

УДК:615.281

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЦИЛЬОВАНИХ ТАНІДІВ

Мустафа Аль Хуссейн, Мартинов А.В.

Державна установа “Інститут мікробології та
імунології ім. І. І. Мечникова
Національної академії медичних наук України”,
лабораторія імунореабілітології

Рослинні таніни відносяться до однієї з найбільш поширених груп антиоксидантних поліфенолів, знайдених в продуктах харчування і напоях і звертають особливу увагу дослідників вже досить тривалий час завдяки їх багатофункціональній ролі в забезпеченні здоров'я людини. Ці різноманітні таніни можуть бути умовно розділені на дві великі групи: конденсовані та такі, що гідролізуються (ГТ). Конденсовані таніди синтезуються через конденсацію флаван-3-олов (катехинів) і мають назву проантоцианідини. До цього моменту охарактеризовано більш ніж 500 ГТ, елагітанінів, які в процесі гідролізу призводять до утворення елагової кислоти, утворюють величезну групу; інші ГТ являють собою галлотанін (галлоглюкозиди). Еллагітаніни включають: (1) мономерні елагітаніни, (2) 3-глікозидні еллагітаніни з ядром на основі відкритого глікозидного ланцюга, (3) конденсовані С-глікозидні таніни з флаван-3-олами (комплексні таніни) і (4) олігомери які утворюються через внутрішньомолекулярні зв'язки С-О або С-С між мономерами [1,2]. На відміну від конденсованих танінів, поширених в рослинному царстві, елагітаніни були знайдені тільки в органах покритонасінних рослин деяких родин. Серед рослинних сімейств, багатих на елаготаніни слід звернути увагу на *Myrtaceae*, *Lythraceae*, *Onagraceae*, *Melastomataceae*, і *Combretaceae* [3]. Ці родини належать до роду Миртових згідно системи класифікації рослин Нью-Енглера, Кронквіста і APGII (angiosperm phylogeny group) [4]. Одним з напрямків у пошуку нових фармакологічно активних речовин є отримання та дослідження модифікованих похідних природних речовин.

Метою роботи було синтезувати ряд ацильованих похідних гало- та елаготанінів та дослідити їх фізико-хімічні властивості.

Метою досліджень було синтезувати та встановити фізико-хімічні властивості ряду ацильованих танідів, які були отримані з комерційного таніну галлів та елаготанінів шишок вільхи сірої та речовин, люб'язно наданих для досліджень ПАТ «Борщагівський хімфарм завод». Далі на рисунках 1 та 2. представлені схеми синтезу похідних елаго- та галотаніну.

Основними задачами дослідження було підтвердження можливості утворення стабільних ефірів між фенольними групами елагової та галової кислот танінів і ацилюючими похідними дикарбонових кислот.

Відрізняються елаготаніни від галотанінів не тільки тим, що між мономерами (елаговою кислотою) в структурі полімеру існує С-С зв'язок, а й тим, що кожний залишок галової кислоти пов'язаний з глюкозою

складноефірним зв'язком. Окрім того, галотаніни є дуже нестійкими до світла та окислювачів речовинами, тоді як елаготаніни – вже є продуктами окислення та стійкі до дії цих зовнішніх факторів [5]. Окрім того, елаготаніни з глюкозою утворюють більш різноманітні похідні, в т.ч. складноефірні внутрішньомолекулярні структури.

Основною проблемою у використанні танідів є висока терапевтична доза, яка здатна проявляти протимікробну дію. Відповідно для лікування інфекційних захворювань у людини необхідно використовувати високі дози препарату, які можуть перевищувати 5-10 грамів на добу. Якщо зменшити дозу та збільшити селективність дії препарату, можна зробити ці препарати рентабельними та доступними для масового використання.

Всі отримані речовини в сухому вигляді представляють собою коричневі кристали у вигляді голок, які гарно розчинялися у воді та частково у ДМСО, що використовувався для аналізу структури. Тільки ацильований малеїновим ангідридом елаготанін (та чиста елагова кислота) погано розчинявся у воді.

Фактично галотанін та елаготанін є сумішами продуктів гідролізу повної молекули таніду (рис. 1., 2.). Відповідно, при розрахунках молекулярної маси та заряду мова буде йти про речовини з найбільшими молекулярними масами, а не про домішки – продукти гідролізу чи внутрішньомолекулярної циклізації та конденсації.

На рисунках 1. та 2. представлені схеми синтезу ацильованих похідних танідів.

