

УДК 547.917 + 542.97

ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ РЯДА ХЛОРФЕНОЛОВ МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

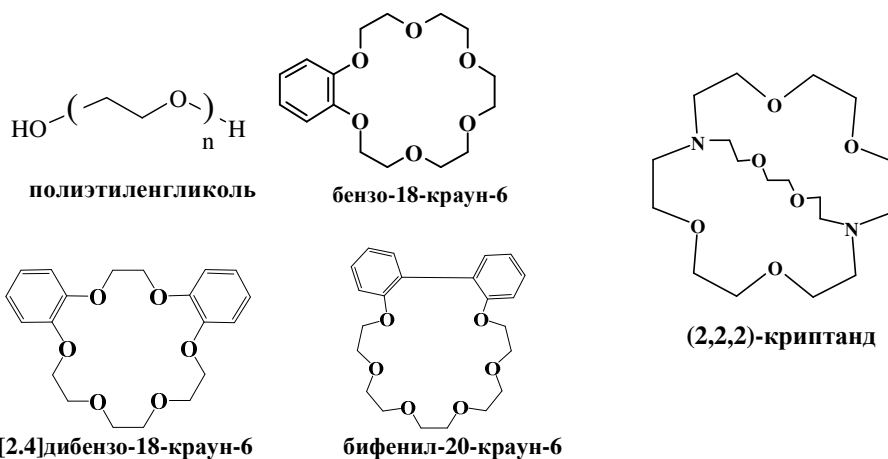
Цикалова В. Н., Цикалов В. В., Сулейманова К. Р.

Институт биохимических технологий, экологии и фармации ФГАОУ ВО «КФУ
им. В.И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: vika.tim@list.ru

На основании гликозил-донора перацетата α -D-глюкозаминилхлорида проведено гликозилирование 4-хлор-, 2-хлор- и 3,5-диметил-4-хлорфенолов методом межфазного катализа в системе «жидкость–твердое тело» в присутствии основания – карбоната калия и катализатора межфазного переноса – полиэтиленгликоля с молекулярной массой 1500 и дополнительно полиэтиленгликоля с молекулярной массой 4000 для 4-хлорфенола в ацетонитриле при комнатной температуре и в кипящем дихлорметане.
Ключевые слова: β -арилгликозиды N-ацетилглюкозамина, межфазный катализ, полиэтиленгликоли.

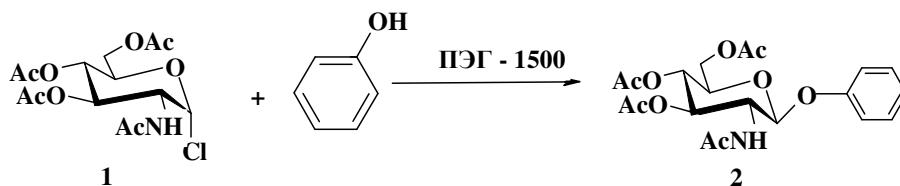
ВВЕДЕНИЕ

Удобным и эффективным методом для получения различных арилгликозидов является метод межфазного катализа. В качестве катализаторов для переноса ионов металлов можно использовать полиэтиленгликоли, краун-эфир, криптанды или четвертичные аммонийные соли [1–4].

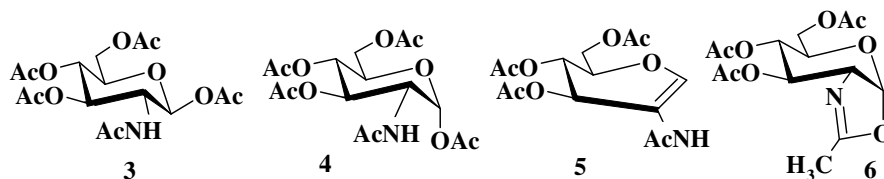


Полиэтиленгликоли и олигоэтиленгликоли наряду с краун-эфирами по причине сродства их химической природы являются эффективными катализаторами межфазного переноса при получении арилгликозидов в системе «жидкость–твердое

