



УДК 547.455.623'233.1

МЕЖФАЗНОЕ ГЛЮКОЗАМИНИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

© 2005 г. В. О. Курьянов[#], У. С. Прискока, Т. А. Чупахина, В. Я. Чирва

Таврический национальный университет,
95007, Украина, Крым, Симферополь, просп. Вернадского, 4

Поступило в редакцию 12.11.2004 г. Принято к печати 11.01.2005 г.

В системе “твердое тело–жидкость” осуществлено катализируемое полиэтиленгликолем (ПЭГ) гликозилирование фенолов полным ацетатом α -D-глюкозаминилхлорида при комнатной температуре. Проведено сравнение с результатами, полученными ранее для различных краун-эфиров. Установлено, что в данной реакции ПЭГ близок по каталитической активности к 15-краун-5 и ароматическим краун-эфирам.

Ключевые слова: гликозилирование; арилгликозиды; полиэтиленгликоль; краун-эферы.

Известно, что наряду с краун-эфирами (КЭ) линейные полиэфиры – олигоэтиленгликоли и полиэтиленгликоли, могут служить межфазными катализаторами во многих органических реакциях, в частности, в реакциях нуклеофильного замещения и окисления [1]. Ранее мы показали высокую эффективность использования различных КЭ в межфазных каталитических процессах гликозилирования ароматических соединений в системе “твердое тело–жидкость” [2–5]. Учитывая близость химической природы олигоэтиленгликолей и КЭ, следует ожидать, что их каталитическая активность в реакциях у гликозидного центра гликозилгалогеноз будет сравнима с активностью макроциклических полиэфиров.

Ниже обсуждаются особенности реакции β -гликозилирования фенола (II), 4-метоксифенола (III) и 4-нитрофенола (IV) полным ацетатом α -D-глюкозаминилхлорида (I) в системе “твердое тело–жидкость” с применением полиэтиленгликоля (M_r 4000) в качестве межфазного катализатора (схема).

Реакцию проводили, как описано в работе [2], в безводном ацетонитриле.

Как следует из представленных в таблице данных, лучшие выходы дает использование 4.5-кратного избытка поташа и 0.05 или 0.01 моль ПЭГ на 1 моль субстрата. Однако, с нашей точки зрения, предпочтительным является применение 5 моль% катализатора, поскольку такие условия проведения синтеза обеспечивают протекание реакции за меньшее время.

В ходе реакции образуются только β -гликозиды, что подтверждается спектрами ПМР полученных соединений, которые совпадают с описанными в работе [2].

Приведенные результаты сравнимы с полученными ранее для 15-краун-5 [2] и ароматических КЭ [5] и позволяют сделать вывод о том, что ПЭГ также является эффективным катализатором β -глюкозаминилирования фенолов.

Общая методика гликозилирования

Смесь 500 мг (1.37 ммоль) хлорида (I) [6], 189 мг (1.37 ммоль) или 851 мг (6.17 ммоль) безводного тонкоизмельченного карбоната калия, 1.37 ммоль соответствующего фенола и соответствующее количество ПЭГ (Fluka) (см. таблицу) в 15 мл безводного ацетонитрила перемешивали при $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ до полного превращения субстрата (по данным ТСХ, Sorbfil-АФВ-УФ, “Сорбполимер”, Россия). Твердую фазу отделяли фильтрованием, фильтрат упаривали при пониженном давлении, гликозиды (V)–(VII) выделяли кристаллизацией из изопропилового спирта.

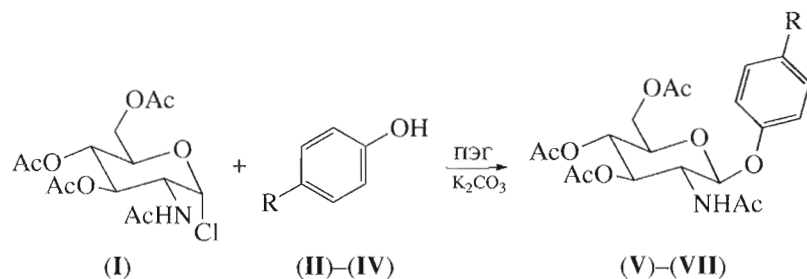
Фенил-2-ацетамидо-3,4,6-три-O-ацетил-2-дезокси- β -D-глюкопиранозид (V). Т. пл. 204–206°C;

Условия реакции глюкозаминилирования фенолов, время 100%-ной конверсии субстрата (I) (по данным ТСХ) и выходы гликозидов (V)–(VII)*

Гликозид	Карбонат калия, моль	ПЭГ, моль	Время реакции, ч	Выход, %
(V)	1	0.05	8	35
(V)	4.5	0.01	11	50
(V)	4.5	0.10	3.5	42
(V)	4.5	0.05	4.5	46
(VI)	4.5	0.05	3	60
(VII)	4.5	0.05	4	45

* Мольное отношение хлорид (I) : фенол (II)–(IV) = 1 : 1.