Практичний вихід речовин - похідних елаготаніну (III,V) при отриманні не відрізняється великими цифрами (40-45%), можливо це пов'язано з гідролізом елаготаніну до елагової кислоти та глюкози в процесі синтезу. Отримані речовини мають молекулярні маси, більші за молекулярні маси нативних танідів, та на хроматограмах їхні смуги зміщуються недалеко від лінії старту. У зв'язку з тим, що структури та молекулярні маси таніну і елаготаніну є відомими, нами були розраховані середні молекулярні маси отриманих речовин та бруто-і структурні формули [2], які потім були підтверджені експериментально. Як вже ми казали раніше, реакцію ацилювання провести кількісно дуже важко у зв'язку з нечіткістю структури первинного таніду. Також практично неможливо провести процедуру валідації методів кількісного аналізу однієї речовини в складі суміші у зв'язку з різним компонентним складом первинної сировини. Вираховані фізико-хімічні властивості танідів прив'язані до речовини з максимальною молекулярною масою, а саме – до повного таніду. У зв'язку з тим, що саме суміш похідних речовин надає нових біологічних властивостей структурам ацилтанідів нами було проведено синтез неповністю модифікованих танідів з різним ступенем модифікації за співвідношенням молекулярних мас модифіканта та модифікатора. Це були суміші похідних зі ступенем модифікації 100% (III,V c) (на 1,0 г нативного таніду брали для модифікації 1,0 г модифікатора), 50% (III,V b) (на 1,0 г нативного таніду брали для модифікації 0,5 г модифікатора) та 25% (на 1,0 г нативного таніду брали для модифікації 0,25 г модифікатора) (III,V a).