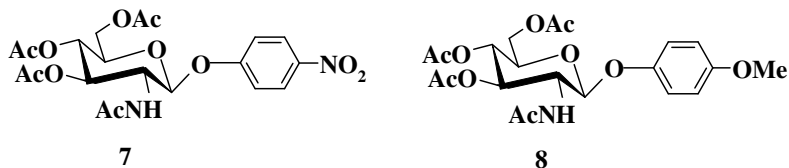
тело» [5]. В исследовании [6] было показано, что полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1500 (ПЭГ-1500) наряду с краун-эфирами является эффективным катализатором β-гликозаминилирования фенолов. Синтез проводился методом межфазного гликозилирования фенола α-D-гликозаминилхлоридом **1** в безводном ацетонитриле, в качестве катализатора использовали полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1500, а в качестве основания – безводный карбонат калия. При гликозилировании фенола α-хлоридом **1** использовали следующие соотношения α-хлорид **1** – фенол – карбонат калия 1:1:1 в присутствии ПЭГ-1500 от 1 до 20 мольных процентов. Выход гликозида **2** составлял до 70 %. Увеличение количества основания карбоната калия до 2 моль (против исходного соотношения 1:1:1) незначительно повлияло на выход гликозида **2**. Выход в среднем вырос до 74 %.



Увеличение количества основания до 4,5 моль снизило выход гликозида **2** в результате протекания побочных реакций и образования β- и α-ацетата **3** и **4**, оксазолина **6** и 1,2-гликозеена **5**.



Так, при использовании 2-х кратного мольного избытка фенола выход гликозида **2** составил 77 %, 4,5 мольного избытка – 81 %. Максимальный выход целевого продукта **2** наблюдался при использовании 3-х кратного мольного избытка фенола. Выход **2** в этом случае составил 84%. Также выход реакции изменился при увеличении объема растворителя в присутствии 4,5 моль K_2CO_3 . При увеличении объема ацетонитрила в 1,5 и 2 раза выход гликозида **2** составил 79 и 88 % соответственно. При стехиометрическом соотношении реагентов побочным продуктом был гликозеен **5**. Повышение температуры ускоряло реакцию, но выход продукта **2** был ниже, чем в аналогичных процессах при комнатной температуре, как для полиэтиленгликоля, так и краун-эфира. При замене ацетонитрила на ацетон реакция протекала значительно хуже, а в дихлорметане реакция проходила аналогично использованию ацетонитрила. Использование в качестве основания Na_2CO_3 привело к образованию оксазолина **6**. Эффективность применения полиэтиленгликоля-4000 была ниже, чем полиэтиленгликоля-1500.



По влиянию полиэтиленгликоля-4000 на гликозилирование проводилось отдельное исследование [5]. В этом случае использовали фенол, 4-нитрофенол и 4-метоксифенол. При гликозилировании фенола в присутствии 1 моля карбоната калия и 0,05 моль ПЭГ-4000 выход гликозида **2** составил 35 %. При увеличении количества карбоната калия до 4,5 моль и ПЭГ-4000 до 0,01 моль выход соединения **2** увеличился до 50 %, а при увеличении ПЭГ-4000 до 0,1 моль выход реакции снизился до 42 %. При гликозилировании 4-метоксифенола и 4-нитрофенола в присутствии 4,5 моль поташа и 0,05 моль ПЭГ-4000 выходы гликозидов **7** и **8** составили 60 и 45 % соответственно. В ходе реакции образовывались только β -гликозиды, что было подтверждено данными ПМР-спектроскопии. При сравнении результатов данного исследования с данными при гликозилировании в присутствии 15-краун-5 можно сделать вывод, что ПЭГ-4000 также является эффективным катализатором β -глюкозаминилирования фенолов.

Целью данной работы является получение ряда перацетилованных β -хлорарилгликозидов *N*-ацетил-*D*-глюкозамина на основании 4-хлор-, 2-хлор- и 3,5-диметил-4-хлорфенолов действием на них α -*D*-глюкозаминилхлорида методом межфазного катализа в присутствии основания – карбоната калия и катализатора межфазного переноса – полиэтиленгликоля с молекулярной массой 1500 в кипящем дихлорметане и в ацетонитриле при комнатной температуре, а также исследование влияния полиэтиленгликоля-4000 на выходы гликозилирования 4-хлорфенола.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы: 4-хлорфенол, 2-хлорфенол, 3,5-диметил-4-хлорфенол, ацетонитрил, дихлорметан, полиэтиленгликоль-1500, полиэтиленгликоль-4000, безводный карбонат калия, 2-ацетидамо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -*D*-глюкопиранозилхлорид [7]. 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. Вещества обнаруживали визуально по люминесценции в УФ (254 нм) и 5 % раствором серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием хроматограмм до 200–300 °С.

