

УДК 547.917 + 542.97

ПОЛУЧЕНИЕ РЯДА ПЕРАЦЕТАТОВ α -О-МЕТИЛФЕНИЛГЛИКОЗИДОВ N-АЦЕТИЛГЛЮКОЗАМИНА В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА

Цикалова В. Н.¹, Цикалов В. В.², Сарнит Е. А.¹, Уржаткина А. С.¹

¹Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение)
ФГАОУ ВО «КФУ им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия

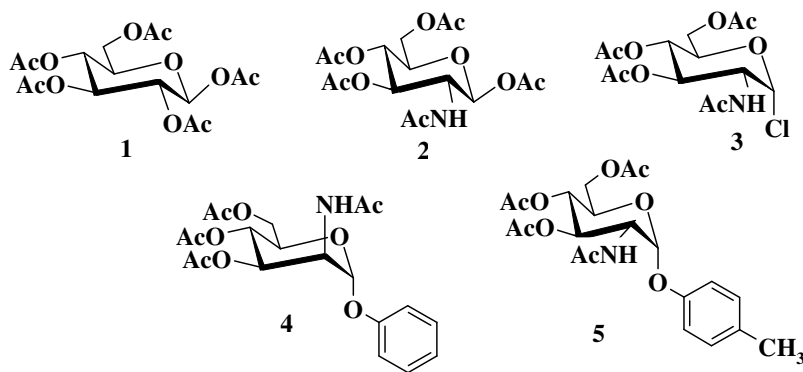
²Институт Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «КФУ
им. В.И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: vika.tim@list.ru

Осуществлено гликозилирование пентаацетата D-глюкозамина рядом метилфенолов *o*-крезолом, 3,5-диметилфенолом и 3,4-диметилфенолом в условиях сплавления в микроволновом реакторе «Mopowave 200» без растворителя в присутствии промотора ZnCl₂ при температуре 150° С. Структуры всех полученных гликозидов подтверждены методом ¹H ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: α -гликозиды N-ацетилглюкозамина, фенолы, кислота Льюиса, микроволновой синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных методов получения 1,2-*цис*-арилгликозидов сахаров является сплавление гликозил-доноров с фенолами в присутствии кислот Льюиса без растворителя [1, 2]. Как правило, в качестве гликозил-доноров в таких реакциях используют β -пентаацетаты сахаров **1**, **2**, поскольку эти производные устойчивы при высоких температурах в отличие от α - или β -галогенидов сахаров **3**. Однако соотношения гликозил-донора и фенола может быть самым разнообразным и подбирается к условиям реакции и типу сахара.



Так, 2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-маннопиранозид гликозилировали при сплавлении с 10-кратным избытком фенола, при этом хлорид цинка(II) как промотор использовали в 1,5 кратном избытке [3]. Продукт реакции **4**

был выделен с выходом 74 %. *n*-Толил-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-ацетидамо-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозид **5** был получен взаимодействием пентаацетата глюкозамина и пятикратного избытка *n*-крезола в присутствии эквимолярного количества безводного хлорида цинка(II). Сплавление производили в открытом сосуде при температуре 153–154 °С в течение 20 мин. Выход продукта **5** составил 30 % [4].

Однако в последнее время сплавление в микроволновом реакторе нашло применение в области углеводного синтеза. Микроволновое излучение как источник энергии позволяет значительно ускорить протекание большинства процессов, повысить производительность, селективность процессов, сократить затраты энергии. Показано, что время протекания реакций при микроволновом нагреве уменьшается до 200 раз при сравнимых выходах целевых продуктов [5–7]. В работе [8] смесь перацетата глюкозы, спирта жирного ряда и хлорида цинка облучали микроволнами в отсутствие растворителя. Температура реакции составляла 115 °С. Мощность облучения была ниже 60 Вт, чтобы избежать разложение сахара. В этих условиях гликозилирование было эффективным и дало высокие выходы глюкозидов за небольшие промежутки времени для всех спиртов. Однако для аминсахаров и фенолов подобные работы не проводились. Ранее на модельной реакции получения перацетата *O*- α -фенилгликозида *N*-ацетил-D-глюкозамина в условиях сплавления пентаацетата D-глюкозамина с фенолом было установлено оптимальное соотношение гликозил-донора к катализатору ZnCl₂ как 1:0,75. Максимальный результат был выявлен для синтезов, проведенных в течение 50 минут при температуре 150 °С. Однако данное исследование не проводилось на метилфенолах [9, 10].