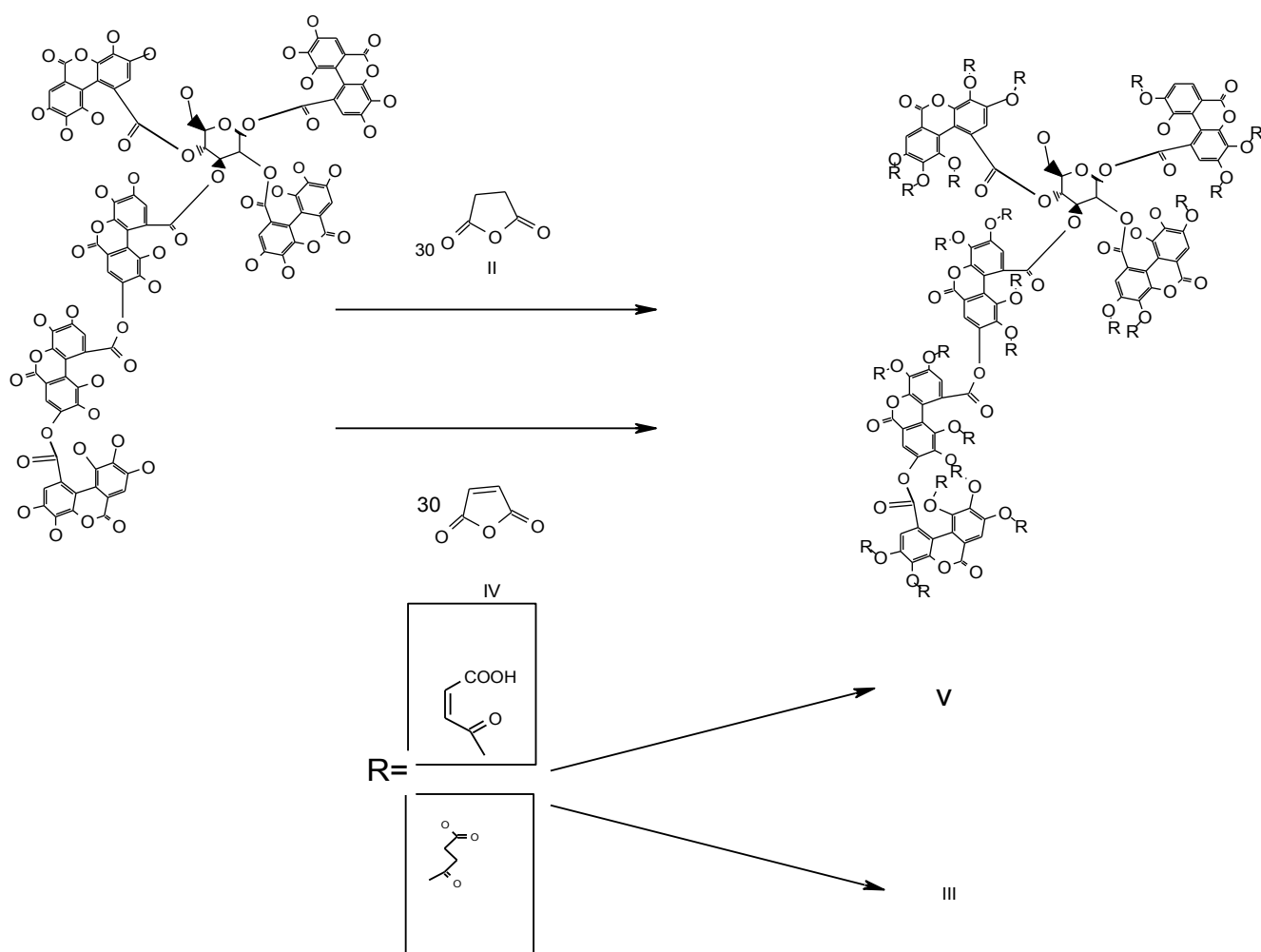


Рис. 1.- Схема синтезу сукцинільованого елаготаніну (III) та малейльованого елаготаніну (V)

Для кожного похідного встановлювали молекулярну масу паперовим електрофорезом, встановлювали заряд молекули за методом іонообмінної хроматографії на катіоніті, кількість вільних фенольних гідроксилів (вільні феноли кількісно) та дубильні властивості (та відповідно – дубильні речовини) за фармакопейними методиками. Також встановлювали ПМР – спектри найбільш важких речовин, У/Ф спектри в динаміці синтезу. Процес синтезу також контролювали з використанням ВЕРХ. Основні фізико-хімічні властивості синтезованих похідних приведені в табл. 1

В спектрах отриманих речовин III та VII з’явилися смуги водню карбоксильної групи бурштинової кислоти при 11,0 м.д., а також смуги $-CH_2-$ групи бурштинової кислоти, яких не було в спектрі таніну та елаготаніну. В спектрі речовини VII зовсім зникла смуга ароматичної гідроксильної групи, що свідчить про повне ацилювання ароматичних гідроксилів залишків елагової кислоти. Цікавим є той факт, що в сполуках-похідних малейнової кислоти смуга поглинання водню карбоксильної групи має інше значення- 13,0 м.д..

Таким чином, можна передбачити, що повністю реакція ацилювання за всіма ароматичними гідроксилами

пройшла тільки у речовини VII. Ацилювання інших речовин завдяки просторовим перешкодам пройшло не повністю.

Розраховані та встановлені заряди молекул ацильованих варіантів таніду не співпадають. Це свідчить про те, що в таніні існують просторові перешкоди, які не дають можливість бурштиновому ангідриду та малейновому ангідриду атакувати всі вільні гідроксильні групи, що узгоджується з даними ПМР-спектроскопії (дані ПМР-спектроскопії представлені в табл. 1). Розрахована та встановлена кількість карбоксильних груп у структурі елаготаніну співпадають тільки у сукцинільованому похідному. Ангідрид малейнової кислоти ацилює тільки десять фенільних гідроксилів, а при збільшенні його кількості спостерігається гідроліз малейнового ангідриду з утворенням малейнової кислоти. Це свідчить про значні перешкоди у структурі елаготаніну, і про некомпактність структури малейного ангідриду.

Матеріали та методи

Ацилювання таніну (VI) та елаготаніну (I) проводили з використанням бурштинового ангідриду (II) з утворенням сукцинтаніну (IIIа-с) та сукцинелаготаніну (VII) та малейнового ангідриду (IV)[6] з утворенням

малеїнілтаніну (Va-c) та малеїнілелаготаніну (VIIIa-c)
(рисунки 1. та 2).