Спектры ^1H ЯМР получены 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.

Общая методика синтеза и обработки перацетатов β -*O*-арилгликозидов *N*-ацетилглюкозамина, полученных в кипящем дихлорметане (А).

Смесь, состоящую из 365 мг (1,0 ммоль) 2-ацетидамо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -*D*-глюкопиранозилхлорида **1**, (1,0 ммоль) замещенного фенола, 150 мг

(0,10 ммоль) полиэтиленгликоля-1500 или 400 мг (0,10 ммоль) полиэтиленгликоля-4000, 621 мг (4,5 ммоль) карбоната калия, растворяли в 15 мл хлористого метилена и кипятили при перемешивании. После завершения синтеза (контроль ТСХ: бензол-изопропиловый спирт, 10:1) реакционную смесь растворяли в 10 мл хлористого метилена, промывали 5 мл 10 %-ного раствора щелочи, а затем дважды промывали водой по 3 мл. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия и упаривали. Вещества выделяли перекристаллизацией из изопропилового спирта.

Общая методика синтеза и обработки перацетатов β -*O*-арилгликозидов *N*-ацетилглюкозамина, полученных в ацетонитриле при комнатной температуре (Б).

Смесь, состоящую из 365 мг (1,0 ммоль) 2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорида **1**, (1,0 ммоль) замещенного фенола, 150 мг (0,10 ммоль) полиэтиленгликоля-1500 или полиэтиленгликоля-4000, 621 мг (4,5 ммоль) карбоната калия, растворяли в 15 мл ацетонитрила и перемешивали при комнатной температуре. После завершения синтеза (контроль ТСХ: бензол-изопропиловый спирт, 10:1) реакционную смесь фильтровали от солей, упаривали, растворяли в 10 мл хлористого метилена, промывали 5 мл 10 % раствора щелочи, а затем дважды промывали водой по 3 мл. Органический слой осушили безводным сульфатом натрия и упарили. Вещества выделяли перекристаллизацией из изопропилового спирта.

4-Хлорфенил-2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозид (9**)**

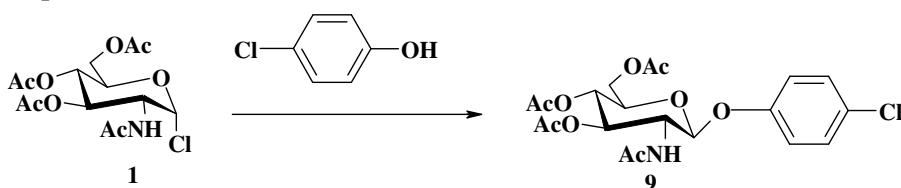


Рис. 1. Схема получения 4-хлорфенил-2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозид **9**.

Вариант а. Реакция протекала в течение шести часов по методике А в присутствии 128 мг (1,0 ммоль) 4-хлорфенола и 150 мг (0,1 ммоль) полиэтиленгликоля-1500 (рис. 1). Вещество **9** выделяли стандартно кристаллизацией. Выход: 54%, т. пл. 188–192 °С, $[\alpha]_{546} - 9^\circ$ (с 1,0; хлороформ). Спектр ЯМР ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , КССВ J, Гц): 1,96 м.д., с; 2,06 м.д., с; 2,08 м.д., с; 2,09 м.д., с; (12 H, NAc, 3 OAc), 4,12 м.д., дд и 4,31 м.д., дд (2 H, H-6a, H-6b, $J_{6b, 6a}$ 12), 4,18 м.д., ддд (1 H, H-2, $J_{2, 3}$ 10), 3,89 м.д., ддд (1 H, H-5, $J_{5, 6a}$ 5,4, $J_{5, 6b}$ 3,2), 5,14 м.д., дд (1 H, H-4, $J_{4, 5}$ 12), 5,43 м.д., дд (1 H, H-3, $J_{3, 4}$ 10), 5,27 м.д., д (1 H, H-1, $J_{1, 2}$ 8,0), 5,84 м.д., д (1 H, NHAc, $J_{2, \text{NH}}$ 8,4), 6,93–7,29 м.д., м (4 H, CH аром.).

