

# СИНТЕЗ 4-[ $\omega$ -(МЕРКАПТОАЛКИЛ)ОКСИ]БЕНЗОИЛГИДРАЗОНОВ МОНО- И ДИСАХАРИДОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ГЛИКОЛИГАНДОВ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2019 г. А. Ю. Ершов<sup>a,b,\*</sup>, А. А. Мартыненко<sup>a</sup>, И. В. Лагода<sup>c</sup>, А. В. Якиманский<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Большой пр. В. О. 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия  
\*e-mail: ershov305@mail.ru*

<sup>b</sup> *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>c</sup> *Государственный научно-исследовательский испытательный  
институт военной медицины Министерства обороны РФ, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>d</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

Поступило в Редакцию 9 августа 2018 г.  
После доработки 9 августа 2018 г.  
Принято к печати 13 августа 2018 г.

Разработан метод синтеза неизвестных ранее 4-[ $\omega$ -(меркаптоалкил)окси]бензоилгидразонов альдоз (Alk = гексил, децил; D-глюкоза, D-галактоза, D-мальтоза, D-лактоза) – перспективных гликолигандов наночастиц благородных металлов. Методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C показано, что 4-[ $\omega$ -(меркаптоалкил)окси]бензоилгидразоны D-глюкозы, D-мальтозы и D-лактозы в кристаллическом состоянии и в растворах в ДМСО-*d*<sub>6</sub> имеют исключительно циклическое пиранозное строение, представленное  $\alpha$ , $\beta$ -конфигурационными изомерами. 4-[ $\omega$ -(Меркаптоалкил)окси]бензоилгидразоны D-галактозы находятся в растворе в ДМСО-*d*<sub>6</sub> в виде таутомерной смеси циклической пиранозной и линейной ацилгидразонной форм.

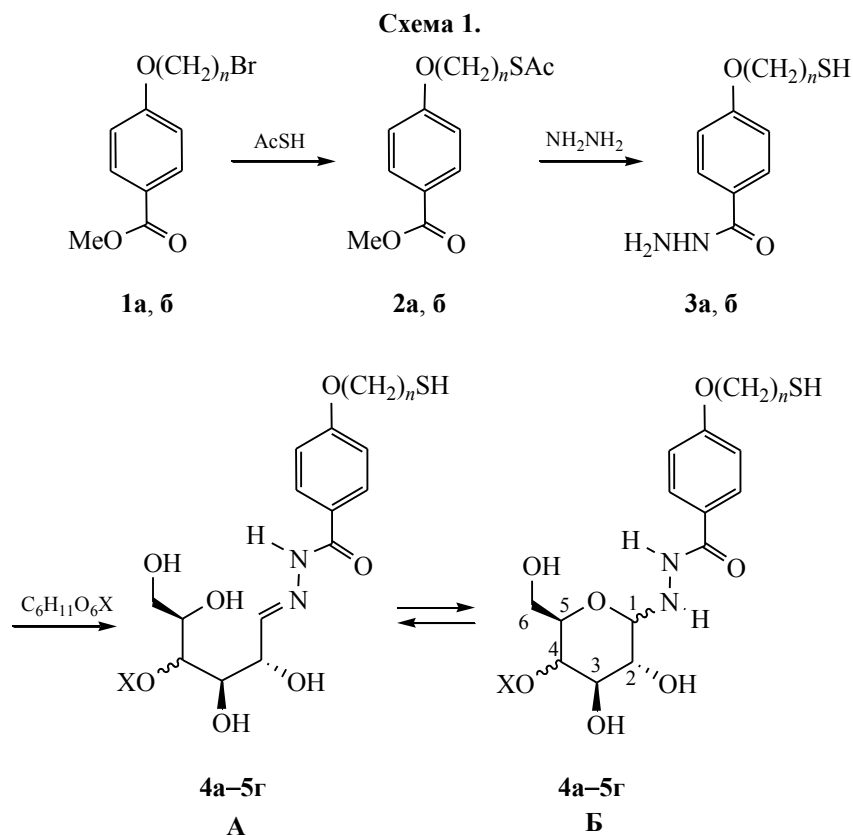
**Ключевые слова:** тиолсодержащие ацилгидразоны моно- и дисахаридов, кольчато-цепная таутомерия

**DOI:** 10.1134/S0044460X19020203

Интерес к тиолированным углеводам обусловлен их применением в качестве лигандов в синтезе гликонаночастиц благородных металлов (чаще всего Ag и Au), нашедших за последнее 10–15 лет широкое применение в клеточной биологии и биомедицине. Данные объекты, благодаря разветвленной сети углеводных фрагментов, имитируют естественную клеточную поверхность и обладают высоким сродством к природным гликопротеиновым молекулам (лектинам), а наличие в их составе металлического ядра, придает им уникальные оптические свойства [1–9]. Действительно, гликонаночастицы Ag(Au) активно применяются при диагностике и лечении онкологических заболеваний [1–6], используются в

качестве иммунохимических маркеров и биосенсоров [2–4], обладают бактерицидными и противовирусными свойствами [10].

Обычно гликонаночастицы Ag и Au получают при взаимодействии тиолсодержащих углеводов с солями благородных металлов в присутствии восстанавливающих агентов различной природы [1–10]. При этом первоначально образующаяся коллоидная частица благородного металла обволакивается гидрофильными углеводными фрагментами путем создания связи сера–металл [11]. Методы синтеза исходных тиолсодержащих гликолигандов – многостадийные процессы, включающие, как правило, О-аллилирование атома углерода



**1–3**,  $n = 6$  (**а**),  $10$  (**б**); **4а–г**,  $n = 6$ ; **5а–г**,  $n = 10$ ;  $\text{X} = \text{H}$ , D-глюкоза (**а**), D-галактоза (**б**),  $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$ , D-мальтоза (**в**), D-лактоза (**г**).

$\text{C}^1$  в молекуле углевода и последующую реакцию алкеновой гидратиолизации [12–14]. Такие методы требуют предварительной защиты гидро-кислых групп углеводного фрагмента молекулы и ее снятие на завершающей стадии процесса.

Оригинальные методики синтеза гликонаночастиц Ag и Au, не требующие предварительной защиты гидроксильных групп углеводного фрагмента, с использованием в качестве лигандов тиолсодержащих гидразидов, приведены в работах [15–20]. Так, авторы [17] получили серию гликонаночастиц Au взаимодействием природных моносахаридов с коллоидным золотом, модифицированным гидразидами тиолсодержащих кислот в условиях микроволнового облучения.

Ранее нами был предложен простой метод синтеза гликонаночастиц Ag и Au на основе продуктов конденсации гидразидов тиогликолевой, 3-меркаптопропионовой и 2-меркаптобензойной кислот с серией моно- и дисахаридов, а также показана высокая антивирусная и антимикробная активность полученных конъюгатов [21, 22]. Развивая разработанную нами ранее гидразидную

технологии синтеза тиолированных сахаров и гликонаночастиц благородных металлов на их основе [21–25], мы изучили возможности получения тиолированных гликолигандов на примере метиловых эфиров 4-[ω-(бромалкил)окси]бензойных кислот (схема 1).