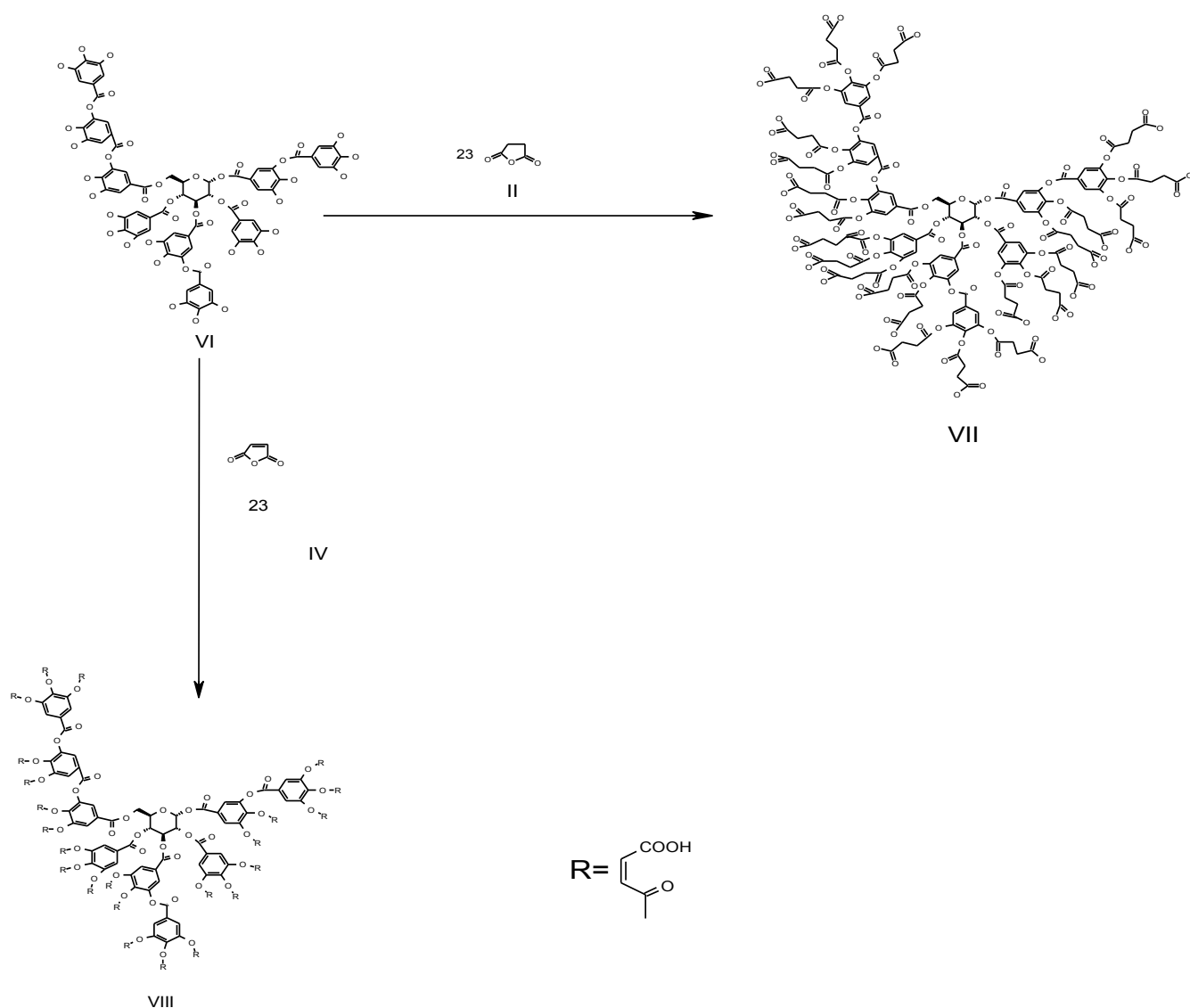


Рис.2.- Схема синтезу сукцинільованих та малеїльованих похідних галотаніну (VII, VIII)

Проводили хроматографічне розділення речовин проти неацильованих танидів на пластинках Silufol S18-5 у системі метанол-вода-ацетон 2:4:2. Молекулярну масу речовин встановлювали за методом Некрасова [7].

Проявляли таниди обприскуванням сухих пластинок 1% спиртовим розчином хлориду заліза (III). Також встановлювали ПМР-спектри речовин за допомогою ПМР-спектрометра Bruker з частотою 300 МГц.

Синтез повністю сукцинільованого елаготаніну (IIIa)

10^{-4} моль (0,1885) елаготаніну (I) розчиняли у 10 мл крижаної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль (0,3000) II, який попередньо роздробляли до мілкового порошку в ступці. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 60 хвилин. Відганяли льодяну оцтову ки-

слоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл холодної дистильованої води та залишали у випарювальній чашці до повного висихання. III перекристалізували з водно-метанольної суміші (1:1). Фізико-хімічні характеристики V представлені у таблиці 6.1.

