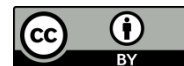


Оригинальная статья / Original article

УДК 577.1: 543.42: 547.1

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-310-317>



## Синтез и биологическая активность N<sup>6</sup>-маннопиранозиладенинов

© И.С. Черепанов, А.А. Камашева, Э.И. Кашапова

Удмуртский государственный университет,  
г. Ижевск, Российская Федерация

**Резюме:** Выполнен синтез потенциально биоактивных продуктов конденсации аденина с D-маннозой и 6-дезоксид-L-маннозой (L-рамнозой) в водных и этанольных растворах. На основании данных ИК-Фурье спектроскопии и элементного анализа установлено, что моно-N<sup>6</sup>-гликозилированные аденины с удовлетворительными выходами выделяются из водных систем, тогда как в этанольных растворах образуются смеси N<sup>6</sup>, N<sup>9</sup>-продуктов, а также комплексы последних с ионами меди. Детальный анализ колебательных спектров N<sup>6</sup>-гликозиладенинов подтверждает строение углеводных фрагментов в виде пиранозных циклов, при этом часть продукта образуется в виде дезоксиаминокетоз. N-рамнозиладенин образуется с более чем вдвое большим выходом по причине более высокой устойчивости рамнозы в отношении побочных реакций. Спектры отражения модельных растворов гликозиладенинов, регистрируемые через 4 суток после приготовления, не обнаруживают полос, характерных для свободного аденина в области 1250–1110 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о достаточной устойчивости синтезированных продуктов к гидролитическому расщеплению в условиях эксперимента. Биотестирование выделенных продуктов на семенах пшеницы (*Triticum aestivum* L.) показывает увеличение содержания хлорофиллов в проростках для обоих маннозиладенинов в сравнении с контролем. Уменьшение концентрации синтезированных продуктов в растворах проращивания с 0,1 до 0,001% приводит к усилению накопления фотосинтетических пигментов, при этом для рамнозиладенина данный эффект выражен сильнее. Последнее может быть связано со структурными особенностями углеводных фрагментов, в частности, различия в степени гидроксирования гликозидных фрагментов. Механизмы трансформации и активного действия N<sup>6</sup>-замещенных аденинов планируется изучить в дальнейшем.

**Ключевые слова:** аденин, D-манноза, L-рамноза, биологическая активность, спектроскопия

**Для цитирования:** Черепанов И.С., Камашева А.А., Кашапова Э.И. Синтез и биологическая активность N<sup>6</sup>-маннопиранозиладенинов. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2021. Т. 11. N 2. С. 310–317. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-310-317>

## Synthesis and biological activity of N<sup>6</sup>-mannopyranosyladenines

Igor S. Cherepanov, Anna A. Kamasheva, El'nara I. Kashapova

Udmurt State University,  
Izhevsk, Russian Federation

**Abstract:** In this work, potentially bioactive condensation products of adenine with D-mannose and 6-deoxy-L-mannose (L-rhamnose) were synthesized in water and ethanol solutions. According to FTIR spectroscopy and elemental analysis, mono-N<sup>6</sup>-glycosylated adenines were isolated from water systems in satisfactory yields, while ethanol solutions contained mixtures of N<sup>6</sup> and N<sup>9</sup>-products, as well as complexes of the latter with copper ions. A detailed analysis of the vibrational spectra of N<sup>6</sup>-glycosyladenines confirmed the structure of carbohydrate fragments in the form of pyranose rings, while some part of the product was obtained in the form of deoxyaminoketosis. N-rhamnosyladenine was formed with a more than double yield because of a higher stability of rhamnose with regard to side reactions. The reflection spectra of model solutions of glycosyladenines, recorded 4 days after preparation, showed no bands characteristic of free adenine in the range of 1250–1110 cm<sup>-1</sup>, which indicates a sufficient resistance of the synthesized products towards hydrolytic cleavage under experimental conditions. The conducted biotesting of the isolated products on wheat seeds (*Triticum aestivum* L.) showed an increase in the content of chlorophylls in seedlings for both mannosyladenines compared to the control. A decrease in the concentration of synthesized products in germination solutions from 0.1 to 0.001% led to an increase in the accumulation of photosynthetic pigments, while this effect was more pronounced for rhamnosyladenine. The latter can be connected with the structural features of car-

bohydrate fragments, in particular, the differences in the hydroxylation degree of glucoside fragments. Future research will investigate the mechanisms of transformation and action of N<sup>6</sup>-substituted adenines.