Для решения поставленной задачи нами был разработан и осуществлен трехстадийный синтез целевых продуктов **4а–5г**, включающий замещение атома брома соединений **1а, б** на S-ацетильную группу, последующий гидразиолиз метиловых эфиров **2а, б**, идущий с одновременным снятием S-ацетильной защиты и взаимодействие полученных 4-[ω-(меркаптоалкил)окси]бензоилгидразинов **3а, б** с серией моно- и дисахаридов (схема 1). Синтез метиловых эфиров 4-[6-(бромгексил)окси]- и 4-[10-(бромдецил)окси]бензойных кислот **1а** и **1б** был осуществлен по известной методике [26].

Взаимодействие соединений **1а, б** с тиоуксусной кислотой проходит в молярном соотношении 1:1.5 при кипячении исходных реагентов в метаноле в течение 10–12 ч в присутствии эквивалентного (по отношению к тиоуксусной кислоте) количества

гидрок-сида калия и приводит к образованию метиловых эфиров 4-[ $\omega$ -(ацетилтиоалкил)окси]бензойной кислоты **2а**, **б** с выходами 80–85%. Характерным спектральным признаком соединений **2а**, **б** является присутствие сигнала метильной группы S-ацетильного фрагмента при 2.30 м. д. в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , а также слабopольного сигнала при 195.32 м. д. (SC=O) в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Гидразиды 4-[ $\omega$ -(меркаптоалкил)окси]бензойных кислот **3а**, **б** образуются после кипячения в этаноле в течение 10–12 ч соответствующих метиловых эфиров **2а**, **б** в присутствии 10-кратного избытка гидразингидрата. Важно подчеркнуть, что образование гидразидного фрагмента сопровождается одновременным удалением S-ацетильной группы, что сокращает общее количество стадий и в значительной степени упрощает синтез тиолсодержащих гидразидов.

Завершающим этапом синтеза тиолированных сахаров **4а–5г** является взаимодействие гидразидов 4-[ $\omega$ -(меркаптоалкил)окси]бензойных кислот **3а**, **б** с серией природных моно- и дисахаридов (схема 1). Данная реакция проходит при кипячении эквимольных количеств исходных реагентов в водно-спиртовом растворе в течение 5 ч и приводит к образованию целевых продуктов **4а–5г** с выходом 75–85%.

SH-Ацилгидразоны моно- и дисахаридов **4а–5г** – сложные в таутомерном плане системы, способные к нахождению как в линейной гидразонной форме **А**, так и в циклической пиранозной форме **Б**. При этом также необходимо учитывать, что форма **Б** способна существовать в виде двух пространственных  $\alpha, \beta$ -изомеров вследствие мутаротации. Выбор между возможными таутомерными формами **А** и **Б** соединений **4а–5г** основан на установленных нами ранее критериях и закономерностях в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  [21–25].

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  в ДМСО- $d_6$  соединения **4а** – продукта конденсации гидразида 4-[ $\omega$ -(меркаптоалкил)окси]бензойной кислоты с D-глюкозой – наблюдается удвоение отдельных сигналов, обусловленное наличием  $\alpha, \beta$ -конфигурационной изомерии при аномерном атоме углерода  $\text{C}^1$  пиранозной формы **Б**. При этом основному дублетному сигналу  $\text{H}^1$  при 3.85 м. д. с величиной КССВ 8.5 Гц следует приписать  $\beta$ -конфигурацию. Сигнал атома  $\text{H}^1$   $\alpha$ -изомера, обнаруживаемый в более слабом поле при 4.43 м. д., имеет меньшую величину КССВ 4.5 Гц. Обратное расположение

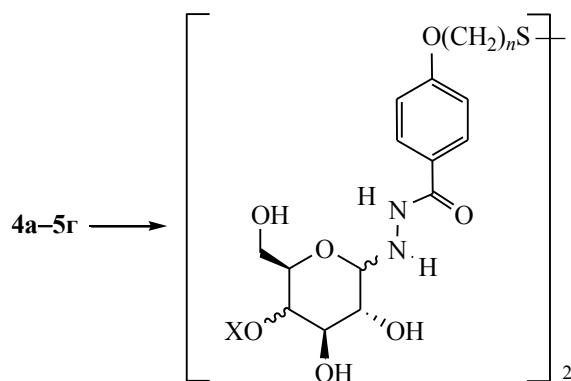
сигналов наблюдается для атома  $\text{C}^1$  в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 88.21 м. д. ( $\alpha$ -изомер) и 91.34 м. д. ( $\beta$ -изомер). Аналогичная ситуация имеет место для раствора в ДМСО- $d_6$  соединения **5а** – продукта конденсации гидразида 4-[10-(меркаптодецил)окси]бензойной кислоты с D-глюкозой; при этом соотношение  $\alpha, \beta$ -изомеров по сравнению с содержанием этих форм для соединения **4а** изменяется незначительно.

Переход от продуктов конденсации гидразидов 4-[ $\omega$ -(меркаптоалкил)окси]бензойной кислоты с D-глюкозой к производным на основе D-галактозы (соединения **4б** и **5б**) приводит к появлению в их растворах в ДМСО- $d_6$  кольчато-цепного таутомерного равновесия между пиранозной формой **Б** и линейной ацилгидразонной формой **А**. В кристаллическом состоянии и в свежеприготовленных растворах в ДМСО- $d_6$  соединения **4б** и **5б** имеют пиранозное строение **Б**, представленное единственным  $\beta$ -изомером. Постепенно в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **4б** и **5б** начинают появляться наборы сигналов, отвечающие второму конфигурационному изомеру, а также линейной форме **А**. Характерными признаками формы **А** в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **4б** и **5б** являются сигналы азометинового протона  $\text{HC}=\text{N}$  при 7.70 м. д. и протона группы  $\text{NHCO}$  при 11.40 м. д., а в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  – сигналы атома углерода связи  $\text{C}=\text{N}$  при 153.39 м. д. Через 48 ч после растворения в ДМСО- $d_6$  спектры соединений **4б** и **5б** перестают изменяться, что указывает на установление кольчато-цепного таутомерного равновесия, в котором линейной форме **А** (30–35%) противостоит пиранозная форма **Б**, представленная двумя конформационными изомерами:  $\alpha$ -форма (20%) и  $\beta$ -форма (45–50%).

Продукты конденсации гидразидов 4-[ $\omega$ -(меркаптоалкил)окси]бензойных кислот с дисахаридами **4в**, **г** и **5в**, **г** вновь проявляют склонность к нахождению в единственной циклической пиранозной форме **Б**, представленной в растворе в ДМСО- $d_6$  двумя  $\alpha, \beta$ -изомерами. Аналогичная тенденция к стабилизации пиранозной формы для тиолированных ацилгидразонов дисахаридов была отмечена нами ранее при изучении строения продуктов конденсации D-мальтозы и D-лактозы с гидразидами тиогликолевой и 3-меркаптопропионовых кислот [23], использовавшихся нами при синтезе гликонаночастиц серебра [22] и золота [24].