Синтез повністю частково (на 50%) сукцинільованих похідних елаготаніну (IIIb)

10^{-4} моль (0,1885) елаготаніну (I) розчиняли у 10 мл крижаної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль (0,1500) II, який попередньо роздробляли до мілкового порошку в ступці. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 60 хвилин. Відганяли льодяну оцтову кислоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл холодної дистильованої води та залишали у випарювальній чашці до повного висихання. III перекристалізували з водно-метанольної суміші (1:1). Деякі фізико-

хімічні характеристики представлені у таблиці 3.1.

Синтез повністю частково (на 25%) сукцинільованих похідних елаготаніну (IIIc)

10^{-4} моль (0,1885) елаготаніну (I) розчиняли у 10 мл крижаної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $7,5 \cdot 10^{-5}$ молів (0,0750) II, який попередньо роздробляли до мілкового порошку в ступці. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 60 хвилин. Відганяли льодяну оцтову кислоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл холодної дистильованої води та залишали у випарювальній чашці до повного висихання. III перекристалізували з водно-метанольної суміші (1:1). Деякі фізико-хімічні характеристики (IIIc) представлені у таблиці 1.

Синтез повністю малеїльованого елаготаніну (Va)

10^{-4} моль (0,1885) елаготаніну (I) розчиняли у 10 мл крижаної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $1,7 \cdot 10^{-4}$ молів (0,6935) IV. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 20 хвилин. Відганяли льодяну оцтову кислоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл етанолу та залишали у випарювальній чашці до повного висушування. V перекристалізували з водно-етанольної суміші (1:1). Фізико-хімічні характеристики (Va) представлені у таблиці 1.

Синтез частково (50%) малеїльованого елаготаніну (Vb)

10^{-4} моль (0,1885) елаготаніну (I) розчиняли у 10 мл крижаної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $8,5 \cdot 10^{-5}$ молів (0,3467) IV. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 20 хвилин. Відганяли льодяну оцтову кислоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл етанолу та залишали у випарювальній чашці до повного висушування. V перекристалізували з водно-етанольної суміші (1:1). Деякі фізико-хімічні характеристики (Va) представлені у таблиці 1.

Синтез частково (25%) малеїльованого елаготаніну (Vc)

10^{-4} моль (0,1885) елаготаніну (I) розчиняли у 10 мл крижаної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $4,25 \cdot 10^{-5}$ молів (0,1733) IV. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 20 хвилин. Відганяли льодяну оцтову кислоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл етанолу та залишали у випарювальній чашці до повного висушування. V перекристалізували з водно-етанольної суміші (1:1). Деякі фізико-хімічні характеристики (Vc) представлені у таблиці 1.

Синтез повністю сукцинільованого галотаніну (VIIa)

10^{-4} моль (0,1549) галотаніну (VI) розчиняли у 10 мл крижаної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $1,7 \cdot 10^{-4}$ молів (0,1700) II, який попередньо роздробляли до мілкового порошку в ступці. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 60 хвилин. Відганяли льодяну оцтову ки-

слоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл холодної дистильованої води та залишали у випарювальній чашці до повного висихання. VII перекристалізували з водно-метанольної суміші (1:1). Фізико-хімічні характеристики (VIIa) представлені у таблиці 1.

Синтез частково (на 50%) сукцинільованого галотаніну (VIIb)

10^{-4} моль (0,1549) галотаніну (VI) розчиняли у 10 мл крижаної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $8,5 \cdot 10^{-5}$ молів (0,085) II, який попередньо роздробляли до мілкового порошку в ступці. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 60 хвилин. Відганяли льодяну оцтову кислоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл холодної дистильованої води та залишали у випарювальній чашці до повного висихання. VII перекристалізували з водно-метанольної суміші (1:1). Деякі фізико-хімічні характеристики (VIIb) представлені у таблиці 1.

Синтез частково (на 25%) сукцинільованого галотаніну (VIIc)

10^{-4} моль (0,1549) галотаніну (VI) розчиняли у 10 мл крижаної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $8,5 \cdot 10^{-5}$ молів (0,042) II, який попередньо роздробляли до мілкового порошку в ступці. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 60 хвилин. Відганяли льодяну оцтову кислоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл холодної дистильованої води та залишали у випарювальній чашці до повного висихання. VII перекристалізували з водно-метанольної суміші (1:1). Деякі фізико-хімічні характеристики (VIIb) представлені у таблиці 1.