**Keywords:** adenine, D-mannose, L-rhamnose, biological activity, spectroscopy

**For citation:** Cherepanov IS, Kamasheva AA, Kashapova EI. Synthesis and biological activity of N<sup>6</sup>-mannopyranosyladenines. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(2):310–317. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-310-317>

## ВВЕДЕНИЕ

Цитокинины являются важными биологически активными соединениями – классическими фитогормонами, оказывающими влияние на ростовые процессы, интенсифицируя клеточное деление и адаптацию растений к внешним воздействиям [1]. Интенсивное изучение корреляций «структура–активность» цитокининов позволяет построить целостную концепцию химической природы данных гормонов. Одним из важнейших классов органических веществ с цитокининовой активностью являются производные 6-аминопурина (аденина), замещенные по атомам азота аминогруппы различными фрагментами: 2'-изопентенил, бензил, *o,p*-азидобензил [2]. Проявление биоактивности последних доказана для низких концентраций (10<sup>-6</sup> мМ), что предполагает перспективность их применения в сверхмалых дозах и соответствующую экономичность.

Значительный интерес представляют углевод-замещенные аденины [3], что связано, вероятно, с биологической активностью, проявляемой их природными аналогами [4]. При этом гликозилированные аденины обладают достаточной в сравнении с классическими препаратами (кинетином, 6-бензиламинопурином) водорастворимостью и относительной стабильностью в растворах [5]. Вопросы синтеза указанных веществ и природа их биоактивности в научной литературе освещены в незначительной степени. Имеющиеся исследования указывают на преимущественное образование N<sup>6</sup>-моноголикозиладенинов в условиях прямого взаимодействия компонентов при нагревании их водных растворов [6]. Дополнительное изучение данной проблемы показывает возможность образования N<sup>6</sup>,N<sup>9</sup>-дигликозилированных продуктов в присутствии ионов металлов в качестве катализатора [7]. В этом случае, помимо участия в реакции активной первичной аминогруппы, реагирует также и активированный за счет комплексообразования N<sup>9</sup>-реакционный центр молекулы аденина [6]. Углеводный фрагмент, по данным авторов работ [3, 6], может входить в структуру в виде гликозидного цикла [8, 9], присутствовать в ациклической форме основания Шиффа, либо кето-форме, образующейся в результате перегруппировки Амадори [6].

К настоящему моменту установлены некоторые закономерности корреляций «структура–свойства» для N<sup>6</sup>-замещенных аденинов [4]. В

частности, показано, что их цитокининовая активность зависит от размера и геометрии заместителя при аминогруппе, а также его гидрофобности, при этом для непредельных заместителей транс-конфигурация кратной связи в боковой цепи усиливает биоактивность. Следует отметить, что большинство работ посвящено изучению проблем синтеза, строения и биоактивности продуктов конденсации аденина с *D*-рибозой и *D*-глюкозой [3, 6], тогда как другие углеводы не менее интересны в плане образования биологически активных производных, проявляющих свойства рострегуляторов.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы являлось изучение синтетических продуктов конденсации аденина (Ade) с *D*-маннозой (*Man*) и 6-дезокси-*L*-маннозой (*L*-рамнозой, *Rha*) на активность фотосинтетического аппарата семян пшеницы (*Triticum aestivum* L.).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез целевых конъюгатов проводили по двум методикам [6, 9].

**Методика 1.** В 20 мл абсолютированного этанола («Мерск», Германия) вносили по 0,05 г аденина и углевода, после чего добавляли 1 мл 3%-го этанольного раствора CuCl<sub>2</sub>, смесь нагревали в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 ч, поддерживая равномерное кипение. После окончания синтеза отфильтровывали твердую фазу, из фильтрата удаляли избыток растворителя и высушивали твердый продукт в эксикаторе.

**Методика 2.** 0,02 г аденина и 0,02 г углевода растворяли в 5 мл дистиллированной воды, полученный раствор медленно упаривали в фарфоровых чашках досуха, твердый продукт промывали последовательно холодной водой, этанолом и высушивали в эксикаторе.

ИК-Фурье спектры твердых продуктов снимали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 (ООО «Инфраспек», Россия) в таблетках KBr (1:250) в интервале волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>, полученные спектры обрабатывали в программе FSPEC 4.0.3.9. Спектры отражения модельных 1%-х растворов гликозиладенинов регистрировали с использованием приставки МНПВО-36 в интервале волновых чисел 4000–650 см<sup>-1</sup>. Элементный анализ твердых продуктов проводили на анализаторе Vario MICRO cube («Elementar Analysensysteme GmbH», Германия).