Поскольку для всех исследованных продуктов конденсации моно- и дисахаридов с тиолсодер-

Схема 2.



жащими гидразидами форма **A** наблюдалась лишь для производных D-галактозы **46** и **56** и ее доля в растворах не превышала 35%, термин «SH-ацилгидразон» для подобных систем носит условный характер.

Соединения **4a–5g** оказались склонными к окислению при длительном хранении в незащищенных от кислорода воздуха местах с образованием продуктов димеризации (схема 2).

Образование продуктов димеризации (около 15–20%) наблюдается также при съемке спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **4a–5g** через 48 ч после их растворения в  $\text{DMSO-}d_6$ . Характерными признаками присутствия продуктов димеризации в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  является заметное уменьшение интенсивности сигнала атома углерода группы  $\text{CH}_2\text{SH}$  при 23.85 м. д. и появление сигнала при 38.45 м. д. ( $\text{CH}_2\text{SSCH}_2$ ). Положение сигналов других атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  меняется незначительно.

Таким образом, предложен метод синтеза тиолированных моно- и дисахаридов – перспективных лигандов для получения гликонаночастиц серебра и золота. Важно подчеркнуть, что разработанный метод может быть распространены на продукты конденсации гидразидов 4-[ $\omega$ -(меркаптоалкил)окси]бензойных кислот с другими природными моносахаридами; он не предполагает предварительной защиты гидроксильных групп исходного углевода, что в значительной степени упрощает синтез тиолсодержащих сахаров и гликонаночастиц благородных металлов на их основе. Следует однако обратить внимание на склонность 4-[ $\omega$ -(меркаптоалкил)окси]бензоилгидразонов альдоз к окислению в дисульфиды и связанной с этим необходимостью их использования в качестве лигандов непосредственно после получения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ проводили на анализаторе Hewlett-Packard 185В. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  снимали на спектрометре Bruker AV-400 при рабочих частотах 400 и 100 МГц соответственно. Удельное оптическое вращение определяли на поляриметре П-161М при длине волны плоскополяризованного света 589 нм. Контроль за протеканием реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках марки Silufol UV-254 в системе бензол–ацетон, 4:1.

Метилловые эфиры 4-[6-(бромгексил)окси]-бензойной кислоты **1a** и 4-[10-(бромдецил)окси]-бензойной кислоты **16** получены по известной методике [26].

**Метилловые эфиры 4-[ $\omega$ -(ацетилтиоалкил)окси]-бензойной кислоты (2a, б).** К раствору 0.85 г (15 ммоль)  $\text{KOH}$  в 60 мл  $\text{MeOH}$  добавляли 1.15 г (15 ммоль)  $\text{AcSH}$ , 10 ммоль соединения **1a, б** и 0.001 г  $\text{KI}$ . Смесь кипятили 5 ч, затем выдерживали при  $25^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, к остатку добавляли 60 мл воды. Кристаллы отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из  $\text{MeOH}$ .

**Метилловый эфир 4-[6-(ацетилтиогексил)окси]-бензойной кислоты (2a).** Выход 87%, т. пл.  $64\text{--}67^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.38 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.31 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.83 т (2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $J = 7.2$  Гц), 3.80 с (3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.02 т (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 6.5$  Гц), 7.01 д (2H, Ar,  $J = 8.7$  Гц), 7.89 д (2H, Ar,  $J = 8.7$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 25.01 ( $\text{CH}_2$ ), 27.91 ( $\text{CH}_2$ ), 28.35 ( $\text{CH}_2$ ), 28.42 ( $\text{CH}_2$ ), 29.14 ( $\text{CH}_2$ ), 30.59 ( $\text{CH}_3$ ), 51.81 ( $\text{CH}_3$ ), 67.80 ( $\text{CH}_2$ ), 114.44, 121.74, 131.27, 162.63 (Ar), 165.96 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 195.32 ( $\text{SC}=\text{O}$ ). Найдено, %: C 61.84; H 7.06.  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 61.91; H 7.14.

**Метилловый эфир 4-[10-(ацетилтиодецил)окси]-бензойной кислоты (2б).** Выход 84%, т. пл.  $61\text{--}63^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.25 м (6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.29 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.39 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.30 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.80 т (2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $J = 7.0$  Гц), 3.80 с (3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4.02 т (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 6.5$  Гц), 7.01 д (2H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.89 д (2H, Ar,  $J = 8.5$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 25.41 ( $\text{CH}_2$ ), 28.14 ( $\text{CH}_2$ ), 28.36 ( $\text{CH}_2$ ), 28.40 (3 $\text{CH}_2$ ), 28.69 ( $\text{CH}_2$ ), 28.80 ( $\text{CH}_2$ ), 29.11 ( $\text{CH}_2$ ), 30.53 ( $\text{CH}_3$ ), 51.73 ( $\text{CH}_3$ ), 67.86 ( $\text{CH}_2$ ), 114.39, 121.70, 131.21, 162.62 (Ar), 165.91 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 195.30 ( $\text{SC}=\text{O}$ ). Найдено, %: C 65.49; H 8.20.  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}$ . Вычислено, %: C 65.54; H 8.25.

**Гидразиды 4-[(меркаптоалкил)окси]бензойной кислоты (3а, б).** Смесь 10 ммоль соединения **2а, б** и 5 г (100 ммоль) гидразингидрата в 25 мл EtOH кипятили в течение 15 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, к остатку добавляют 20 мл воды и смесь нейтрализовали 1 М. раствором HCl. Кристаллы отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из EtOH.

**Гидразид 4-[6-(ацетилтиогексил)окси]бензойной кислоты (3а).** Выход 73%, т. пл. 89–91°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.40 м (4H, CH<sub>2</sub>), 1.55 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.63 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.70 т (1H, SH,  $J = 7.0$  Гц), 2.70 т (2H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.99 м (2H, CH<sub>2</sub>O), 4.42 уш. с (2H, NH<sub>2</sub>), 6.95 д (2H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.77 д (2H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.60 уш. с (1H, NHCO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 23.86 (CH<sub>2</sub>), 25.10 (CH<sub>2</sub>), 27.61 (CH<sub>2</sub>), 28.62 (CH<sub>2</sub>), 33.46 (CH<sub>2</sub>), 67.65 (CH<sub>2</sub>), 114.03, 125.43, 128.84, 161.00 (Ar), 167.78 (C=O). Найдено, %: C 58.09; H 7.60; N 10.37. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 58.18; H 7.51; N 10.44.

**Гидразид 4-[10-(меркаптодецил)окси]бензойной кислоты (3б).** Выход 92%, т. пл. 108–110°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.26 м (6H, CH<sub>2</sub>), 1.31 м (4H, CH<sub>2</sub>), 1.39 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.48 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.60 м (CH<sub>2</sub>), 1.70 т (1H, SH,  $J = 7.0$  Гц), 2.67 т (2H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.99 м (2H, CH<sub>2</sub>O), 4.46 уш. с (2H, NH<sub>2</sub>), 6.95 д (2H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.78 д (2H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.57 уш. с (1H, NHCO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 23.86 (CH<sub>2</sub>), 25.56 (CH<sub>2</sub>), 27.86 (CH<sub>2</sub>), 28.60 (CH<sub>2</sub>), 28.69 (CH<sub>2</sub>), 28.85 (CH<sub>2</sub>), 29.02 (2CH<sub>2</sub>), 33.50 (CH<sub>2</sub>), 67.68 (CH<sub>2</sub>), 113.97, 125.39, 128.79, 160.97 (Ar), 165.70 (C=O). Найдено, %: C 62.87; H 8.77; N 8.57. C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 62.93; H 8.70; N 8.63.