Синтез повністю малеїльованого галотаніну (VIIIa)

10^{-4} моль (0,1549) елаготаніну (VI) розчиняли у 10 мл крижаної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $1,7 \cdot 10^{-4}$ молів (0,3930) IV. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 20 хвилин. Відганяли льодяну оцтову кислоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл етанолу та залишали у випарювальній чашці до повного висушування. (VIIIa) перекристалізували з водно-етанольної суміші (1:1). Фізико-хімічні характеристики (VIIIa) представлені у таблиці 1.

Синтез частково (на 50%) малеїльованого галотаніну (VIIIb)

10^{-4} моль (0,1549) елаготаніну (VI) розчиняли у 10 мл крижаної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $8,5 \cdot 10^{-5}$ молів (0,1965) IV. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 20 хвилин. Відганяли льодяну оцтову кислоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл етанолу та залишали у випарювальній чашці до повного висушування. (VIIIb) перекристалізували з водно-етанольної суміші (1:1). Деякі фізико-хімічні характеристики (VIIIb) представлені у таблиці 1.

Синтез частково (на 25%) малеїльованого галотаніну (VIIIc)

10^{-4} моль (0,1549) елаготаніну (VI) розчиняли у 10 мл крижанної оцтової кислоти у круглодонній колбі із зворотнім холодильником, додавали $4,25 \cdot 10^{-5}$ молів (0,0982) IV. Суміш гріли із зворотнім холодильником протягом 20 хвилин. Відганяли льодяну оцтову кислоту. Утворені на стінках колби кристали змивали 10 мл етанолу та залишали у випарювальній чашці до повного висушування. (VIIIc) перекристалізували з водно-етанольної суміші (1:1). Деякі фізико-хімічні характеристики (VIIIc) представлені у таблиці 1.

Результати та обговорення

Як видно з табл. 1., повністю замінити всі вільні фенольні гідроксили в структурі елаготаніну не вдалося. На наш погляд, це пов'язано зі стеричними перешкодами для атаки ангідридів. В той же час, галотаніни гарно ацилювалися та зміна маси основної речовини практично співпадала з розрахованою. Ацильовані таніди мали менші молекулярні маси, а ніж розраховані, хоч і знаходилися в довірчому інтервалі основної вибірки. Це пов'язано з тим фактом, що сама сировина не була індивідуальною речовиною, та містила по 5 та більше основних діючих речовин з різними молекулярними масами. Зміни в ПМР-спектрах після ацилювання свідчать про появу відповідних смуг поглинання протонів карбоксильних груп (11 п.п.н., та 13 п.п.н.) та протонів етильних груп (4,38- 5,7 п.п.н.). Таким чином, реакція ацилювання фенольних гідроксилів йде та закінчується отриманням фенольних ефірів дикарбонових кислот. Нерозробленим залишається підхід до стандартизації речовин з нечіткими структурами таких, як ацилтаніди. Робота в цьому напрямку вивела нас на теорію множинних супрамолекулярних структур, здатних до самоорганізації. Такі системи та їх властивості повинні описуватися для лікарських засобів виключно через притаманні їм біологічні властивості. Це пов'язано з мінливістю структур в складі таких складних комплексів, при цьому загальна суміш не повинна втрачати необхідних фармакологічних властивостей. Хімічні аналітичні процедури та валідація нечітких структур, таких як імуноглобуліни, вакцини, РНК, ДНК в цей час активно розвиваються та ще не до кінця розроблені.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовані ацильовані похідні таніну та елаготаніну, індивідуальність яких підтверджена хроматографічно, а структура — ПМР-спектроскопією.
2. Показано, що тільки речовина VII повністю позбавлена фенольного гідроксильного водню, що свідчить про повне ацилювання бурштиновим ангідридом всіх вільних ароматичних гідроксилів.
3. Встановлено, що тільки у суццинільованому елаготаніні (Vc) кількість вільних карбоксильних груп не співпадає з розрахованою. Це свідчить про те, що в танідах на основі елагової кислоти існують просторові перешкоди, які не дозволяють провести реакцію ацилювання

повністю.

УДК:615.281

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЦИЛЬОВАНИХ ТАНИДІВ

Мустафа Аль Хуссейн, Мартинов А.В.