Целью данной работы является получение новых перацетилованных 1,2-*цис*-арилгликозидов методом сплавления в микроволновом реакторе в присутствии кислоты Льюиса – хлорида цинка(II) при постоянном соотношении гликозил-донора к гликозил-акцептору и к катализатору, а также при постоянной температуре и одинаковом времени реакции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы: 2-ацетидамо-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозид [11], *o*-крезол, 3,4-диметилфенол, 3,5-диметилфенол, хлорид цинка.

Анализ состава реакционных смесей, чистоты синтезированных соединений, а также контроль хода реакций осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Kieselgel 60-F254 (Merck) в системе растворителей бензол–пропан-2-ол, 10:1 (А). Вещества обнаруживали визуально по люминесценции в УФ (254 нм), и 5 % раствором серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием хроматограмм до 200–300 °С.

Хроматографическую очистку для продуктов всех синтезов проводили на силикагеле Merck 240–400 меш. Использовали колонку диаметром 14 мм и массу силикагеля 6,0 г. Смесь для разделения смешивали с 1 г силикагеля, упаривали и наносили на колонку сухим способом. Применяли градиентное элюирование: бензол → бензол–пропан-2-ол, 100:1 → 80:1 → 60:1 → 40:1 → 20:1.

Спектр ^1H ЯМР получен на приборе Varian VXR-400 (400 МГц) (Институт живых систем Северо-Кавказского федерального университета, г. Ставрополь), внутренний стандарт – тетраметилсилан, химические сдвиги приведены в δ -шкале.

ESI⁺-MS снят на TSQ Quantum Access MAX (Thermo Scientific, Anton Paar).

Для сплавления использовали микроволновой реактор «Monowave 200» (производитель Anton Paar, Австрия), частота магнетрона 2455 МГц.

Общая методика получения и выделения

Смесь, состоящую из 500 мг (1,29 ммоль) 2-ацетида-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозид; 6,45 ммоль фенола; 132 мг (0,97 ммоль) хлорида цинка, подвергали сплавлению без растворителя в микроволновом реакторе «Monowave 200». Реакция протекала при температуре 150 °С, при перемешивании в течение 50 мин. По окончании синтеза (контроль ТСХ, система А) реакцию смесь растворяли в 30 мл хлороформа, органический слой промывали 5 мл 10 % NaOH и затем 10 мл воды, сушили безводным Na₂SO₄ и упаривали досуха с добавлением в реакцию смесь 1 г силикагеля. Конечные вещества выделяли методом колоночной хроматографии (КХ).

O-Толил-2-ацетида-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозид (6).

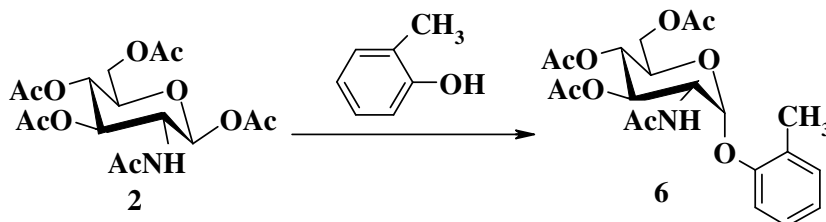


Рис. 1. Схема синтеза гликозида 6.

Реакцию проводили по общей методике с использованием 697 мг (6,45 ммоль) *o*-крезола (рис. 1). Выход гликозида 6: 21 %. Т пл.109–110°С; $[\alpha]_{546}^{+162,5}$ (с 1,0; CHCl₃).

