

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Институт химии и химической технологии

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Часть III

Органический синтез
и выделение органических веществ
из природного сырья.
Установление строения
и оценка реакционной способности
полученных соединений

Бишкек "Илим" 1998

УФ-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЛИКОЗИЛНИТРОЗОМЕТИЛМОЧЕВИН

Джаманбаев Н. А., Джаманбаева З. А., Кямчибекова Ч. К.

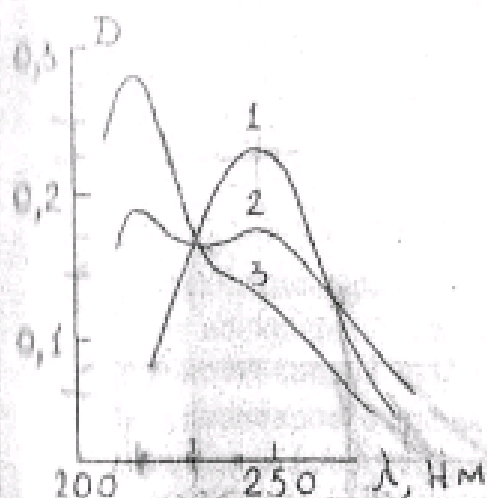
Институт химии и химической технологии НАН КР, г. Бишкек

Гликозилнитрозоалкилмочевинны относятся к новым классам противоопухолевых препаратов и представляют собой многофункциональные соединения с высокой концентрацией электрофильных и нуклеофильных центров в N-аргилконе и гидроксильных групп в углеводном кольце. Реакционная способность этих центров и направления возможных химических превращений соединений этого класса должны существенно зависеть от взаимного расположения функциональных групп. В дополнение к известным конформационным состояниям углеводного кольца теоретически можно допустить существование нитрозоалкилмочевинного фрагмента в форме восьми пространственных изомеров при заданной конфигурации гликопиренозного кольца. Эти структуры отличаются углами поворота групп атома относительно трех связей C₁-N, C-N(NO) и N-N. Последняя из связей имеет частично дросвязанный характер и конечные продукты их разложения управляются частично вращением относительно этой связи [1].

Поскольку вопрос о внутримолекулярном взаимодействии функциональных групп в N-нитрозоамочевинном фрагменте имеет важное значение для понимания механизмов реакции изучили спектры поглощения N-метил-N'-β-D-гликопиренозил-нитрозоамочевин. В УФ-спектре нитрозопроизводных гликозилмочевин наблюдаются две интенсивные и довольно сильно перекрывающиеся полосы поглощения с максимумами 240 и 210 нм. Характерная для нитрозоаминов малоинтенсивная полоса при 340 нм наблюдается в случае углеводных производных в области 390 нм ($\epsilon_{240} = 3,84$, $\epsilon_{390} = 1,93$). Согласно литературным данным, полосы при 390 и 240 нм могут быть отнесены соответственно к $n \rightarrow \pi$ и $\pi \rightarrow \pi$ переходам [2].

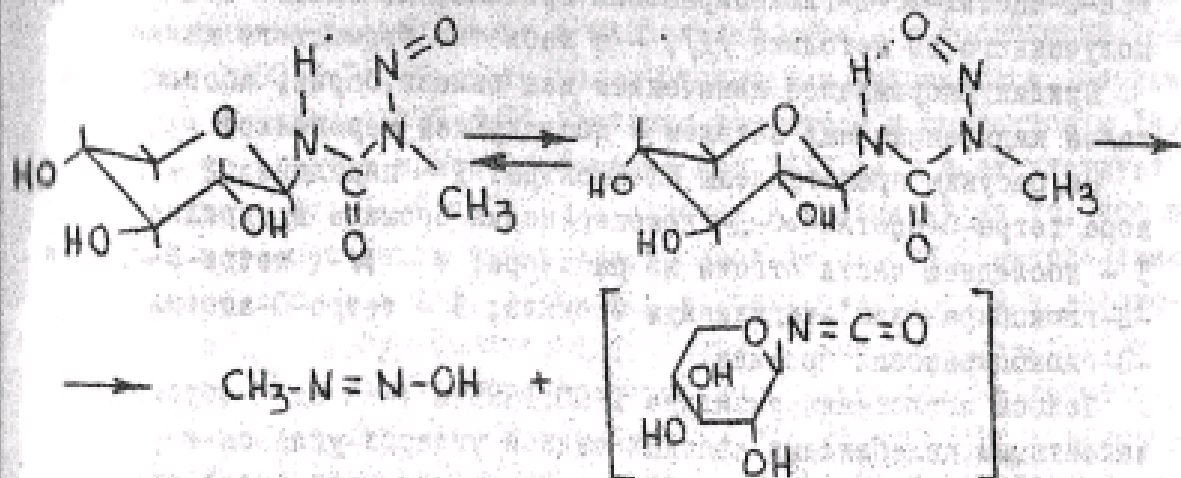
Если поглощение при 240 нм связать с хромофорной группой N=O, то уменьшение интенсивности могло бы свидетельствовать о самопроизвольном протекании химических процессов таких, как денитрозирование, димеризация и изомеризация в азопроизводные [3]. Однако анализ растворов нитрозопроизводных методом ТСХ показывает, что эти соединения сохраняют хроматографическую однородность, и следовательно, за время выдерживания их в растворах при нейтральных и слабосильных значениях pH не претерпевают химических изменений. Свежеприготовленные растворы соединений характеризуются интенсивным максимумом при 240 нм.

интенсивный при выдерживании уменьшается с одновременным возрастанием интенсивности полосы поглощения при 210 нм (см. рисунок).



Изменение спектра поглощения N-метил-N'-β-D-галактопиранозил-N-нитрозомочевина при t = 25°C pH 6,45 (фосфатный буфер), 1 - свежеприготовленный раствор; 2 - через 48 часов; 3 - 69 часов.

Указанные полосы поглощения можно отнести за счет двух поворотных изомеров с транс- и цис- расположением нитрогруппы относительно метильной группы. Переход из цис- конфигурации в транс- форму может в свою очередь быть начальным этапом более глубокой химической перестройки молекул. Например, перенос протона от гликозидного азота на отрицательно заряженный атом кислорода инициирует последующий распад агликона по связи C-N, смежной с карбонильной группой, с образованием первичных продуктов разложения нитропроизводных - гликозилизоцианатов и алкилазокси- производного. В связи



с этим нельзя исключить возможности самопроизвольного разложения гликозилалкилнитрозомочевина при достаточно длительном хранении водных растворов при нейтральных и слабоскислых значениях pH. Процесс распада, особенно легко протекающий в щелочных растворах и под действием нуклеофильных агентов, также сопровождается снижением интенсивности полосы при 240 нм и не наблюдается одновременного возрастания интенсивности поглощения при 210 нм.

Л и т е р а т у р а

1. Lewis J.W., Chiu Han S.M. *J. Org. Chem.* 1986. - v. 46. - p. 2479-2489.
2. Химия нитро- и нитрозо- групп. М.: Мир, 1972. - Т. I. - С. 100-119.
3. Kawamoto K., Bunelle R.E. *J. Amer. Chem. Soc.* 1956. - v. 78. - p. 1113-1118.