Вариант б. Синтез прошел в течение четырех часов по методике А в присутствии 128 мг (1,0 ммоль) 4-хлорфенола и 400 мг (0,1 ммоль) полиэтиленгликоля-4000 (рис. 1). Выход: 94 %.

Вариант в. Реакция протекала в течение четырех часов по методике Б в присутствии 128 мг (1,0 ммоль) 4-хлорфенола и 150 мг (0,1 ммоль) полиэтиленгликоля-1500 (рис. 1). Выход: 48%

Вариант г. Синтез прошел в течение четырех часов по методике Б в присутствии 128 мг (1,0 ммоль) 4-хлорфенола и 400 мг (0,1 ммоль) полиэтиленгликоля-4000 (рис. 1). Выход: 22 %.

2-Хлорфенил-2-ацетиамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозид (10)

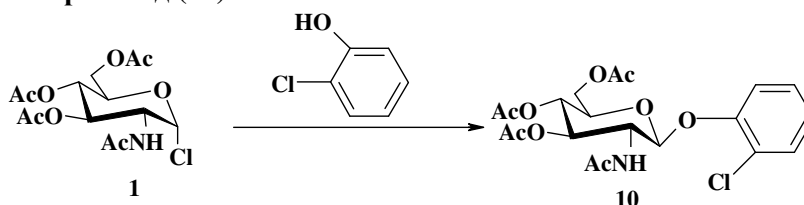


Рис. 2. Схема получения 4-хлорфенил-2-ацетиамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозид **10**.

Вариант а. Реакция протекала в течение шести часов по методике А в присутствии 128 мг (1,0 ммоль) 2-хлорфенола и 150 мг (0,1 ммоль) полиэтиленгликоля-1500 (рис. 2). По данным тонкослойной хроматографии при исчезновении гликозил-донора **1** образовывался оксазолин **6** и продукты распада 2-ацетиамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид-α-D-глюкопиранозилхлорида.

Вариант б. Синтез проводили аналогично методике Б в ацетонитриле при перемешивании при комнатной температуре в присутствии 128 мг (1,0 ммоль) 2-хлорфенола и 150 мг (0,1 ммоль) полиэтиленгликоля-1500 в течение трех часов. Выход: 6 % т. пл. 187–189 °С, $[\alpha]_{546} - 33^\circ$ (с 1,0; хлороформ).

3,5-Диметил-4-хлорфенил-2-ацетиамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозид (11)

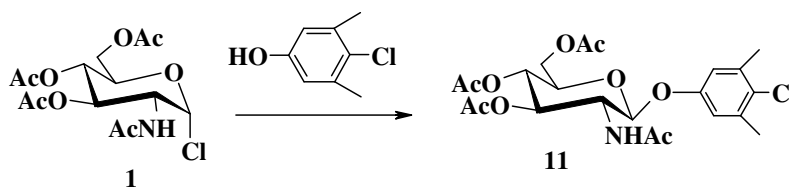


Рис. 3. Схема получения 3,5-диметил-4-хлорфенил-2-ацетиамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозид **11**.

Вариант а. Реакция протекала по варианту А в присутствии 157 мг (1,0 ммоль) 3,5-диметил-4-хлорфенола и 150 мг (0,1 ммоль) полиэтиленгликоля-1500 в течение 3,5 часов (рис. 3). Выход: 58 %, т. пл. 189–191 °С, $[\alpha]_{589} -9^\circ$ (с 1,0; хлороформ). Спектр $^1\text{H-NMR}$ (400 МГц, CDCl_3 , КССВ J, Гц): 1,88 м.д., с; 1,98 м.д., с; 2,00 м.д., с; 2,01 м.д., с; (12 Н, NAc, 3 OAc), 2,25 м.д., с (6 Н CH_3), 4,11 м.д., дд и 4,21 м.д., дд (2 Н, Н-6а, Н-6b, $J_{6b, 6b}$ 12,4), 4,08 м.д., ддд (1 Н, Н-2, $J_{2, 3}$ 10,8), 3,83 м.д., ддд (1 Н, Н-5,

$J_{5,6a}$ 5,4, $J_{5,6b}$ 3,2), 5,05 м.д., дд (1 Н, Н-4, $J_{4,5}$ 12), 5,35 м.д., дд (1 Н, Н-3, $J_{3,4}$ 10), 5,16 м.д., д (1 Н, Н-1, $J_{1,2}$ 8,0), 5,75 м.д., д (1 Н, NHAc, $J_{2,NH}$ 8,8), 6,66 м.д., с. и 7,20 м.д., с (2 Н, СН аром.).