Спектр ЯМР ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, КССВ J, Гц): 1,97 м.д., с; 2,05 м.д., с; 2,08 м.д., с; (12 H, NAc, 3 OAc), 2,32 м.д., с (3 H, CH₃), 4,02 м.д., дд и 4,26 м.д., дд (2 H, H-6a, H-6b, J_{6b, 6a} 12,4), 4,08 м.д., ддд (1 H, H-2, J_{2, 3} 9,6), 4,53 м.д., ддд (1 H, H-5, J_{5, 6a} 4,8, J_{5, 6b} 2), 5,24 м.д., дд (1 H, H-4, J_{4, 5} 10), 5,45 м.д., дд (1 H, H-3, J_{3, 4} 10), 5,59 м.д., д (1 H, H-1, J_{1, 2} 3,6), 5,82 м.д., д (1 H, NHAc, J_{2, NH} 9,2), 6,88–7,20 м.д., м (4 H, CH аром.).

ESI⁺-MS m/z 460.43 [M+Na]⁺, рассчитано для C₂₁H₂₇NO₉Na 460.52; 476.52 [M+K]⁺, рассчитано для C₂₁H₂₇NO₉K 476.63.

3,4-Диметилфенил-2-ацетидамо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозид (7).

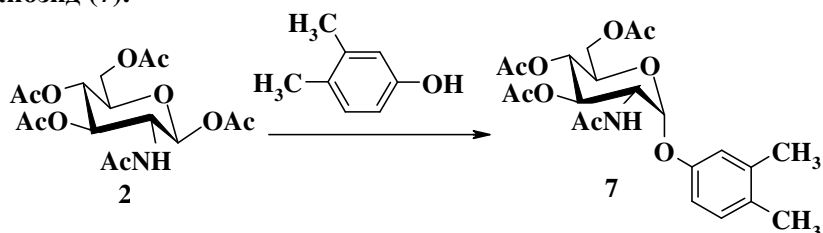


Рис. 2. Схема синтеза гликозида 7.

Реакцию проводили по общей методике с использованием 787 мг (6,45 ммоль) 3,4-диметилфенола. Выход аморфного гликозида **7** составил 6,4 %.

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , КССВ J, Гц): 1,98 м.д., с; 2,06 м.д., с; 2,08 м.д., с; (12 H, NAc, 3 OAc), 2,23 м.д., с; 2,27 м.д., с; (6 H, 2CH₃), 4,04 м.д., дд и 4,25 м.д., дд (2 H, H-6a, H-6b, J_{6b,6b} 12,4), 4,09 м.д., ддд (1 H, H-2, J_{2,3} 10,8), 4,53 м.д., ддд (1 H, H-5, J_{5,6a} 4,4, J_{5,6b} 2,4), 5,24 м.д., дд (1 H, H-4, J_{4,5} 10), 5,43 м.д., дд (1 H, H-3, J_{3,4} 10), 5,54 м.д., д (1 H, H-1, J_{1,2} 3,6), 5,84 м.д., д (1 H, NHAc, J_{2,NH} 10), 6,83–7,09 м.д., м (3 H, CH аром.).

3,5-Диметилфенил-2-ацетидамо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозид (8).

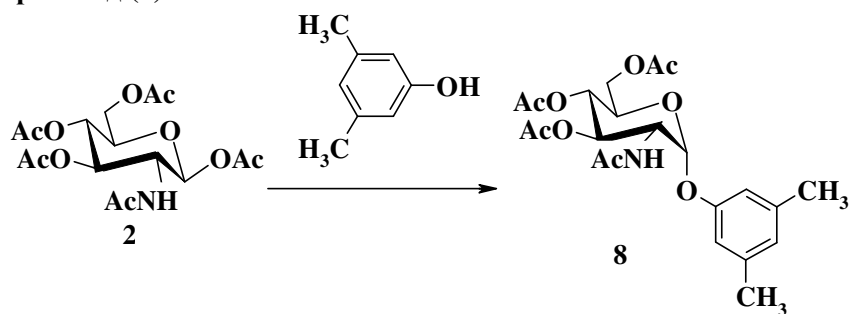


Рис. 3. Схема синтеза гликозида 8.