Проращивание семян тест-растения (пшеница, сорт Московская 25) осуществляли в чашках Петри при температуре 25 °С, для чего на полностью увлажненную фильтровальную бумагу выкладывали по 8 семян. Эксперимент проводился в течение 4 суток, по окончании контролировали длину проростков нормально проросших семян в 0,1; 0,01 и 0,001%-х растворах N<sup>6</sup>-гликозилированных аденинов в сравнении с контролем (дистиллированная вода). Биоактивность определяли по накоплению фотосинтетических пигментов в процессе роста, для чего по окончании вегетационных экспериментов проростки выдерживали на свету в течение 4 ч и проводили экстракцию хлорофиллов 96%-м этанолом (пробы 50 мг, 10 мл этанола). Электронные спектры экстрактов снимали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия) в кварцевых кюветках (*l* = 1 см) в интервале длин волн 300-800 нм с шагом 5 нм. Содержание фотосинтетических пигментов рассчитывали по формулам [10].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными проблемами синтеза N<sup>6</sup>-гликозилированных аденинов является сравнительно низкая реакционная способность аминогруппы при высокой лабильности углеводов в условиях термостатирования [6]. В частности, авторами работы [9] было отмечено, что большинство углеводов нестабильно в водных растворах даже в средах, близких к нейтральным. В связи с этим в качестве гликозилирующих агентов нами была выбрана сравнительно устойчивая к трансформациям в растворах D-манноза [9] и, как было показано ранее, инертная по отношению к реакциям ферментативного окрашивания (образованию поздних продуктов Майяра) 6-дезоксид-L-

манноза (L-рамноза) [11].

ИК-Фурье спектр аденина (рис. 1, спектр 1) характеризуется наличием большого числа полос, отнесение которых представлено в табл. 1.

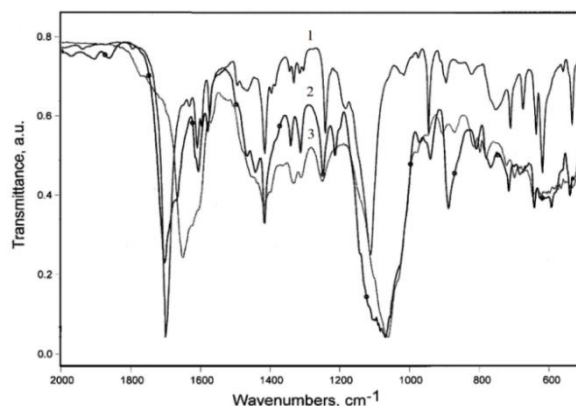


Рис. 1. ИК-Фурье спектры аденина (1) и продуктов его конденсации с D-маннозой в этанольном (2) и водном (3) растворах

Fig. 1. IR Fourier transform spectra of adenine (1) and its D-mannose condensation products, isolated from ethanol (2) and aqueous (3) solutions

На рис. 1 также представлены колебательные спектры продуктов конденсации в системе аденин – D-манноза (спектры 2, 3), а отнесение их основных полос дано в табл. 1.

Широкая полоса 1060 см<sup>-1</sup> может указывать на образование продукта конденсации аденина с углеводом [3]. В «аномерной» области регистрируется сигнал при 887 см<sup>-1</sup>, относимый к деформационным колебаниям C<sub>1</sub>-H-связи гликозидного фрагмента [17].

Таблица 1. Отнесение полос (см<sup>-1</sup>) в ИК-Фурье спектрах аденина и продуктов его конденсации с углеводами

Table 1. Assignment of bands (cm<sup>-1</sup>) in FTIR spectra of adenine and its condensation products with carbohydrates