Вариант б. Синтез проводили аналогично методике Б в ацетонитриле при перемешивании при комнатной температуре в присутствии 157 мг (1,0 ммоль) 3,5-диметил-4-хлорфенола и 150 мг (0,1 ммоль) полиэтиленгликоля-1500 в течение трех часов. Выход: 20 %

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данном эксперименте было произведено сравнение выходов гликозилирования хлорфенолов методом межфазного катализа в дихлорметане и в ацетонитриле. Гликозил-донор 2-ацетидамо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорид **1** реагировал с эквимолярным количеством 4-хлорфенола, 2-хлорфенола и 3,5-диметил-4-хлорфенола в присутствии полиэтиленгликоля-1500 или полиэтиленгликоля-4000 с 0,10 ммольным эквивалентом, 4,5-кратного мольного избытка карбоната калия по отношению к гликозил-донору. Полученные целевые гликозиды выделяли стандартно методом кристаллизации. В первом эксперименте синтез проводили в кипящем дихлорметане. Было установлено, что в присутствии полиэтиленгликоля-1500 4-замещенные хлорфенолы реагировали с близкими выходами. Для 4-хлорфенилгликозида **9** выход составлял 54 %, для 3,5-диметил-4-хлорфенилгликозида **11** – 58 %. 2-Хлорфенол не прореагировал в этих условиях, очевидно, ввиду стерических затруднений. В этой реакции продуктами были оксазолин **6** как соединение, возникающее в результате внутримолекулярной циклизации 2-ацетидамо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорида **1**, а также продукты деструкции гликозил-донора. В другом варианте гликозилирование проводилось в ацетонитриле при комнатной температуре. 4-Хлорфенол и 3,5-диметил-4-хлорфенол были прогликозилированы с выходами 48 % и 20 %, соответственно, в то время как *o*-хлорфенилгликозид **10** был выделен с выходом 6 %, что также объясняется стерическими затруднениями. В отдельном эксперименте гликозилировали 4-хлорфенол в присутствии полиэтиленгликоля-4000. Был отмечен более высокий выход этого гликозида в кипящем дихлорметане по сравнению с другими 4-замещенными гликозидами в этих условиях, но более низкий – в ацетонитриле

Строение целевых гликозидов **9** и **11** подтверждено методом ПМР-спектроскопии.

В ПМР спектрах соединений β -хлорарилгликозидов **9** и **11** идентифицированы сигналы углеводного фрагмента и протонов ароматического кольца агликона. Дублеты аномерных протонов имеет химический сдвиг 5,14 м.д. и 5,16 м.д. соответственно. КССВ аномерных протонов в ПМР спектрах равна 8,0 Гц, и характерна для *O*-1,2-*транс*-D-глюкозаминидов. Также определяются четыре синглета ацетильных групп углеводного фрагмента с химическими сдвигами в области 1,88–2,09 м.д. Протоны амидных групп определяются дублетами в области 5,75 и 5,84 м.д. Сигналы протона Н-2 определены как мультиплет (ддд) с химическим сдвигом 4,08 и 4,18 м.д.. Дублеты дублетов протона Н-3 представлены сигналом с

