *n*-аминобензойной кислоты / Т.Г. Волкова, И.О. Таланова // Вестник Ивановского государственного университета. - 2015. – №1. – С. 27–32.
7. Киселев, В.П. Спектроскопическое исследование различных структурных модификаций декстрана / В.П. Киселев, В.П. Комар, И.В. Скорняков [и др.] // Высокомолекул. соед. 1977(А). – №8. – С. 1867–1872.