

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМОРАСПАДА N-МАННОЗИДА *n*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Белков А.А., Черепанов И.С.

Удмуртский государственный университет
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

N-Гликозиды ароматических веществ – важные биологически активные соединения, обладающие антимикробной, антивирусной и иммуностимулирующей активностью. К настоящему времени предложено большое количество методик их синтеза, при этом их реакционная способность в сравнении с их алифатическими аналогами остается малоизученной. Особый интерес представляет их термостабильность, во многом обуславливающая возможность их применения в технических ЖК-системах. Кроме того, механизмы высокотемпературных реакций N-ариламиногликозидов в литературе не описаны, в связи с чем в настоящей работе выполнен синтез и изучены закономерности реакционной способности N-маннозил-*n*-аминобензойной кислоты в условиях термоокислительного стресса.

Синтез выполняли прямым взаимодействием *D*-маннозы (ч. д. а.) и *n*-аминобензойной кислоты (ч. д. а.) в этанольной среде (70 °С) в присутствии НОАс_{конц}, целевой продукт (выход 73 %) идентифицировали по данным элементного анализа (С, % 52,44; Н, % 5,32; N, % 4,45) и ИК-Фурье спектроскопии (1675 см⁻¹, С=О; 1606 см⁻¹, С=C; 1282 см⁻¹, С-N; 883 см⁻¹, С₁-Н). Термораспад N-гликозида изучали в температурном интервале 30–150 °С с применением модифицированного метода матричной изоляции, прессуя образцы с KBr-матрицей (1 : 300), что позволяло регистрировать колебательные спектры образцов в динамике. Показано, что в интервале температур 30–50 °С синтезированный продукт устойчив на воздухе, при увеличении температуры до 70 °С происходит окислительная трансформация N-маннозиламина в оксоимин (1690 см⁻¹, N=C-C=O). Предполагается, что процесс реализуется посредством прямого окисления ациклической формы N-гликозида (основания Шиффа) по С₂-ОН-фрагменту без расщепления углеводной цепи.

Нагревание до 150 °С приводит к более интенсивной и глубокой деструкции, механизм которой предполагает ретро-альдольное расщепление ациклической формы N-гликозида с последующим каскадом процессов конденсации низкомолекулярных продуктов. Наличие сигналов 1682 см⁻¹, С=О; 1606, 1524 см⁻¹, С=C; 1316 см⁻¹, Ar-N; 840 см⁻¹, =C-H свидетельствует об элиминировании *n*-аминобензойной кислоты; последнее также подтверждается полосами 215, 295 нм в электронном спектре этанольного экстракта продуктов деструкции. Таким образом, основной трансформации подвергается углеводная составляющая N-гликозида, при этом ИК-спектры диффузионного отражения подтверждают гетероциклическую природу конечных продуктов деструкции – полимеров фуранового ряда (3125 см⁻¹, =C_β-H; 1610 см⁻¹, С=C; 1260 см⁻¹, С-O-C; 790 см⁻¹, =C-H) и присутствие образующихся при их рециклизации γ-дикарбониллов (1750, 1710 см⁻¹, С=О). При этом в ходе термодеструкции (150 °С) образуется заметные количества летучих продуктов, что подтверждается данными пиролитической масс-спектрометрии.