Ade	Ade – Man		Ade – Rha		Отнесение [1, 3, 11–16]
	Методика 1	Методика 2	Методика 1	Методика 2	
1697	–	1720	–	1720	V <sub>C=O</sub>
1608	1604, 1660	1600, 1649	1608	1604, 1649	δ <sub>NH<sub>2</sub></sub> , V <sub>C<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub></sub>
1571	1580	1580 плечо	1573	1580 плечо	V <sub>C=C</sub> , V <sub>C=N</sub>
1510	–	1510	1510	1510 плечо	δ <sub>NH</sub>
1465	1460	1450	1455	1452	δ <sub>C-N9-H</sub>
1413	1413	1415	1415	1417	V <sub>гетероцикл</sub> , δ <sub>HC</sub>
1310, 1330	1311, 1340	1310, 1330	1303, 1330	1309, 1329	V <sub>N=CH</sub>
1240	1211, 1246	1247	1245	1247	V <sub>C-N</sub>
1110	–	–	–	–	V <sub>C-N</sub> + V <sub>C-NH<sub>2</sub></sub>
1016	1066, 1030 плечо	1060, 1030 плечо	1124, 1072, 1035	1122, 1060, 1015 плечо	δ <sub>NC</sub> , δ <sub>HC</sub>
945	939	935 плечо	945	943	V <sub>C-O-H</sub> , δ <sub>C-O-C</sub> , δ <sub>C-O</sub> , N-гликозид
894	–	887	–	–	δ <sub>C-N-C</sub> , ρ <sub>NH<sub>2</sub></sub>
821	812	800	810	800	δ <sub>N-C=N</sub>
752	765	779	738	–	δ <sub>C-H</sub> , δ <sub>пираниозид</sub>
709	680	680	709	698	γ <sub>N9-H</sub>
617	640	–	619	635	γ <sub>NH<sub>2</sub></sub>
546	570	–	480, 550	544	δ <sub>C-C</sub> , δ <sub>C-N</sub>
					ρ <sub>CH</sub>
					δ <sub>N-C-C</sub> , δ <sub>N-H</sub>
					δ <sub>N-C</sub> , δ <sub>C-C</sub> , V <sub>Cu-N</sub>

Вторые производные спектральной области 1000–1100  $\text{cm}^{-1}$  позволяют наблюдать несколько отдельных составляющих для обоих типов продуктов, что указывает на пиранозную форму гликозидного кольца (рис. 2).

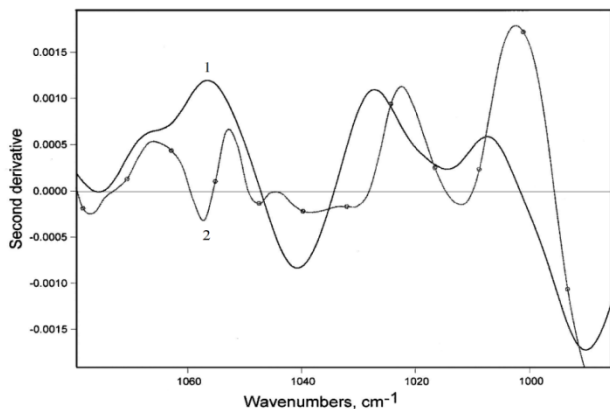


Рис. 2. Вторые производные ИК-Фурье спектров продуктов конденсации аденина с *D*-маннозой в водном (1) и этанольном (2) растворах

Fig. 2. IR Fourier transform spectra second derivative of adenine - *D*-mannose condensation products, isolated from aqueous (1) and ethanol (2) solutions

Наиболее существенные различия в спектрах продуктов, синтезированных по разным методикам, наблюдаются при сопоставлении полос колебаний N–C- и N–H-связей, участвующих в образовании продуктов конденсации. Полоса деформационных колебаний аминогруппы 1697  $\text{cm}^{-1}$  регистрируется в области сравнительно высоких частот, что свидетельствует о присутствии частично протонированной формы аденина [12]. Названная полоса в спектре 2 незначительно сдвигается в высокочастотную область, снижая интенсивность, что, по мнению авторов публикации [13], указывает на образование связи ионов металла с аминогруппой; координация  $\text{N}^9 \rightarrow \text{M}$  сдвигает полосу 1697  $\text{cm}^{-1}$  в низкочастотную область [12]. В то же время авторы работы [1] указывают на вклад в полосу 1700  $\text{cm}^{-1}$  валентных C=N-колебаний (возможно,  $\nu_{\text{C}6-\text{NH}_2}$  [10]), что делает смещение обсуждаемого сигнала незначительным. Дополнительным подтверждением эффекта комплексообразования является смещение полос маятниковых колебаний  $\nu_{\text{NH}_2}$  (821  $\text{cm}^{-1}$ ) в низкочастотную область, а также положение полос  $\nu < 600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{M-N}}$ ) [13, 14]. По данным, представленным в работах [14, 15], подобная ситуация имеет место при образовании комплексных соединений  $\text{Cu}^{2+}$ -аминоконъюгат, при этом дополнительно регистрируются полосы 1211 и 765  $\text{cm}^{-1}$ , относимые к валентным колебаниям  $\text{N}^9-\text{C}_1$  и деформационным колебаниям  $\text{N}^9-\text{C}_1-\text{O}$  соответственно [15]. Последнее в совокупности с полосой 1055  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}^9-\text{C}_1-\text{H}_1$ ) в спектре второй производной (см. рис. 2) и отсут-

ствием сигналов при 1510 ( $\delta_{\text{C-N}^9-\text{H}}$ ) и 894  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N}^9-\text{H}}$ ) подтверждает  $\text{N}^9$ -гликозилирование аденина [3].