**Синтез 4-[6-(меркаптогексил)окси]- и 4-[10-(меркаптодецил)окси]бензоилгидразонов D-глюкозы, D-галактозы, D-мальтозы и D-лактозы (4а–г, 5а–г).** Раствор 5 ммоль соединения **3а** или **3б** и 5 ммоль соответствующего моно- или дисахарида в 10 мл смеси EtOH–H<sub>2</sub>O (9:1) кипятили в течение 3 ч. После охлаждения белые кристаллы отфильтровывали, сушили в вакууме и хранили в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**4-[6-(Меркаптогексил)окси]бензоилгидразон D-глюкозы (4а).** Выход 68%, т. пл. 148–150°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} 10.5^\circ$  ( $c = 1.25$ , ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б (25%), 1.40 м (1H, CH<sub>2</sub>), 1.55 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 1.64 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.71 т (0.5H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 4.01 м (0.5H, CH<sub>2</sub>O), 4.43 д (0.25H, H<sup>1</sup>,  $J = 4.5$  Гц), 6.97 д (0.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.78 д

(0.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.76 уш. с (0.25H, NHCO); форма  $\beta$ -Б (75%), 1.40 м (3H, CH<sub>2</sub>), 1.55 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 1.64 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.71 т (1.5H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.85 д (0.75H, H<sup>1</sup>,  $J = 8.5$  Гц), 4.01 м (1.5H, CH<sub>2</sub>O), 6.97 д (1.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.83 д (1.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.87 уш. с (0.75H, NHCO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б, 23.87 (CH<sub>2</sub>), 25.21 (CH<sub>2</sub>), 27.61 (CH<sub>2</sub>), 28.58 (CH<sub>2</sub>), 33.45 (CH<sub>2</sub>), 61.07 (C<sup>6</sup>), 67.74 (CH<sub>2</sub>), 70.30 (C<sup>4</sup>), 71.27 (C<sup>5</sup>), 71.93 (C<sup>2</sup>), 73.75 (C<sup>3</sup>), 88.21 (C<sup>1</sup>), 114.14, 125.21, 129.17, 161.24 (Ar), 165.10 (C=O); форма  $\beta$ -Б, 23.87 (CH<sub>2</sub>), 25.10 (CH<sub>2</sub>), 27.61 (CH<sub>2</sub>), 28.62 (CH<sub>2</sub>), 33.45 (CH<sub>2</sub>), 61.52 (C<sup>6</sup>), 67.74 (CH<sub>2</sub>), 70.54 (C<sup>4</sup>), 71.44 (C<sup>2</sup>), 76.81 (C<sup>3</sup>), 78.09 (C<sup>5</sup>), 91.34 (C<sup>1</sup>), 114.14, 124.82, 129.38, 161.37 (Ar), 165.99 (C=O). Найдено, %: C 52.94; H 6.97; N 6.58. C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S. Вычислено, %: C 53.01; H 7.02; N 6.51.

**4-[6-(Меркаптогексил)окси]бензоилгидразон D-галактозы (4б).** Выход 72%, т. пл. 181–183°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} 10.1^\circ$  ( $c = 1.25$ , ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: форма А (30%), 1.41 м (1.2H, CH<sub>2</sub>), 1.56 м (0.6H, CH<sub>2</sub>), 1.64 м (0.6H, CH<sub>2</sub>), 2.70 м (0.6H, CH<sub>2</sub>S), 4.01 м (0.6H, CH<sub>2</sub>O), 7.01 д (0.6H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.77 д (0.3H, HC=N,  $J = 3.5$  Гц), 7.85 д (0.6H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 11.41 уш. с (0.3H, NHCO); форма  $\alpha$ -Б (20%), 1.41 м (0.8H, CH<sub>2</sub>), 1.56 м (0.4H, CH<sub>2</sub>), 1.64 м (0.4H, CH<sub>2</sub>), 2.70 т (0.4H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 4.01 м (0.4H, CH<sub>2</sub>O), 4.44 д (0.2H, H<sup>1</sup>,  $J = 4.0$  Гц), 6.97 д (0.4H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.79 д (0.4H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.80 уш. с (0.2H, NHCO); форма  $\beta$ -Б (50%), 1.41 м (2.0H, CH<sub>2</sub>), 1.56 м (1H, CH<sub>2</sub>), 1.64 м (1H, CH<sub>2</sub>), 2.70 т (1H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.54 д (0.5H, H<sup>1</sup>,  $J = 8.5$  Гц), 4.01 м (1H, CH<sub>2</sub>O), 6.97 д (1H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.85 д (1H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.93 уш. с (0.5H, NHCO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: форма А, 23.85 (CH<sub>2</sub>), 25.20 (CH<sub>2</sub>), 27.58 (CH<sub>2</sub>), 28.58 (CH<sub>2</sub>), 33.43 (CH<sub>2</sub>), 63.23 (C<sup>6</sup>), 67.72 (CH<sub>2</sub>), 68.38 (C<sup>4</sup>), 68.66 (C<sup>2</sup>), 69.95 (C<sup>3</sup>), 73.61 (C<sup>5</sup>), 114.16, 125.40, 129.59 (Ar), 153.39 (C=N), 161.04 (Ar), 162.62 (C=O); форма  $\alpha$ -Б, 23.85 (CH<sub>2</sub>), 25.08 (CH<sub>2</sub>), 27.58 (CH<sub>2</sub>), 28.61 (CH<sub>2</sub>), 33.43 (CH<sub>2</sub>), 60.69 (C<sup>6</sup>), 67.72 (CH<sub>2</sub>), 68.93 (C<sup>2</sup>), 70.03 (C<sup>3</sup>), 70.85 (C<sup>4</sup>), 72.48 (C<sup>5</sup>), 88.56 (C<sup>1</sup>), 114.08, 125.22, 129.14, 161.20 (Ar), 165.02 (C=O); форма  $\beta$ -Б, 23.85 (CH<sub>2</sub>), 25.08 (CH<sub>2</sub>), 27.58 (CH<sub>2</sub>), 28.61 (CH<sub>2</sub>), 33.43 (CH<sub>2</sub>), 60.59 (C<sup>6</sup>), 67.72 (CH<sub>2</sub>), 69.28 (C<sup>4</sup>), 70.46 (C<sup>2</sup>), 73.63 (C<sup>3</sup>), 76.65 (C<sup>5</sup>), 92.15 (C<sup>1</sup>), 114.08, 124.84, 129.38, 161.32 (Ar), 165.97 (C=O). Найдено, %: C 53.07; H 6.95; N 6.47. C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S. Вычислено, %: C 53.01; H 7.02; N 6.51.