Реакцию проводили по общей методике с использованием 787 мг (6,45 ммоль) 3,5-диметилфенола (рис. 3). Выход аморфного гликозида **8**: 8,9 %.

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , КССВ J, Гц): 1,98 м.д., с; 2,07 м.д., с; 2,09 м.д., с; (12 H, NAc, 3 OAc), 2,32 м.д., с (6 H, 2CH₃), 4,05 м.д., дд и 4,22 м.д., дд (2 H, H-6a, H-6b, J_{6b,6b} 12,4), 4,08 м.д., ддд (1 H, H-2, J_{2,3} 10,8), 4,53 м.д., ддд (1 H, H-5, J_{5,6a} 4,4, J_{5,6b} 2,4), 5,24 м.д., дд (1 H, H-4, J_{4,5} 10), 5,45 м.д., дд (1 H, H-3, J_{3,4} 10), 5,56 м.д., д (1 H, H-1, J_{1,2} 3,6), 5,82 м.д., д (1 H, NHAc, J_{2,NH} 9,6), 6,48–6,82 м.д., м (3 H, CH аром.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Описываемая в настоящей статье серия экспериментов была посвящена получению 1,2-*цис*-метилфенилгликозидов *N*-ацетил-D-глюкозамина в условиях сплавления в микроволновом реакторе «Monowave 200». Соотношения гликозил-донора, гликозил-акцептора, катализатора, а также время проведения реакции и температуру выбирали на основании результатов исследований микроволнового синтеза, проводимого ранее для взаимодействия пентаацетата **2** и фенола [10]. В качестве гликозил-донора был выбран 2-ацетамидо-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозид. В качестве метилфенолов в работе использовали *o*-крезол, 3,4-диметилфенол и 3,5-диметилфенол в 5-ти кратном избытке по отношению к гликозил-донору. Соотношение кислоты Льюиса $ZnCl_2$ к гликозил-донору брали как 0,75 к 1. Температура сплавления составляла 150 °С. Время синтеза было неизменным и составляло 50 минут. Сплавление приводили в микроволновом реакторе «Monowave 200». Полученные смеси очищали колоночной хроматографией и выделяли целевые гликозиды. В целом выходы новых гликозидов **6-8** были ниже, чем выход соответствующего α -фенилгликозида. В работе [10] выход α -фенилгликозида составил 61 % для тех же соотношений гликозил-донора, гликозил-акцептора и кислоты Льюиса. Выход *o*-толил-2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозид составил 21 % в микроволновом реакторе «Monowave 200», 7 % и 9 % для *O*- α -3,4-диметилфенилгликозида **7** и *O*- α -3,5-диметилфенилгликозида **8**, соответственно. По-видимому, для данных агликонов нужно проводить дополнительные исследования и подбор условий реакции.

Строение полученных 1,2-*цис*-гликозидов **6-8** подтверждено ¹H-ЯМР спектроскопией. Основные сигналы и константы спин-спинового взаимодействия приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные сигналы и константы спин-спинового взаимодействия для перацетатов 6-8 (400МГц, растворитель – CDCl₃)

Группа или атом	Химические сдвиги, м.д. (КССВ, Гц)		
	6	7	8
<i>H1</i> (<i>J</i> _{1,2})	5,59д (3.6)	5,54д (3.6)	5,56д (3.6)
<i>H2</i>	4,08ддд	4,09ддд	4,09ддд
<i>H3</i>	5,45дд	5,43дд	5,45дд
<i>H4</i>	5,24дд	5,24дд	5,24дд
<i>H5</i>	4,52ддд	4,53ддд	4,53ддд
<i>Hba,b</i>	4,26дд, 4,02дд	4,25дд, 4,04дд	4,22дд, 4,05дд
NAc, OAc	1,97с, 2,05с, 2,08с	1,98с, 2,06с, 2,08с	1,96с, 2,07с, 2,09 с
NH (<i>J</i> _{2,NH})	5,82д (9.2)	5,84д (9.6)	5,82д (9.6)
<i>Cl-OAr</i> (H)	6,88–7,20м	6,83–7,09м	6,48–6,82м
<i>Cl-OAr</i> (Alk)	2,32с	2,23с; 2,27с	2,32с