[#] Автор для переписки (тел.: (0652) 23-38-85; факс: (0652) 23-23-10; эл. почта: vladimir@tnu.crimea.ua).



где (II), (V) R = H, (III), (VI) R = OMe, (IV), (VII) R = NO₂

$[\alpha]_{546} -14^\circ$ (с 1.0, хлороформ). Лит. [7]: выход 73%; т. пл. 203–204°C; $[\alpha]_D -14.5^\circ$ (с 0.95, хлороформ).

***n*-Метоксифенил-2-ацетиамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид-β-*D*-глюкопиранозид (VI)**. Т. пл. 192–194°C; $[\alpha]_{546} -13^\circ$ (с 1.0, хлороформ). Лит. [8]: выход 85%; т. пл. 195.8–196.4°C; $[\alpha]_D -11^\circ$ (хлороформ).

***n*-Нитрофенил-2-ацетиамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид-β-*D*-глюкопиранозид (VII)**. Т. пл. 237–238°C; $[\alpha]_{546} -51^\circ$ (с 1.0, хлороформ). Лит. [9]: выход 39%; т. пл. 240°C; $[\alpha]_D -46.2^\circ$ (ацетон); лит. [10]: выход 76–78%; т. пл. 238–239°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хираока М. // Краун-соединения. Свойства и применение / Ред. Н.М. Эммануэль. М.: Мир, 1986. С. 258–260.
- Курьянов В.О., Чупахина Т.А., Земляков А.Е., Котляр С.А., Камалов Г.Л., Чирва В.Я. // Биоорган. химия. 2001. Т. 27. С. 385–389.
- Курьянов В.О., Чупахина Т.А., Земляков А.Е., Чирва В.Я., Ищенко В.В., Хиля В.П. // Химия природн. соед. 2001. № 1. С. 35–38.
- Чупахина Т.А., Курьянов В.О., Чирва В.Я., Григораш Р.Я., Котляр С.А., Камалов Г.Л. // Биоорган. химия. 2004. Т. 30. С. 334–336.
- Курьянов В.О., Чупахина Т.А., Чирва В.Я., Григораш Р.Я., Котляр С.А., Камалов Г.Л. // Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Кислород- и серосодержащие гетероциклы / Ред. В.Г. Карцев. М.: IBS Press, 2003. С. 319–323.
- Хортон Д. // Методы исследования углеводов / Ред. А.Я. Хорлин. М.: Мир, 1975. С. 221–224.
- Зурабян С.Э., Антоненко Т.С., Хорлин А.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 9. С. 2043–2044.
- Roy R., Tropper F. // Synth. Commun. 1990. V. 20. P. 2097–2102.
- Leaback D.H., Walker P.G. // J. Chem. Soc. 1957. № 12. P. 4754–4760.
- Зурабян С.Э., Волосюк Т.П., Хорлин А.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 7. С. 1612–1614.

A Phase-Transfer Glucosamination of Phenols Catalyzed by Polyethylene glycol

V. O. Kur'yanov[#], U. S. Priskoka, T. A. Chupakhina, and V. Ya. Chirva

[#]Phone: (0652) 23-3885; fax: (0652) 23-2310; e-mail: vladimir@tnu.crimea.ua
Tauric National University, pr. Vernadskogo 4, Simferopol, 95007 Ukraine

Glycosylation of phenols with α-*D*-glucosaminyl chloride peracetate catalyzed by polyethylene glycol (PEG) was carried out in a solid-liquid phase transfer system at room temperature. The results were compared with those previously obtained for the catalysis with various crown ethers. The catalytic activity of PEG in this reaction was found to be comparable with those of 15-crown-5 and aromatic crown ethers. The English version of the paper: *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2005, vol. 31, no. 3; see also <http://www.maik.ru>.

Key words: aryl glycosides, crown ethers, glycosylation, polyethylene glycol

Сдано в набор 28.01.2005 г.

Подписано к печати 30.03.2005 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 14.0

Усл. кр.-отг. 3.7 тыс.

Уч.-изд. л. 14.1

Бум. л. 7.0

Тираж 258 экз.

Зак. 200

Учредитель: Российская академия наук,
Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6