**4-[6-(Меркаптогексил)окси]бензоилгидразон D-мальтозы (4в).** Выход 65%, т. пл. 159–161°C,

$[\alpha]_D^{25}$  28.3° ( $c = 1.25$ , ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б (25%), 1.40 м (1H, CH<sub>2</sub>), 1.63 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 1.70 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.69 т (0.5H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.99 м (0.5H, CH<sub>2</sub>O), 4.45 д (0.25H, H<sup>1</sup>,  $J = 4.5$  Гц), 5.42 д (0.50H, H<sup>1</sup>,  $J = 3.5$  Гц), 6.94 д (1H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.78 д (1H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.77 уш. с (0.25H, NHCO); форма  $\beta$ -Б (75%), 1.40 м (3H, CH<sub>2</sub>), 1.63 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 1.70 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.69 т (1.5H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.90 д (0.75H, H<sup>1</sup>,  $J = 8.5$  Гц), 3.99 м (1.5H, CH<sub>2</sub>O), 5.42 д (0.50H, H<sup>1</sup>,  $J = 3.5$  Гц), 6.97 д (1.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.82 д (1.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.89 уш. с (0.75H, NHCO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_c$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б, 23.87 (CH<sub>2</sub>), 25.09 (CH<sub>2</sub>), 27.60 (CH<sub>2</sub>), 28.62 (CH<sub>2</sub>), 33.45 (CH<sub>2</sub>), 61.02 (C<sup>6</sup>, C<sup>6</sup>), 67.67 (CH<sub>2</sub>), 70.32 (C<sup>4</sup>), 70.92 (C<sup>2</sup>), 72.04 (C<sup>3</sup>), 73.48 (C<sup>5</sup>, C<sup>5</sup>), 73.71 (C<sup>2</sup>), 76.58 (C<sup>3</sup>), 80.04 (C<sup>4</sup>), 87.79 (C<sup>1</sup>), 100.94 (C<sup>1</sup>), 116.16, 125.43, 129.38, 161.03 (Ar), 165.81 (C=O); форма  $\beta$ -Б, 23.87 (CH<sub>2</sub>), 25.21 (CH<sub>2</sub>), 27.60 (CH<sub>2</sub>), 28.62 (CH<sub>2</sub>), 33.45 (CH<sub>2</sub>), 61.02 (C<sup>6</sup>, C<sup>6</sup>), 67.67 (CH<sub>2</sub>), 70.09 (C<sup>4</sup>), 70.92 (C<sup>2</sup>), 72.61 (C<sup>3</sup>), 73.45 (C<sup>5</sup>, C<sup>5</sup>), 73.36 (C<sup>2</sup>), 76.53 (C<sup>3</sup>), 80.22 (C<sup>4</sup>), 91.28 (C<sup>1</sup>), 100.10 (C<sup>1</sup>), 116.16, 124.80, 128.87, 161.39 (Ar), 166.00 (C=O). Найдено, %: С 50.59; Н 6.96; N 6.47. C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S. Вычислено, %: С 50.66; Н 7.02; N 6.51.

**4-[6-(Меркаптогексил)окси]бензоилгидразон D-лактозы (4г).** Выход 74%, т. пл. 172–175°C,  $[\alpha]_D^{25}$  16.8° ( $c = 1.25$ , ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б (25%), 1.37 м (1H, CH<sub>2</sub>), 1.60 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 1.68 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.66 т (0.5H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.97 м (0.5H, CH<sub>2</sub>O), 4.43 д (0.25H, H<sup>1</sup>,  $J = 4.5$  Гц), 5.62 д (0.25H, H<sup>1</sup>,  $J = 3.5$  Гц), 6.96 д (0.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.81 д (0.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.87 уш. с (0.25H, NHCO); форма  $\beta$ -Б (75%), 1.37 м (3H, CH<sub>2</sub>), 1.60 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 1.68 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 2.66 т (1.5H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.97 м (1.5H, CH<sub>2</sub>O), 3.75 д (0.75H, H<sup>1</sup>,  $J = 8.5$  Гц), 3.97 м (1.5H, CH<sub>2</sub>O), 5.62 д (0.75H, H<sup>1</sup>,  $J = 3.5$  Гц), 6.96 д (1.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.81 д (1.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.91 уш. с (0.75H, NHCO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_c$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б, 23.93 (CH<sub>2</sub>), 25.44 (CH<sub>2</sub>), 27.64 (CH<sub>2</sub>), 28.66 (CH<sub>2</sub>), 33.48 (CH<sub>2</sub>), 60.95 (C<sup>6</sup>, C<sup>6</sup>), 67.79 (CH<sub>2</sub>), 68.32 (C<sup>4</sup>), 70.78 (C<sup>2</sup>), 71.33 (C<sup>3</sup>), 73.45 (C<sup>5</sup>, C<sup>5</sup>), 75.05 (C<sup>2</sup>), 75.71 (C<sup>3</sup>), 80.98 (C<sup>4</sup>), 88.07 (C<sup>1</sup>), 104.01 (C<sup>1</sup>), 114.22, 125.21, 129.28, 161.34 (Ar), 165.31 (C=O); форма  $\beta$ -Б, 23.93 (CH<sub>2</sub>), 25.26 (CH<sub>2</sub>), 27.64 (CH<sub>2</sub>), 28.66 (CH<sub>2</sub>), 33.48 (CH<sub>2</sub>), 60.59 (C<sup>6</sup>, C<sup>6</sup>), 67.79 (CH<sub>2</sub>), 68.32 (C<sup>4</sup>), 70.78 (C<sup>2</sup>), 71.33 (C<sup>3</sup>), 73.45 (C<sup>5</sup>, C<sup>5</sup>), 75.05 (C<sup>2</sup>), 75.71 (C<sup>3</sup>), 81.01 (C<sup>4</sup>), 91.14 (C<sup>1</sup>), 104.01 (C<sup>1</sup>), 114.82, 124.82, 129.28, 161.44 (Ar), 166.05 (C=O). Найдено, %: С 50.70; Н 7.09; N 6.58. C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S. Вычислено, %: С 50.66; Н 7.02; N 6.51.