В ПМР спектрах соединений α -арилгликозидов **6-8** идентифицированы сигналы углеводного фрагмента и протонов ароматического кольца агликона. Дублеты аномерных протонов имеют химические сдвиги 5,59 м.д., 5,54 м.д., и 5,56 м.д. соответственно. КССВ равна 3,6 Гц для всех структур, и характеризует *O*-1,2-цис-гликозидную связь. Также определяются четыре синглета ацетильных групп углеводного фрагмента с химическими сдвигами в области 1,96–2,09 м.д. Протоны амидных групп идентифицируются дублетами в области 5,82–5,84 м.д. Сигналы протона Н2 определены как мультиплеты (ддд) в области 4,08–4,09 м.д. Сигналы протонов Н3 и Н4 выражены как дублеты дублетов в области 5,43–5,45 м.д. и 5,24 м.д. соответственно. Мультиплеты протонов Н5 имеют химические сдвиги в области 4,52–4,53 м.д. Сигналы неэквивалентных протонов Н6а и Н6б выражены двумя дублет дублетами в областях 4,22–4,26 м.д. и 4,02–4,05 м.д.

Для соединения **6** синглет метильной группы ароматического кольца имеет химический сдвиг 2,32 м.д., а сигналы протонов ароматического кольца представлены мультиплетами в области 6,88–7,20 м.д. В случае соединения **7** два синглета метильных групп имеют химические сдвиги 2,23 м.д. и 2,27 м.д. соответственно, а сигналы протонов ароматического кольца представлены мультиплетами в области 6,83–7,09 м.д. Сигналы протонов ароматических метильных групп соединения **8** идентифицированы как синглеты с химическим сдвигом 2,32 м.д., а сигналы протонов ароматического кольца представлены мультиплетами в области 6,48–6,82 м.д.

Так же для идентификации *o*-толил-2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозиды (**6**) был использован метод масс-спектропии, что определяет молекулярную массу данного соединения. В масс-спектре наблюдаются и идентифицируются пики кластерных ионов $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$ и $[M+K]^+$ с массовыми числами 446,31; 460,43; 476,52 а.е.м., чем подтверждается определяемая молекулярная масса соединения как 445 а.е.м., что соответствует брутто-формуле синтезированного соединения $C_{21}H_{28}NO_9$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение синтеза в микроволновом реакторе «Monowave 200» в присутствии промотора $ZnCl_2$ позволило получить ряд перацетилованных 1, 2-цис-арилгликозидов *N*-ацетил-D-глюкозамина: *O*- α -2-толил-, *O*- α -3,4-диметилфенил- и *O*- α -3,4-диметилфенилгликозидов.

Список литературы

1. Bernard W. Preparation of 2-acetamido-2-deoxy- α -glycopyranosides / W. Bernard // J. Org. Chem. – 1966. – Vol. 31, № 8. – P. 2505–2509.
2. Синтез α -фенилгликозида *N*-ацетилмурамоил-L-аланил-D-изоглутамина / А. Е. Земляков, В. Н. Цикалова, В. В. Цикалов // Химия природных соединений. – 2020. – № 2. – С. 173–176.
3. Weissma B. Preparation of 2-Acetarnido-2-deoxy-a-glycopyranosides / B. Weissma // The Journal of Organic Chemistry. – 1969. – P. – 1690–1691.
4. Caddick S. Microwave enhanced synthesis / S. Caddick, R. Fitzmaurice // Tetrahedron. – 2009. – № 870. – P. 3325–3355.

