

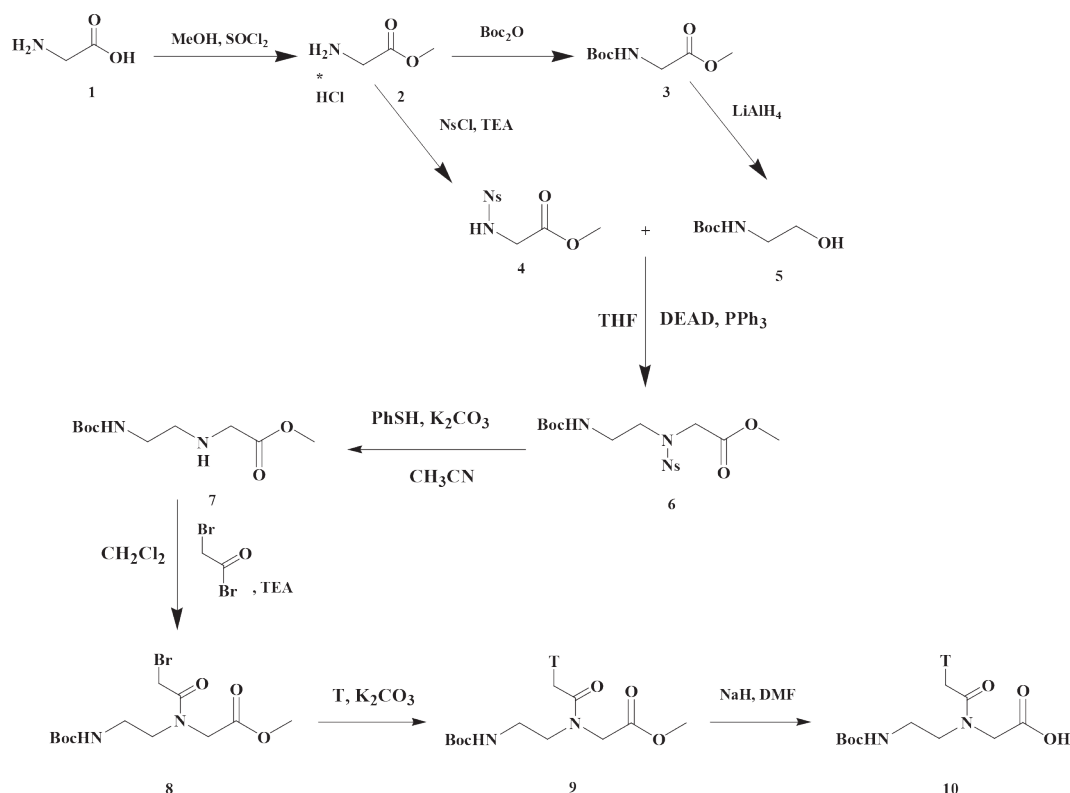


Схема 1.

производным 8 приводило к образованию полностью защищенного тиминсодержащего мономера 9. Удаление метильной защиты действием

2 М NaOH давало Boc-защищенный тиминовый дейтерированный аег-мономер 10.

Список литературы

1. Nielsen P.E.; Egholm Berg M.R.H. and Buchardt O. *Science*, 1991. – 254. – 1497.
2. Corradini R.; Sforza S.; Tedeschi, Totsingan T.F.; Manicardi A. and Marchelli R. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2011. – 11. – 1535–1554.
3. Nielsen P.E. *Letters in Peptide Science*, 2003. – 10. – 135.

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ МОНОСАХАРИДОВ В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Г.М. Абдуллина

Научный руководитель – к.х.н., доцент И.С. Черепанов

Удмуртский государственный университет

426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1, cherchem@mail.ru

Одним из основных методов конверсии углеводов является их термодеструкция, которая существенно ускоряется в присутствии аминокислотных компонентов, при этом большинство работ по данной проблеме относится к классическим условиям реакции Майяра, в то время как реализация процессов в неводных и смешанных системах с применением ариламинов позволяет в ряде случаев оптимизировать условия син-

теза и получать ряд новых продуктов [1, 2]. В настоящей работе представлены результаты по изучению процессов взаимодействия D-глюкозы с п-толуидином в среде осушенного этанола (98,5%) в присутствии уксусной кислоты с целью оценки соотношения различных путей протекания углевод-аминной термодеструкции.