**4-[10-(Меркаптодецил)окси]бензоилгидразон D-глюкозы (5а).** Выход 84%, т. пл. 124–126°C,  $[\alpha]_D^{25}$  25.3° ( $c = 1.25$ , ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б (20%), 1.26 м (1.2H, CH<sub>2</sub>), 1.31 м (0.8H, CH<sub>2</sub>), 1.39 м (0.4H, CH<sub>2</sub>), 1.55 м (0.4H, CH<sub>2</sub>), 1.70 м (0.4H, CH<sub>2</sub>), 2.68 т (0.4H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 4.01 м (0.4H, CH<sub>2</sub>O), 4.43 д (0.2H, H<sup>1</sup>,  $J = 7.5$  Гц), 6.96 д (0.4H, Ar,  $J = 8.0$  Гц), 7.78 д (0.4H, Ar,  $J = 8.0$  Гц), 9.76 уш. с (0.2H, NHCO); форма  $\beta$ -Б (80%), 1.26 м (4.8H, CH<sub>2</sub>), 1.31 м (3.2H, CH<sub>2</sub>), 1.39 м (1.6H, CH<sub>2</sub>), 1.55 м (1.6H, CH<sub>2</sub>), 1.70 м (1.6H, CH<sub>2</sub>), 2.68 т (1.6H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.85 д (0.8H, H<sup>1</sup>,  $J = 7.5$  Гц), 4.01 м (1.6H, CH<sub>2</sub>O), 6.96 д (1.6H, Ar,  $J = 8.0$  Гц), 7.82 д (1.6H, Ar,  $J = 8.0$  Гц), 9.86 уш. с (0.8H, NHCO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_c$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б, 23.83 (CH<sub>2</sub>), 25.53 (CH<sub>2</sub>), 27.80 (CH<sub>2</sub>), 28.62 (2CH<sub>2</sub>), 28.81 (CH<sub>2</sub>), 28.98 (2CH<sub>2</sub>), 33.45 (CH<sub>2</sub>), 61.35 (C<sup>6</sup>), 67.91 (CH<sub>2</sub>), 70.75 (C<sup>4</sup>), 71.48 (C<sup>5</sup>), 72.49 (C<sup>2</sup>), 73.69 (C<sup>3</sup>), 88.13 (C<sup>1</sup>), 114.42, 124.01, 129.06, 161.18 (Ar), 165.02 (C=O); форма  $\beta$ -Б, 23.83 (CH<sub>2</sub>), 25.53 (CH<sub>2</sub>), 27.80 (CH<sub>2</sub>), 28.62 (2CH<sub>2</sub>), 28.81 (CH<sub>2</sub>), 28.98 (2CH<sub>2</sub>), 33.45 (CH<sub>2</sub>), 61.49 (C<sup>6</sup>), 67.49 (CH<sub>2</sub>), 70.52 (C<sup>4</sup>), 71.41 (C<sup>2</sup>), 76.79 (C<sup>3</sup>), 78.02 (C<sup>5</sup>), 91.31 (C<sup>1</sup>), 114.04, 124.01, 129.27, 161.31 (Ar), 165.86 (C=O). Найдено, %: С 56.70; Н 7.94; N 5.69. C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S. Вычислено, %: С 56.77; Н 7.87; N 5.76.

**4-[10-(Меркаптодецил)окси]бензоилгидразон D-галактозы (5б).** Выход 72%, т. пл. 164–166°C,  $[\alpha]_D^{25}$  11.7° ( $c = 1.25$ , ДМФА). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: форма А (35%), 1.27 м (2.1H, CH<sub>2</sub>), 1.31 м (1.4H, CH<sub>2</sub>), 1.40 м (0.7H, CH<sub>2</sub>), 1.57 м (0.7H, CH<sub>2</sub>), 1.71 м (0.7H, CH<sub>2</sub>), 2.68 м (0.7H, CH<sub>2</sub>S), 4.01 м (0.7H, CH<sub>2</sub>O), 6.98 д (0.7H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.79 д (0.35H, HC=N,  $J = 3.5$  Гц), 7.89 д (0.6H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 11.38 уш. с (0.35H, NHCO); форма  $\alpha$ -Б (20%), 1.27 м (1.2H, CH<sub>2</sub>), 1.31 м (0.8H, CH<sub>2</sub>), 1.40 м (0.4H, CH<sub>2</sub>), 1.57 м (0.4H, CH<sub>2</sub>), 1.71 м (0.4H, CH<sub>2</sub>), 2.68 т (0.4H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 4.01 м (0.4H, CH<sub>2</sub>O), 4.92 д (0.2H, H<sup>1</sup>,  $J = 4.0$  Гц), 6.97 д (0.4H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.79 д (0.4H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.82 уш. с (0.20H, NHCO); форма  $\beta$ -Б (45%), 1.27 м (2.7H, CH<sub>2</sub>), 1.31 м (1.8H, CH<sub>2</sub>), 1.40 м (0.9H, CH<sub>2</sub>), 1.57 м (0.9H, CH<sub>2</sub>), 1.71 м (0.9H, CH<sub>2</sub>), 2.68 т (0.9H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.55 д (0.45H, H<sup>1</sup>,  $J = 8.0$  Гц), 4.01 м (0.9H, CH<sub>2</sub>O), 6.97 д (0.9H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.83 д (0.9H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.89 уш. с (0.45H, NHCO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_c$ , м. д.: форма А, 23.82 (CH<sub>2</sub>), 25.52 (CH<sub>2</sub>), 27.80 (CH<sub>2</sub>), 28.53 (CH<sub>2</sub>), 28.63 (2CH<sub>2</sub>), 28.79 (CH<sub>2</sub>), 28.98 (CH<sub>2</sub>), 33.44 (CH<sub>2</sub>), 63.18 (C<sup>6</sup>), 67.74 (CH<sub>2</sub>), 68.34 (C<sup>4</sup>), 68.63 (C<sup>2</sup>), 69.99 (C<sup>3</sup>), 72.41 (C<sup>5</sup>), 114.44, 125.37, 129.49 (Ar), 153.25 (C=N),

161.12 (Ar), 162.65 (C=O); форма  $\alpha$ -Б, 23.82 (CH<sub>2</sub>), 25.52 (CH<sub>2</sub>), 27.80 (CH<sub>2</sub>), 28.53 (CH<sub>2</sub>), 28.63 (2CH<sub>2</sub>), 28.79 (CH<sub>2</sub>), 28.98 (CH<sub>2</sub>), 33.44 (CH<sub>2</sub>), 60.63 (C<sup>6</sup>), 67.74 (CH<sub>2</sub>), 68.87 (C<sup>2</sup>), 70.85 (C<sup>3</sup>), 70.84 (C<sup>4</sup>), 72.16 (C<sup>5</sup>), 88.49 (C<sup>1</sup>), 114.05, 125.19, 129.05, 161.40 (Ar), 164.90 (C=O); форма  $\beta$ -Б, 23.82 (CH<sub>2</sub>), 25.52 (CH<sub>2</sub>), 27.80 (CH<sub>2</sub>), 28.53 (CH<sub>2</sub>), 28.63 (2CH<sub>2</sub>), 28.79 (CH<sub>2</sub>), 28.98 (CH<sub>2</sub>), 33.44 (CH<sub>2</sub>), 60.53 (C<sup>6</sup>), 67.74 (CH<sub>2</sub>), 69.93 (C<sup>4</sup>), 72.44 (C<sup>2</sup>), 73.61 (C<sup>3</sup>), 76.60 (C<sup>5</sup>), 92.11 (C<sup>1</sup>), 113.99, 124.81, 131.25, 161.26 (Ar), 165.86 (C=O). Найдено, %: С 56.83; Н 7.94; N 5.81. C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S. Вычислено, %: С 56.77; Н 7.87; N 5.76.