5. Ребров, Е. В. Микроволновой органический синтез в микроструктурированных реакторах / Е. В. Ребров // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2011. – Т. LV, № 2. – С. 34–42.
6. Синтез и прогнозируемая биологическая активность 1-(1H-бензимидазол-2-ил)-4,5-дигидро-3,4-дифенилпирозола / В. В. Цикалов, В. Н. Цикалова, М. Ю. Баевский [и др.] // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2019. – Т. 5 (71). – № 2. – С. 219–224.
7. Microwave-assisted synthesis of long-chain alkyl glucopyranosides / N. Ferlin, L. Duchet, J. Kovensky [et al.] // Carbohydrate Research. – 2008. – № 343. – P. 2819 – 2821.
8. Kuhn M. Ueber ein neues Glykosidierungsverfahren. Synthese von Epipodophyllotoxin-3-D-glucopyranosid / M. Kuhn und A. von Wartburg // Helvetica chimica acta. – 1968. – Vol. 51, № 7. – P. 1632–1636.
9. Цикалова В. Н. Исследование влияния хлорида цинка(II) в синтезе перацетата 1,2-дифенилгликозида N-ацетил-D-глюкозамина / В. Н. Цикалова, Н. А. Онищенко // «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского»: сб. тезисов участников, том 2, IV Научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых ученых. – Симферополь: Издатель: Таврическая академия, 2018. – С. 514–515.
10. Цикалова В. Н. Синтез перацетатов α -О-арилгликозидов N-ацетилглюкозамина в условиях сплавления с хлоридом цинка(II) / В. Н. Цикалова, Н. А. Купреева // «Современные векторы устойчивого развития общества: роль химической науки и образования»: Материалы I Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 150-летию со дня открытия Периодического закона химических элементов Д. И. Менделеевым / под ред. проф. А. В. Великородова и доц. Э. Ф. Матвеевой. – Астрахань: Астраханский государственный университет, Издательский дом «Астраханский университет», 2019. – С. 11–13.
11. Голодников Г. В. Практикум по органическому синтезу: Учебное пособие. / Г. В. Голодников, Т. В. Мандельштам. – Л.: Издательство Ленинградского университета. – 1976. – С. 179.

PREPARATION OF A SERIES OF PERACETATES α -O-METHYLPHENYL GLYCOSIDES N-ACETYLGLUCOSAMINE BY MICROWAVE SYNTHESIS

Tsikalova V. N., Tsikalov V. V., Sarnit E. A., Urzhatkina A. S.

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russia
E-mail: vika.tim@list.ru*

This series of experiments was devoted to the preparation of *N*-acetyl-D-glucosamine 1,2-*cis*-methylphenyl glycosides under fusion conditions in microwave reactor «Monowave 200». 2-Acetamido-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-deoxy- β -D-glucopyranoside was chosen as a glycosyl donor. *o*-Cresol, 3,4-dimethylphenol, and 3,5-dimethylphenol were used in the work in a 5-fold excess relative to the glycosyl donor. The ratio of the Lewis acid ZnCl₂ to the glycosyl donor was taken as 0,75 to 1. The fusion temperature was 150 °C. The synthesis time was unchanged and amounted to 50 minutes. The resulting mixtures were purified by column chromatography and the target glycosides were isolated. The yields of *o*-tolyl-, 3,4-dimethyl-, and 3,5-dimethylglycosides peracetates were 21 %, 7 %, and 9 %, respectively. The structure of all 1,2-*cis*-glycosides was confirmed by ¹H-NMR spectroscopy. In the PMR spectra of the compounds of all α -aryl glycosides, the signals of the carbohydrate fragment and protons of the aromatic ring of aglycone were identified. Doublets of anomeric protons have chemical shifts of 5.59 ppm, 5.54 ppm, and 5.56 ppm, respectively. The spin-spin interaction constants are

3.6 Hz for all structures and characterizes the *O*-1,2-*cis*-glycosidic bond. For compound *o*-tolyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- α -D-glucopyranoside the singlet of the methyl group of the aromatic ring has a chemical shift of 2.32 ppm, and the signals of the protons of the aromatic ring are represented by multiplets in the region of 6.88–7.20 ppm. In the spectrum of 3,4-dimethylphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- α -D-glucopyranoside two singlets of methyl groups have chemical shifts of 2.23 ppm and 2.27 ppm respectively, and the signals of aromatic ring protons are represented by multiplets in the region of 6.83–7.09 ppm. For the compound 3,5-dimethylphenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- α -D-glucopyranoside the aromatic methyl group proton signals were identified as singlets with a chemical shift of 2.32 ppm, while the aromatic ring proton signals were presented as multiplets in the region of 6.48–6.82 ppm.