Одним з напрямків у пошуку нових фармакологічно активних речовин є отримання та дослідження модифікованих похідних природних речовин. Метою роботи було синтезувати ряд ацильованих похідних гало- та елаготанінів та дослідити їх фізико-хімічні властивості. В результаті досліджень було синтезовано ряд ацильованих похідних елаготанінів та галотанінів, а також встановлено їх фізико-хімічні властивості. Таніди були отримані з комерційного таніну галлів та елаготанінів шишок вільхи сірої та речовин-модифікаторів. Основними задачами дослідження було підтвердження можливості утворення стабільних ефірів між фенольними групами елагової та галої кислоти танінів і ацилюючими похідними дикарбонових кислот. Структуру синтезованих речовин підтверджено з використанням методу хроматографії в тонкому шарі та ЯМР ¹H. Показано, що тільки таніди, що є похідними галої кислоти, здатні утворювати повністю заміщені похідні за всіма доступними фенольними гідроксилами. В структурі похідних елагової кислоти — елаготанінів залишалися незаміщеними фенольні гідроксили у зв'язку з наявністю стеричних перешкодок.

УДК:615.281

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦИЛЬОВАНИХ ТАНИДЫ

Мустафа Аль Хуссейн, Мартынов А.В.

Одним из направлений в поиске новых фармакологически активных веществ является получение и исследование модифицированных производных природных веществ. Целью работы было синтезировать ряд ацилированных производных гало-и элаготанинов и исследовать их физико-химические свойства. В результате исследования был синтезирован ряд ацилированных производных элаготанинов и галотанинов, а также изучены их физико-химические свойства. Таниды были получены из коммерческого танина галлов и элаготанинов шишек ольхи серой. Основными задачами исследования было подтверждение возможности создания стабильных эфиров между фенольными группами элаговой и галловой кислот танинов и ацилирующими производными дикарбоновых кислот. Структура синтезированных веществ подтверждена с использованием метода хроматографии в тонком слое и ЯМР ¹H. Показано, что только таниды, являющиеся производными галловой кислоты, способны образовывать полностью замещенные производные по всем доступным фенольным гидроксильным группам. В структуре производных элаговой кислоты - элаготанинов оставались незамещенными фенольные гидроксильные группы в связи с наличием стерических препятствий.

UDC:615.281

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ACYLATED TANNIN'S

Mustafa Al Hussein, Martynov AV

One of the areas in the search for new pharmacologically active compounds and the study is to obtain modified derivatives of natural substances. The goal was to synthesize a series of acylated derivatives of gallo-and ellagitannins and explore their physical and chemical properties. As a result, a number of studies have been synthesized acylated derivatives of the gallotannins and ellagitannins and studied their physico-chemical properties. Tannin were obtained from a commercial gallotannin and ellagotannins from alder cones. The main objectives of the study was to confirm the possibility of establishing a stable esters between the phenolic groups of gallic acid and ellagic tannins and acylating derivatives of dicarboxylic acids. The structure of the synthesized compounds is confirmed using the method of thin layer chromatography and NMR 1H. It is shown that only tannin, gallic acid derivatives which are capable of forming a fully substituted phenyl for all available hydroxyls. In the structure of ellagic acid derivatives - ellagitannins remain unsubstituted phenyl hydroxyls due to the presence of steric hindrance.

Keywords: succin-ellagic acid, succin-gallic acid, succin-tannides, structure

Reference

1. Okuda T. Progress in the Chemistry of Organic Natural Products [Text]/ T. Okuda,; Yoshida, T.; Hatano, T. -Springer: New York, NY, USA.- 1995.-420 p.
2. Haslam, E. Plant Polyphenols [Text]/ Cambridge University Press: Cambridge.- UK.- 1989.- 273 p.
3. Okuda T. Classification of oligomeric hydrolysable tannins and specificity of their occurrence in plants [Text] / T.Okuda ; Yoshida, T.; Hatano, T. // Phytochemistry.- 1993.-N 32.- P. 507–521.
4. Bremer B. An update of the angiosperm phylogeny group classification for the orders and families of flowering plants [Text]/ B.; Bremer, Bremer, K.; Chase, M.W.; et al.// Zmarzty, S.: APG II. Bot. J. Linn. Soc.- 2003.-N 141.-P. 399–436.
5. Juha-Pekka Salminen ,Vladimir Ossipov and Kalevi Pihlaja Z Distribution of Hydrolysable Tannins in the Foliage of Finnish Birch Species// Natuforsch.- 2002.- Vol. 57, P 248-256;
6. Shemchuk LA. Synthesis of imides of trans-acoitic acid [Text] /Shemchuk LA., Chernych VP., Martynov AV. // RJOC.- 1997.- N. 33, Vol.8.-P. 1257-1258
7. Rnekrasov VV. Guide to the small workshop on organic chemistry [Text]//. M., "Chemistry", 1975.-P.59-60