**4-[10-(Меркаптодецил)окси]бензоилгидразон D-мальтозы (5в).** Выход 72%, т. пл. 179–182°C,  $[\alpha]_D^{25}$  34.8° ( $c = 1.25$ , ДМФА). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б (25%), 1.26 м (1H, CH<sub>2</sub>), 1.31 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 1.39 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 1.55 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 1.69 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.67 т (0.5H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.99 м (0.5H, CH<sub>2</sub>O), 4.45 д (0.25H, H<sup>1</sup>,  $J = 4.0$  Гц), 5.60 д (0.25H, H<sup>1</sup>,  $J = 3.5$  Гц), 6.95 д (0.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.82 д (0.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.74 уш. с (0.25H, NHCO); форма  $\beta$ -Б (75%), 1.26 м (3H, CH<sub>2</sub>), 1.31 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 1.39 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 1.55 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 1.69 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 2.67 т (1.5H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 3.89 д (0.75H, H<sup>1</sup>,  $J = 7.0$  Гц), 3.99 м (1.5H, CH<sub>2</sub>O), 3.99 м (1.5H, CH<sub>2</sub>O), 5.60 д (0.75H, H<sup>1</sup>,  $J = 7.5$  Гц), 6.95 д (1.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.78 д (1.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.87 уш. с (0.75H, NHCO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б, 23.89 (CH<sub>2</sub>), 25.58 (CH<sub>2</sub>), 27.85 (CH<sub>2</sub>), 28.66 (2CH<sub>2</sub>), 28.87 (CH<sub>2</sub>), 29.03 (2CH<sub>2</sub>), 33.49 (CH<sub>2</sub>), 60.86 (C<sup>6</sup>, C<sup>6</sup>), 67.80 (CH<sub>2</sub>), 70.11 (C<sup>2</sup>), 71.57 (C<sup>3</sup>), 73.51 (C<sup>5</sup>, C<sup>5</sup>), 74.49 (C<sup>2</sup>), 75.20 (C<sup>3</sup>), 80.01 (C<sup>4</sup>), 87.75 (C<sup>1</sup>), 101.05 (C<sup>1</sup>), 114.01, 124.79, 129.09, 161.26 (Ar), 165.78 (C=O); форма  $\beta$ -Б, 23.89 (CH<sub>2</sub>), 25.58 (CH<sub>2</sub>), 27.85 (CH<sub>2</sub>), 28.66 (2CH<sub>2</sub>), 28.87 (CH<sub>2</sub>), 29.03 (2CH<sub>2</sub>), 33.49 (CH<sub>2</sub>), 61.03 (C<sup>6</sup>, C<sup>6</sup>), 67.80 (CH<sub>2</sub>), 70.11 (C<sup>4</sup>), 71.05 (C<sup>2</sup>), 72.60 (C<sup>3</sup>), 73.42 (C<sup>5</sup>, C<sup>5</sup>), 73.51 (C<sup>2</sup>), 76.52 (C<sup>3</sup>), 80.16 (C<sup>4</sup>), 91.27 (C<sup>1</sup>), 101.05 (C<sup>1</sup>), 114.01, 124.79, 128.83, 161.36 (Ar), 165.95 (C=O). Найдено, %: С 53.75; Н 7.52; N 4.26. C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S. Вычислено, %: С 53.69; Н 7.46; N 4.32.

**4-[10-(Меркаптодецил)окси]бензоилгидразон D-лактозы (5г).** Выход 68%, т. пл. 169–171°C,  $[\alpha]_D^{25}$  11.7° ( $c = 1.25$ , ДМФА). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б (25%), 1.26 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 1.31 м (1H, CH<sub>2</sub>), 1.39 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 1.51 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 1.70 м (0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.67 т (0.5H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 4.00 м (0.5H, CH<sub>2</sub>O), 4.47 д (0.25H, H<sup>1</sup>,  $J = 4.5$  Гц), 5.31 д (0.25H, H<sup>1</sup>,  $J = 3.5$  Гц), 6.96 д (0.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.79 д (0.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.77 уш. с (0.25H,

NHCO); форма  $\beta$ -Б (75%), 1.26 м (4.5H, CH<sub>2</sub>), 1.31 м (3H, CH<sub>2</sub>), 1.39 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 1.51 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 1.70 м (1.5H, CH<sub>2</sub>), 2.67 т (1.5H, CH<sub>2</sub>S,  $J = 7.0$  Гц), 4.00 м (1.5H, CH<sub>2</sub>O), 3.63 д (0.75H, H<sup>1</sup>,  $J = 4.5$  Гц), 5.62 д (0.75H, H<sup>1</sup>,  $J = 3.5$  Гц), 6.96 д (1.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 7.82 д (1.5H, Ar,  $J = 8.5$  Гц), 9.78 уш. с (0.75H, NHCO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: форма  $\alpha$ -Б, 23.87 (CH<sub>2</sub>), 25.52 (CH<sub>2</sub>), 27.83 (CH<sub>2</sub>), 28.58 (CH<sub>2</sub>), 28.65 (2CH<sub>2</sub>), 28.82 (CH<sub>2</sub>), 33.47 (CH<sub>2</sub>), 60.79 (C<sup>6</sup>), 67.83 (CH<sub>2</sub>), 70.66 (C<sup>4</sup>), 71.03 (C<sup>5</sup>), 71.33 (C<sup>2</sup>), 73.65 (C<sup>3</sup>), 81.06 (C<sup>4</sup>), 87.81 (C<sup>1</sup>), 103.92 (C<sup>1</sup>), 114.17, 125.26, 129.17, 161.23 (Ar), 166.02 (C=O); форма  $\beta$ -Б, 23.87 (CH<sub>2</sub>), 25.55 (CH<sub>2</sub>), 27.83 (CH<sub>2</sub>), 28.58 (CH<sub>2</sub>), 28.65 (2CH<sub>2</sub>), 28.82 (CH<sub>2</sub>), 33.47 (CH<sub>2</sub>), 60.54 (C<sup>6</sup>, C<sup>6</sup>), 67.79 (CH<sub>2</sub>), 68.28 (C<sup>4</sup>), 69.91 (C<sup>2</sup>), 70.76 (C<sup>3</sup>), 73.37 (C<sup>5</sup>, C<sup>5</sup>), 74.97 (C<sup>2</sup>), 75.60 (C<sup>3</sup>), 81.41 (C<sup>4</sup>), 92.16 (C<sup>1</sup>), 103.92 (C<sup>1</sup>), 114.04, 124.78, 128.82, 161.36 (Ar), 165.87 (C=O). Найдено, %: С 53.61; Н 7.39; N 4.28. C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S. Вычислено, %: С 53.69; Н 7.46; N 4.32.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Engineered carbohydrate-based materials for biomedical applications: polymers, surfaces, dendrimers, nanoparticles, and hydrogels / Ed. R. Narain. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. 424 p. doi 10.1002/9780470944349.ch6
2. Glycochemical synthesis: strategies and applications / Eds S.-C. Hung, M.M.L. Zulueta. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2016. 576 p. doi 10.1002/9781119006435.ch16
3. Carbohydrate nanotechnology / Ed. K.J. Stine. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016. 470 p. doi 10.1002/9781118860212.ch3
4. Nanobiomaterials in cancer therapy: applications of nanobiomaterials / Ed. A. Grumezescu. Oxford: Elsevier Science Publishing Co Inc., 2016. 588 p. doi 10.1016/B978-0-323-42863-7.00002-5
5. Федотчева Т.А., Оленин А.Ю., Старостин К.М., Лисичкин Г.В., Банин В.В., Шимановский Н.Л. // Хим.-фарм. ж. 2015. Т. 49. № 4. С. 11; Fedotcheva T.A., Olenin A.Yu., Starostin K.M., Lisichkin G.V., Banin V.V., Shimanovskii N.L. // Pharm. Chem. J. 2015. Vol. 49. N 4. P. 220. doi 10.1007/s11094-015-1260-6
6. Marin M.J., Schofield C.L., Field R.A., Russell D.A. // Analyst. 2015. Vol. 140. P. 59. doi 10.1039/C4AN01466A
7. de la Fuente J.M., Penades S. // Biochim. Biophys. Acta. 2006. Vol. 1760. N 4. P. 636. doi 10.1016/j.bbagen.2005.12.001
8. Vetro M., Safari D., Fallarini S., Salsabila K., Lahmann M., Penades S., Lay L., Marradi M., Compostella F. //