For additional identification of *o*-tolyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- α -D-glucopyranoside mass spectroscopy was used. It determines the molecular weight of a given compound. Peaks of cluster ions $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$ and $[M+K]^+$ with mass numbers 446.31; 460.43; 476.52 a.m.u., which confirms the determined molecular weight of the compound as 445 a.m.u., which corresponds to the empirical formula of the synthesized compound $C_{21}H_{28}NO_9$.

Keywords: α -glycosides of *N*-acetylglucosamine, Lewis acid, fusion, microwave synthesis.

References

1. Bernard W. Preparation of 2-acetamido-2-deoxy- α -glycopyranosides, *J. Org. Chem.*, **31(8)**, 2505 (1966).
2. Zemlyakov A. E., Tsikalova V. N., Tsikalov V. V. Synthesis of *N*-Acetylmuramoi-L-alanyl-D-isoglutamine α -phenylglycosides, *Chemistry of Natural Compounds*, **56(2)**, 193 (2020). (*in Russ.*)
3. Weissma B. Preparation of 2-Acetarnido-2-deoxy-a-glycopyranosides, *The Journal of Organic Chemistry*, 1690 (1969).
4. Caddick S., Fitzmaurice R.. Microwave enhanced synthesis, *Tetrahedron*, **870**, 3325 (2009).
5. Rebrov E. V. Microwave organic synthesis in microstructured reactors, *Journal of the Russian Chemical Society. DI. Mendeleev*, **LV(2)**, 34 (2011). (*in Russ.*)
6. Tsikalov V. V., Tsikalova V. N., Baevsky M. Yu., Nazhmedinova D. I. Synthesis and predicted biological activity of 1-(1*H*-benzimidazol-2-yl)-4,5-dihydro-3,4-diphenylpyrazole, *Scientific notes of the Crimean Federal University named after V. I. Vernadsky. Biology. Chemistry*. **5 (71(2))**, 219 (2019). (*in Russ.*)
7. Ferlin N., Duchet L., Kovensky J., Grand E. Microwave-assisted synthesis of long-chain alkylglucopyranosides, *Carbohydrate Research*, **343**, 2819 (2008).
8. Kuhn R., Kirschenlohr W. β -Glucoside des *N*-Acetyl-D-glycosamins, *Chem. Ber.*, **86(10)**, 1331 (1953).
9. Tsikalova V. N., Onishchenko N. A. (2018) Study of the influence of zinc(II) chloride in the synthesis of 1,2-*cis*-phenylglycoside *N*-acetyl-D-glucosamine peracetate. Proceedings of the IV Scientific and Practical Conference of the faculty, graduate students, students and young scientists «Days of Science of KFU named after V. I. Vernadsky», vol. 2 (Russia, Simferopol, October 12–17, 2018), Simferopol, Publisher: Tauride Academy, pp. 514–515. (*in Russ.*)
10. Tsikalova V. N., Kupreyeva N. A. Synthesis of α -*O*-aryl glycoside *N*-Acetylglucosamine Peracetates under the Conditions of Fusion with Zinc (II) Chloride. Proceedings of the 1st All-Russian Scientific and Practical Conference with International Participation dedicated to the 150th anniversary of the opening of the Periodic Law of Chemical Elements by D. I. Mendeleev, 2019 (Russia, Astrakhan, March 27, 2019) (eds. AV Velikorodov and EF Matveeva), (Astrakhan, Publisher: House Astrakhan University, 2019) pp. 11–13. (*in Russ.*)
11. Golodnikov G. V., Mandelstam T. V. *Workshop on organic synthesis*. (Leningrad: Publishing House of the Leningrad University, 1976) (*in Russ.*)