Таблиця 1.- Фізико-хімічні властивості отриманих похідних танідів III-VIII

Речовина	ПМР спектр речовин	Молекулярна маса отриманої речовини, Да		Заряд молекули отриманої речовини		Вихід, %
		Розраховано	Встановлено	Розраховано	Встановлено	
I	CH _М глюкози 4,18-4,80 та 6,30; CH ₂ с 3,66; CH _М аром 7,53-7,59; OH _М аром 5,0-5,5	1885 ±80	1840 ±76	17±5	15±9	-
IIIa	CH _М глюкози 5,25-6,66 та 4,65; CH ₂ М 4,38-5,7; CH _М аром 7,10-7,5; OH _М аром 5,0-5,5; CH ₂ М кислоти 2,25-2,30 та 2,5-2,7; COOH _М 11,0	4885 ±80	4020 ±102	47±5	36±9	52±8
IIIb	CH _М глюкози 5,25-6,66 та 4,65; CH ₂ М 4,38-5,7; CH _М аром 7,10-7,5; OH _М аром 5,0-5,5; CH ₂ М кислоти 2,25-2,30 та 2,5-2,7; COOH _М 11,0	3385 ±80	3200 ±102	32±5	28±9	50±10
IIIc	CH _М глюкози 5,25-6,66 та 4,65; CH ₂ М 4,38-5,7; CH _М аром 7,10-7,5; OH _М аром 5,0-5,5; CH ₂ М кислоти 2,25-2,30 та 2,5-2,7; COOH _М 11,0	2585 ±80	2500 ±130	23±5	20±9	50±10
Va	CH _М глюкози 5,25-6,66; CH ₂ М 4,38-5,7; CH _М аром 7,10-7,5; OH _М аром 5,0-5,5; NH _с 8,0; COOH _М 13,2	4825 ±80	4805 ±131	47±5	35±3	47±6
Vb	CH _М глюкози 5,25-6,66; CH ₂ М 4,38-5,7; CH _М аром 7,10-7,5; OH _М аром 5,0-5,5; NH _с 8,0; COOH _М 13,2	3355 ±80	3350 ±260	32±3	26±3	50±6
Vc	CH _М глюкози 5,25-6,66; CH ₂ М 4,38-5,7; CH _М аром 7,10-7,5; OH _М аром 5,0-5,5; NH _с 8,0; COOH _М 13,2	2571 ±200	2500 ±260	23±5	19±3	48±10
VIa	CH _М глюкози 5,25-6,66; CH ₂ с 4,38; CH _М аром 7,0-7,34; OH _с аром 5,0	1549 ±80	1559 ±70	23±3	13±2	-
VIIa	CH _М глюкози 4,29-4,80 та 6,30; CH ₂ М 4,07-5,70; CH _М аром 7,58-7,88; CH ₂ М кислоти 2,5-2,7; COOH _М 11,5	3849 ±80	3810 ±96	23±3	17±2	40±10
VIIb	CH _М глюкози 4,29-4,80 та 6,30; CH ₂ М 4,07-5,70; CH _М аром 7,58-7,88; CH ₂ М кислоти 2,5-2,7; COOH _М 11,5	2699 ±80	2610 ±260	11±1	10±1	40±10

Речовина	ПМР спектр речовин	Молекулярна маса отриманої речовини, Да		Заряд молекули отриманої речовини		Вихід, %
VIIc	CH_M глюкози 4,29-4,80 та 6,30; CH_2 4,07-5,70; CH_M аром 7,58-7,88; CH_2 м кислоти 2,5-2,7; COOH_M 11,5	2124 ±80	2000 ±260	7±1	5±1	40±10
VIIa	CH_M глюкози 4,18-4,80 та 6,30; CH_2 с 3,66; CH_M аром 7,53-8,00; OH_M аром 5,0-5,5; NH_c 8,0; COOH_M 13,0	3803 ±80	3720 ±260	23±3	17±2	22±5
VIIIb	CH_M глюкози 4,18-4,80 та 6,30; CH_2 с 3,66; CH_M аром 7,53-8,00; OH_M аром 5,0-5,5; NH_c 8,0; COOH_M 13,0	2767 ±80	2710 ±260	11±3	8±2	35±5
VIIIc	CH_M глюкози 4,18-4,80 та 6,30; CH_2 с 3,66; CH_M аром 7,53-8,00; OH_M аром 5,0-5,5; NH_c 8,0; COOH_M 13,0	2112 ±80	2005 ±260	7±3	5±2	35±5