химическим сдвигом 5,35 и 5,43 м.д. соответственно. Сигналы протона Н-4 выражены как дублеты дублетов с химическим сдвигом 5,05 и 5,14 м.д. соответственно. Мультиплеты протона Н-5 имеет химический сдвиг 3,83 и 3,85 м.д. Два неэквивалентных протона Н-6а и Н-6б выражены двумя дублет дублетами в областях 4,21–4,31 м.д. и 4,11–4,12 м.д. Дублеты протонов ароматического кольца 4-хлорфенильного фрагмента гликозида **9** выражены сигналами с химическим сдвигом в диапазоне 6,93–7,29 м.д. В ПМР спектре гликозида **11** сигналы протонов 3,5-диметил-4-хлорфенильного фрагмента определяются как синглеты ароматических протонов с химическим сдвигом 6,66 м.д., с. и 7,20 м.д., а сигналы протонов метильных групп представлены синглетом с химическим сдвигом 2,25 м.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом межфазного катализа в присутствии полиэтиленгликолей с высокими выходами синтезированы перацетилированные 1,2-*транс*-арилгликозиды *N*-ацетил-*D*-глюкозамина на основе 4-хлор-, 2-хлор-, 3,5-димети-4-хлорфенолов.
2. Проведено сравнение каталитической эффективности полиэтиленгликолей различной молекулярной массы в процессах гликозилирования 4-замещенных фенолов.

Список литературы

1. Демлов Э. Межфазный катализ / Э. Демлов, З. Демлов. – М.: Мир, 1987. – 482 с.
2. Ароматические краун-эфиры как катализаторы синтеза β-арилгликозидов *N*-ацетилглюкозамина в межфазных условиях / Т. А. Чупахина, В. О. Курьянов, В. Я. Чирва [и др.] // Биоорганическая химия. – 2004. – Т. 30, № 3. – С. 334–336.
3. Синтез гетероароматической *N*-β-гликозидов *N*-ацетилглюкозамина в условиях межфазного катализа. I. глюкозаминиды 2-оксибензоллов / В. О. Курьянов, Т. А. Чупахина, А. Е. Земляков [и др.] // Биоорганическая химия. – 2006. – Т. 32, № 6. – С. 615–620.
4. Катализируемый краун-соединениями синтез β-арилгликозидов *N*-ацетилглюкозамина / В. О. Курьянов, Т. А. Чупахина, А. Е. Земляков [и др.] // Биоорганическая химия. – 2001. – Т. 27, № 6. – С. 434–438.
5. Межфазное гликоаминилирование фенолов, катализируемое полиэтиленгликолем / В. О. Курьянов, У. С. Прискока, Т. А. Чупахина [и др.] // Биоорганическая химия. – 2005. – Т. 31, № 3. – С. 335–336.
6. Лущик А. А. Изучение межфазной реакции гликозилирования фенола α-*D*-глюкозаминилхлоридом при катализе полиэтиленгликолем / А. А. Лущик, В. О. Курьянов // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. – 2011. – Т. 24 (63), № 1. – С. 207–213.
7. Голодников Г. В. Практикум по органическому синтезу: Учебное пособие. / Г. В. Голодников, Т. В. Мандельштам – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, – 1976. – С. 179.
8. Синтез арил-О-β-глюкозаминидов и оценка их биологической активности в тесте ингибирования биолюминесценции морских светящихся бактерий / В. О. Курьянов, А. М. Кацев, Т. А. Чупахина [и др.] // Журнал орг. та фарм. хімії. – 2009. – Т. 7, №4 – С. 30–40.

GLYCOSYLATION OF A SERIES OF CHLOROPHENOLS BY PHASE-INTERFACE CATALYSIS IN THE PRESENCE POLYETHYLENEGLYCOLS

Tsikalova V. N., Tsikalov V. V., Suleymanova K. R.