Продукт, выделенный из водного раствора (см. рис. 1, спектр 3), не показывает в спектре полос в области 1690–1700  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивно проявляются пик 1649  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$ ) и два плеча – 1600 и 1580  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\delta_{\text{NH}}$ ), характерных для  $\text{N}^6$ -замещенных аденинов [16, 18]. В «аномерной» области регистрируется сигнал 880  $\text{cm}^{-1}$ , относимый к деформационным колебаниям C–H-связи гликозидного фрагмента в совокупности с полосой 895  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N}^9-\text{H}}$ ), указывая на отсутствие гликозилирования по  $\text{N}^9$ -атому азота, что согласуется с данными работы [6] полученными на основании масс-спектрометрического анализа. Сведения, представленные в работе [19], также подтверждают более высокую реакционную способность аминогруппы в реакциях гликозилирования. Полоса при 1720  $\text{cm}^{-1}$ , относимая к колебаниям карбонильной группы, свидетельствует о присутствии части продукта в форме дезоксиаминокетозы (продукта перегруппировки Амадори), образование подобных структур в Ман-системах было отмечено ранее [20].

Колебательные спектры продуктов конденсации в системе аденин – *L*-рамноза представлены на рис. 3 (спектры 2, 3). Образование продуктов конденсации подтверждается наличием достаточно разрешенных полос в области 1000–1100  $\text{cm}^{-1}$ , причем несколько интенсивных сигналов в данной области также характеризуют пиранозную форму гликозидного кольца.

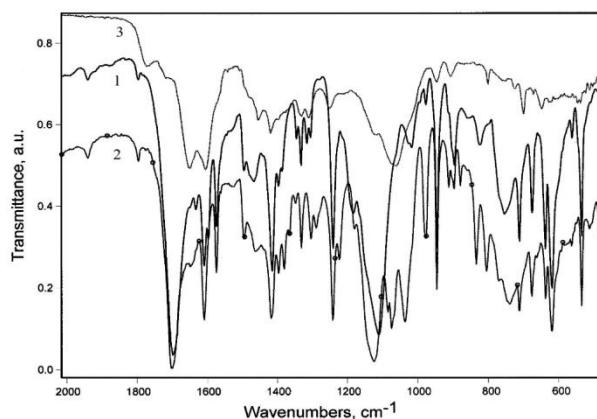


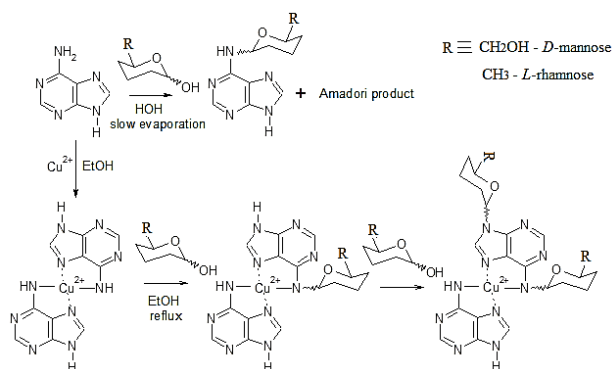
Рис. 3. ИК-Фурье спектры аденина (1) и продуктов его конденсации с *L*-рамнозой в этанольном (2) и водном (3) растворах

Fig. 3. IR Fourier transform spectra of adenine (1) and its *L*-rhamnose condensation products, isolated from ethanol (2) and aqueous (3) solutions

Анализ спектральных контуров подтверждает наличие структурных особенностей, описанных для системы аденин – *D*-манноза, с тем отличием, что в спектрах продуктов, синтезированных по обоим методикам, присутствуют полосы 1510  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-N}^9-\text{H}}$ ) при отсутствии сигналов

1210  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N}^9\text{-C}}$ ), что указывает на отсутствие реакций по  $\text{N}^9\text{-H}$ -фрагменту [3, 18]. Последнее в сравнении со строением продукта, полученного в системе с *D*-маннозой по методике 1, связано, вероятно, с меньшей реакционной способностью *L*-рамнозы в реакциях гликозилирования.