- Nanomedicine. 2017. Vol. 12. N 1. P. 13. doi 10.2217/nmm-2016-0306
9. Jazayeri M.H., Amani H., Pourfatollah A.A., Avan A., Ferns G.A., Pazoki-Toroudi H. // *Cancer Gene Therapy*. 2016. Vol. 23. P. 365. doi 10.1038/cgt.2016.42
  10. Veerapandian M., Lim S.K., Nam H.M., Kuppannan G., Yun K.S. // *Analyt. Bioanalyt. Chem.* 2010. Vol. 398. P. 867. doi 10.1007/s00216-010-3964-5
  11. Perfezou M., Turner A., Merkoci A. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 2606. doi 10.1039/C1CS15134G
  12. Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K., Nuzzo R.G., Whitesides G.M. // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105. P. 1103. doi 10.1021/cr0300789
  13. Wang C., Zhou Y.-L., Baker D.C. // *Arkivoc.* 2009. Vol. 14. P. 171.
  14. van Seeventer P.B., van Dorst J.A.L.M., Siemerink J.F., Kamerling J.P., Vliegthart J.F.G. // *Carbohydr. Res.* 1997. Vol. 300. P. 369. doi 10.1016/S0008-6215(97)00074-8
  15. Yang H., Cheng Q. // *Analyst.* 2017. Vol. 142. P. 2654. doi 10.1039/C7AN00428A
  16. Zhang J., Misra R.D.K. // *Acta Biomater.* 2007. Vol. 3. P. 838. doi 10.1016/j.actbio.2007.05.011
  17. Chuang Y.-J., Zhou X., Pan Z., Turchi C. // *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 2009. Vol. 389. P. 22. doi 10.1016/j.bbrc.2009.08.079
  18. Zhi Z., Powell A., Turnbull J. // *Anal. Chem.* 2006. Vol. 78. N 14. P. 4786. doi 10.1021/ac060084f
  19. Coxon T.P., Fallows T.W., Gough J.E., Webb S.J. // *Org. Biomol. Chem.* 2015. Vol. 13. N 43. P. 10751. doi 10.1039/C5OB01591J
  20. Gurav D., Varghese O.P., Hamad O.A., Nilsson B., Hilborn J., Oommen O.P. // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52. P. 966. doi 10.1039/C5CC09215A
  21. Ершов А.Ю., Васильева М.Ю., Лагода И.В., Байгильдин В.А., Наследов Д.Г., Кулешова Л.Ю., Якиманский А.В. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 108; *Ershov A.Yu., Vasileva M.Yu., Lagoda I.V., Baygildin V.A., Nasledov D.G., Kuleshova L.Yu., Yakimansky A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 1. P. 103. doi 10.1134/S1070363218010164
  22. Васильева М.Ю., Ершов А.Ю., Байгильдин В.А., Лагода И.В., Кулешова Л.Ю., Штро А.А., Зарубаев В.В., Якиманский А.В. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 115; *Vasileva M.Yu., Ershov A.Yu., Baygildin V.A., Lagoda I.V., Kuleshova L.Yu., Shtro A.A., Zarubaev V.V., Yakimansky A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 1. P. 109. doi 10.1134/S1070363218010176
  23. Ершов А.Ю., Васильева М.Ю., Лагода И.В., Якиманский А.В. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 1020; *Ershov A.Yu., Vasileva M.Yu., Lagoda I.V., Yakimansky A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 6. P. 1199. doi 10.1134/S1070363218060245
  24. Васильева М.Ю., Ершов А.Ю., Байгильдин В.А., Шабсельс Б.М., Лагода И.В., Якиманский А.В. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 1027; *Vasileva M.Yu., Ershov A.Yu., Baygildin V.A., Shabsels B.M., Lagoda I.V., Yakimansky A.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 6. P. 1205. doi 10.1134/S107036321806027
  25. *Ershov A.Yu., Lagoda I.V., Yakimovich S.I., Kuleshova L.Yu., Vasileva M.Yu., Korovina I.S., Shamanin V.V.* // *Open Ass. Lib. J.* 2016. Vol. 3. e2646. doi 10.4236/oalib.1102646
  26. Xu J., Toh C.L., Liu X., Wang S., He C., Lu X. // *Macromolecules.* 2005. Vol. 38. N 5. P. 1684. doi 10.1021/ma0479991

## Synthesis of 4-[ $\omega$ -(Mercaptoalkyl)oxy]benzoylhydrazones of Mono- and Disaccharides as Potential Glycoligands of Noble Metal Nanoparticles

A. Yu. Ershov<sup>a,b\*</sup>, A. A. Martynenkov<sup>a</sup>, I. V. Lagoda<sup>c</sup>, and A. V. Yakimansky<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Bol'shoy pr. V. O. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

\*e-mail: ershov305@mail.ru

<sup>b</sup> St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

<sup>c</sup> State Research Testing Institute of Military Medicine, Ministry of Defense of the Russian Federation, St. Petersburg, Russia

<sup>d</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

Received August 9, 2018; revised August 9, 2018; accepted August 13, 2018

Method for the synthesis of previously unknown aldose 4-[ $\omega$ -(mercaptoalkyl)oxy]benzoylhydrazones (Alk = hexyl, decyl; D-glucose, D-galactose, D-maltose, D-lactose), promising glycoligands of noble metal nanoparticles, was developed. By <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR data, 4-[ $\omega$ -(mercaptoalkyl)oxy]benzoylhydrazones of D-glucose, D-maltose, and D-lactose in the crystalline state and in solutions in DMSO-*d*<sub>6</sub> exist exclusively as cyclic pyranose forms represented by  $\alpha,\beta$ -configurational isomers. 4-[ $\omega$ -(Mercaptoalkyl)oxy]benzoylhydrazones of D-galactose are in DMSO-*d*<sub>6</sub> solution as a tautomeric mixture of cyclic pyranose and linear acylhydrazone forms.

**Keywords:** thiol-containing acylhydrazones of mono- and disaccharides, ring-chain tautomerism