Процессы проводились термостатированием (80 °C) реакционной системы D-глюкоза

(0,002 моль) – *p*-толуидин (0,002 моль) в 20 мл этанола в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты в колбах с обратным холодильником в течение 1,5 часа. Контроль за ходом реакций осуществлялся методом спектрофотометрии (спектрофотометр СФ-2000) и тонкослойной хроматографии (пластинки «Silufol»), для выделенных твердых продуктов снимались ИК-спектры (ИК-Фурье спектрометр ФСМ-2201) и проводился элементный анализ (элементный анализатор Vario MICRO Cube»).

В отличие от дисахаридов [3], аминокарбонильные реакции моносахаридов протекают с образованием значительно меньшего количества полимерных циклических азотсодержащих продуктов, что подтверждается данными элементного анализа. Можно считать, что процесс протекает через образование на начальных стадиях аминоконъюгатов, которые были выделены и идентифицированы на основании анализа ИК-спектров, дальнейшие превращения протекают через ряд равновесий и необратимых процессов, включающих енольные формы, которые в итоге трансформируются в замещенные полимерные гетероциклические производные.

Ключевой стадией первичных процессов предполагается перегруппировка Амадори, образующийся продукт претерпевает последующие превращения с элиминированием ариламина [2] и образованием дезоксоэнонов, формирующих впоследствии структуру «браун»-продуктов.

Оценка интенсивности нарастания оптической плотности в области длин волн 400–420 нм показывает, что в исследуемой системе наблюдается достаточно высокая скорость меланоиди-

нообразования. Повышенная активность может быть объяснена особым механизмом образования аминоконъюгатов на начальных стадиях: в процессе термостатирования исследуемой реакционной системы в отсутствие кислотного катализатора в течение первых 30 минут наблюдалось кипение раствора над твердой фазой, впоследствии происходило растворение последней и к моменту окончания измерений снова выпадал осадок, идентифицированный на основании температуры плавления и ИК-спектра как *N*-*p*-толилглюкопиранозиламин. В присутствии катализатора продолжительность начального периода оказывается меньше, но все же устойчиво наблюдается, вследствие чего нами был сделан вывод о гетерогенном гликозилировании [3] в принятых экспериментальных условиях, главной особенностью которого является зависимость скорости аминокарбонильных взаимодействий в первую очередь от конфигурации углевода; основность и, как следствие, нуклеофильность амина в данных условиях играет подчиненную роль и слабо влияет на скорость реакции [3]. Очевидно, что возможность протекания гетерогенного процесса дополнительно обеспечивается пониженной растворимостью реагентов (в первую очередь глюкозы) в этаноле.

Образующийся гликозиламин в дальнейшем претерпевает трансформацию в дикарбонильные редутоны, среди которых, вероятно, преобладает 3-дезоксон [4]. Можно считать, что последующие стадии протекают в соответствии с общепринятыми механизмами [4], при этом очевидно влияние растворителя и на заключительных этапах процессов, что будет детально изучено нами в дальнейшем.

Список литературы

1. Jackson M., Appell M., Blackburn J. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015. – Vol.54. – P.7059–7066.
2. Tawara J., Johnston J., Goodall M. // *J. Agric. Food Chem.*, 1996. – Vol.44. – P.3983–3988.
3. Шульцев А.Л. *N*-гликозиды 4-аминостирола // *Ж. общей химии*, 2014. – Т.84. – С.242–248.
4. Staempfli A., Blank I., Fumeaux R., Fay B. // *Biol. Mass Spectrom.*, 1994. – Vol.23. – P.642–646.