V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russia Federation

E-mail: vika.tim@list.ru

In this experiment, the yields of glycosylation of chlorophenols by phase transfer catalysis in dichloromethane and acetonitrile were compared. Glycosyl-donor 2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- α -D-glucopyranosyl chloride was reacted with equimolar amounts of 4-chlorophenol, 2-chlorophenol and 3,5-dimethyl-4-chlorophenol in the presence of polyethyleneglycol-1500 or polyethyleneglycol-4000, and of potassium carbonate. The resulting glycosides were isolated using the standard crystallization method. In the first experiment, the synthesis was carried out in boiling dichloromethane. It was found that in the presence of polyethyleneglycol-1500, 4-substituted chlorophenols reacted with similar yields. For 4-chlorophenylglycoside the yield was 54 %, for 3,5-dimethyl-4-chlorophenylglycoside – 58 %. 2-Chlorophenol did not react in boiling dichloromethane, due to the steric factor. In this reaction, the products were oxazoline and products of destruction of the glycosyl-donor. In the following study, glycosylation was carried out in acetonitrile at room temperature. 4-Chlorophenol and 3, 5-dimethyl-4-chlorophenol were proglycosylated in 48 % and 20 % yields, respectively. 2-Chlorophenylglycoside was isolated in 6 % yield, which was also explained by steric hindrance. In a separate experiment, 4-chlorophenol was glycosylated in the presence of polyethylene glycol-4000. A higher yield of this glycoside was noted in boiling dichloromethane compared to other 4-substituted glycosides under these conditions, but a lower yield in acetonitrile. The structure of target glycosides was confirmed by PMR spectroscopy. In the NMR spectra of β -chloroaryl glycoside signals from the carbohydrate fragment and protons of the aromatic ring of the aglycone were identified. Doublets of anomeric protons have a chemical shift of 5,14 ppm. and 5,16 ppm respectively. The spin-spin interaction constant of anomeric protons in the PMR spectra is 8,0 Hz, and is characteristic of *O*-1,2-*trans*-D-glucosaminides. Four singlets of acetyl groups of the carbohydrate fragment are also determined. Doublets of the protons of the aromatic ring of the 4-chlorophenyl fragment of glycoside are expressed by signals with a chemical shift in the range of 6,93–7,29 ppm. The signals of the protons of the 3,5-dimethyl-4-chlorophenyl fragment are determined as singlets of aromatic protons with a chemical shift of 6,66 ppm and 7.20 ppm, and the signals of the methyl group protons are represented by a singlet with a chemical shift of 2,25 ppm.

Keywords: β -arylglycosides *N*-acetyl-D-glucosamine, phase transfer catalysis, polyethylene glycols.

References

1. Demlov E., Demlov Z. (1987) *Interphase catalys*. Moscow: Mir. (in Russ.)
2. Chupakhina T. A., Kuryanov V. O., Chirva V. Ya., Grigorash R. Ya., Kotlyar S. A., Kamalov G. L. Aromatic crown ethers as catalysts for the synthesis of β -aryl glycosides of *N*-acetylglucosamine under interfacial conditions, *Bioorgan. Chemistry*, **30(3)**, 334, (2004). (in Russ.)
3. Kuryanov V. O., Chupakhina T. A., Zemlyakov A. E., Chirva V. Ya., Shishkin O. V., Shishkina S. V., Kotlyar S. A., Kamalov G. L. Synthesis of heteroaromatic *N*- β -glycosides of *N*-acetylglucosamine under phase transfer catalysis. I. Glucosaminides of 2-hydroxybenzozoles, *Bioorgan. Chemistry*, **32(6)**, 615, (2006). (in Russ.)
4. Kuryanov V. O., Chupakhina T. A., Zemlyakov A. E., Kotlyar S. A., Kamalov G. L., Chirva V. Ya. Synthesis of β -aryl glycosides *N*-acetylglucosamine catalyzed by crown compounds, *Bioorgan. Chemistry*, **27(6)**, 434, (2001). (in Russ.)
5. Kuryanov V. O., Priskoka U. S., Chupakhina T. A., Chirva V. Ya. Interfacial glycoamination of phenols catalyzed by polyethylene glycol // *Bioorgan. Chemistry*, **31(3)**, 335, (2005). (in Russ.)
6. Lushchik A. A., Kuryanov V. O. Study of the interfacial reaction of glycosylation of phenol with α -D-glucosaminyl chloride catalyzed by polyethylene glycol, *Scientific notes of the V.I. Vernadsky. Series "Biology, Chemistry"*, **24(63)**, **1**, 207, (2011). (in Russ.)
7. Golodnikov G. V., Mandelstam T. V. (1976) *Workshop on organic synthesis: Textbook*, Leningrad: Publishing House of Leningrad University. (in Russ.)
8. Kuryanov V. O., Katsev A. M., Chupakhina T. A., Chirva V. Ya. Synthesis of aryl-O- β -glucosaminides and assessment of their biological activity in the test for inhibition of bioluminescence of marine luminescent bacteria, *J. of org. and farm. Chemistry*, **7(4)**, 30, (2009). (in Russ.)