

Секция 2

**Химия и химическая
технология органических
веществ и материалов****Синтез арилгликозидов, сложных
эфиров ванилинового спирта**

Д.Л. Аветян

Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.В. Степанова

*Томский политехнический университет**634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ave.dave@mail.ru*

Арилгликозиды – малотоксичные и высокоэффективные природные соединения, выделяемые из растительного сырья, потенциально обладающие высокой биологической активностью, и привлекательные для применения в медицинской практике. К ним относятся некоторые производные ванилинового спирта, например, вещество 5 (ваниллолозид), обладающее антираковой активностью к клеткам HeLa (шейки матки) и MCF-7 (молочной железы) [1], и проявляющего исключительную активность по ингибированию фермента ацетилхолинэстеразы [2].

На первой стадии для получения ацетата ванилинозида 2 осуществляли гликозилирование ванилина 1 с помощью ацетобромглюкозы (АБГ). В качестве катализатора был использован оксид серебра. Это позволяет получать довольно большие для реакций гликозилирования фенолов выходы, 60 % в данном синтезе.

На стадии восстановления гликозида 2 до гликозида 3 был использован борогидрид натрия (NaBH_4), в межфазовых условиях, который известен хорошей селективностью при восстановлении альдегидных групп до спиртовых [3]. Учитывая разную растворимость гликозида 3 и NaBH_4 в воде и органических растворителях, для проведения этой реакции был использован катализатор фазового переноса ЦТМАБ (цетилтриметиламмоний бромистый).

Реакция снятия защитных ацетильных групп может быть проведена в присутствии щёлочи, либо алкоголята щелочного металла. Ацетильные группы в щелочной среде легко подвергаются гидролизу, а гликозидная связь при этом устойчива. В результате образуется целевое

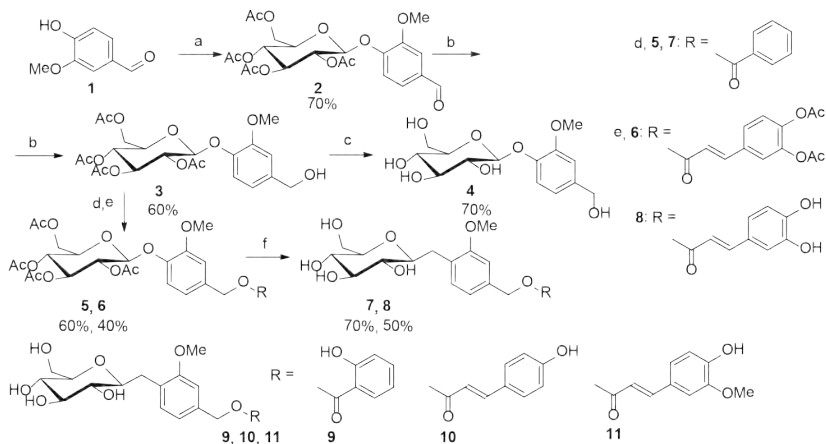


Рис. 1. Синтез целевых гликозидов а – АБГ, Ag₂O, ванилин, хинолин, 2 ч; с – NaBH₄, ЦТМАБ, CHCl₃, H₂O, 25–40 °С, 4–6 ч; d – MeOH, MeONa; e – PhOCl, 2 eq. Py, CHCl₃, 24 ч; f – RCl, 2 eq. Py, CHCl₃, 24 ч; g – HCl / EtOH / CHCl₃ (3 : 1 : 1), 24 ч

вещество 4 – ваниллолозид, структура которого подтверждена результатами ЯМР ¹H и ¹³C.

Далее в хлороформе в присутствии двойного избытка пиридина проводятся реакции этерификации гликозида 3 с хлорангидридом бензойной кислоты и хлорангидридом диацетата кофейной кислоты. В результате получают полные ацетататы гликозидов 5 и 6, структуры которых подтверждены с помощью методов спектроскопии.

На последней стадии – стадии получения целевых гликозидов 7 и 8 – производилось селективное снятие ацетильных групп в системе HCl / EtOH / CHCl₃. Структуры 7-О-транс-кофеилваниллолозида 8 [4] и нового гликозида 7-О-бензоилваниллолозида 7, были подтверждены результатами ЯМР ¹H и ¹³C. В результате проведённой работы были впервые синтезированы следующие вещества: ваниллолозид 4, 7-О-бензоилваниллолозид 7, 7-О-транс-кофеилваниллолозид 8. Стоит отметить, что вещество 7 ранее не было выделено из растительного сырья и будет исследовано на наличие фармакологической активности.

Список литературы

1. Argyropoulou, A., Samara, P., Tsitsilonis, O., Skaltsa, H. // *Phytother. Res.*, 2012.– Vol.26.– P.1800–1806.
2. Jung, H.A., Jung, Y.J., Hyun, S.K., Min, B.S., Kim, D.W., Jung, J.H., Choi, J.S. // *Biol. Pharm. Bull.*, 2010.– Vol.33.– №2.– P.267–272.

3. Stepanova, E.V., Belyanin, M.L., Filimonov, V.D. // Carbohydr. Res., 2014.– Vol.388.– P.105–111.
4. Atsuko, I., Yasuhiro, T., Naotaka, N., Toru A., Toyoyuki N., Takao T. // Phytochem., 2008.– Vol.69.– №5.– P.1208–1214.

Химические превращения основных компонентов при изготовлении плитных материалов на основе оболочек овса

А.А. Афаньков, М.В. Вододохова, О.С. Беушева
Научный руководитель – д.х.н., и.о. зав. каф. В.В. Коньшин

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, vadandral@mail.ru

В предыдущих исследованиях нами показана возможность получения плитных материалов без синтетического связующего на основе отходов сельского хозяйства – оболочек овса посевного *Avena sativa*. Предварительно оболочки овса обрабатывались по методу взрывного автогидролиза (давление водяного пара 1,01–2,03 МПа, время выдержки в реакторе – 10 минут), и высушивались. В дальнейшем полученную массу подвергали горячему прессованию при температуре 120 °С в течение 5 минут при давлении 400 кгс/см² [1].

Одним из важных и мало изученных вопросов является установление закономерностей взаимодействия основных компонентов оболочек овса (гемицеллюлоз, лигнина, целлюлозы) друг с другом, в процессах взрывного автогидролиза и в результате прессования, приводящих к получению прочных материалов.

Для решения поставленной задачи нами проведено изучение химического состава модифицированных оболочек овса, результаты исследований представлены в таблице.

Целлюлозу, лигнин, легкогидролизуемые полисахариды (ЛГП) и редуцирующие вещества (РВ) в модифицированных оболочках овса определяли по стандартным методикам, приведённым в работе [2]. Все образцы имели влажность 4,4–5,5 %, коэффициент экстракции – 0,05.

Как известно, в процессе взрывного автогидролиза происходит гидролиз углеводной части (прежде всего гемицеллюлоз), а также реакции, связанные с деструкцией углеводов и лигнина [3]. В результате этого часть материала переходит в раствор. Растворимость модифицированного материала по сравнению с необработанными оболочками овса увеличивается с 15,9 до 42,3 % (в холодной воде) и с 21,3 до 43,7 %