Таким образом, на основании проведенного анализа можно предположить, что продукты синтеза в этанольных средах представляют собой комплексные соединения в системе  $\text{Cu}^{2+}$  – аденин – углевод, тогда как из водной среды можно выделить  $\text{N}^6$ -гликозилированные аденины, что может быть обобщено в виде схемы (в структуре углеводного цикла показан только  $\text{C}_1\text{-OH}$ -фрагмент без учета типа конформации) [6]:



Комплексные соединения  $\text{Cu(II)}$  – аминоконъюгат, согласно литературным данным, сравнительно неустойчивы в водных растворах [6] и способны разрушаться с образованием смеси исходных компонентов и конечных продуктов различного состава. Поликомпонентность в этом случае затрудняет оценку биоактивности, тогда как необходимость фракционирования усложняет методику, в связи с чем в дальнейшем для биотестирования использовали синтезированные в водной среде  $\text{N}^6$ -гликозилированные аденины, элементный состав и оценка биоактивности которых представлены в табл. 2.

Данные, представленные в табл. 2, демонстрируют увеличение содержания хлорофиллов в сравнении с контролем, при этом снижение концентрации гликозилированного аденина приводит в обоих случаях к росту количества хлорофиллов. Классические цитокинины, в частности, 6-бензиладенин, показывают увеличение содержания фотосинтетических пигментов с ростом концентрации [21]. Более детальное изучение динамики действия природных и синте-

тических цитокининов обнаруживает сложные зависимости, при этом отмечается взаимосвязь их биоактивности с химической стабильностью и устойчивостью в отношении процессов конъюгации [22].

Спектры отражения модельных растворов гликозиладенинов (1%), регистрируемые через 4 суток после приготовления, не обнаруживают полос, характерных для свободного аденина в области 1250–1110  $\text{cm}^{-1}$  [5], что свидетельствует о достаточной устойчивости синтезированных продуктов к гидролитическому расщеплению в условиях эксперимента (рис. 4).

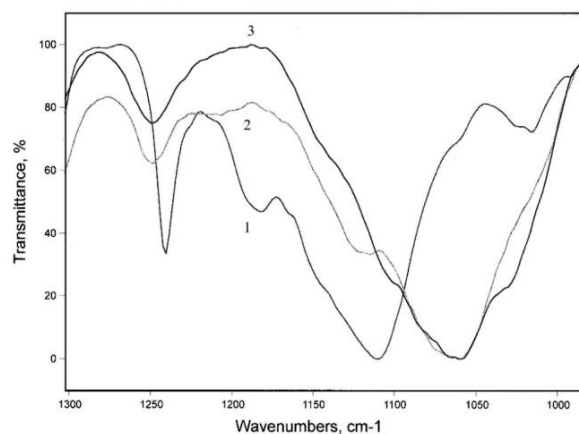


Рис. 4. Спектры отражения модельных водных растворов аденина (1) и гликозиладенинов (2 – Rha), (3 – Man)

Fig. 4. Reflectance spectra of adenine (1) and glycosyladenines (2 – Rha), (3 – Man) model aqueous solutions

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что синтезированные продукты представляют собой устойчивые в водных растворах  $\text{N}^6$ -гликопиранозиламины аденина, активирующие фотосинтетический аппарат тест-растений *Triticum aestivum* L. Различие в степени активации накопления хлорофиллов может быть связано со структурными особенностями углеводных фрагментов гликозиладенинов, в частности, различной степени гидроксирования и большей гидрофобности остатка *L*-рамнозы за счет отсутствия  $\text{C}_6\text{-OH}$ -группы, что, согласно литературным данным [4], повышает биоактивность  $\text{N}^6$ -замещенных аденинов.

Таблица 2. Характеристики состава и биоактивности синтезированных продуктов

Table 2. Composition and bioactivity of the synthesized products

Продукт	Выход, %	Элементный состав, %			Содержание суммы Chl при концентрации, %, продукта в растворе проращивания			
		C	H	N	0	0,1	0,01	0,001
Ade-Man	37	45,21	5,12	24,31	0,21±0,05	0,22±0,02	0,29±0,04	0,36±0,02
Ade-Rha	83	47,22	5,41	25,32	0,21±0,05	0,28±0,02	0,31±0,01	0,58±0,07

## ВЫВОДЫ

Выбраны оптимальные условия синтеза потенциально биоактивных продуктов конденсации аденина с D-маннозой и 6-дезоксид-маннозой (L-рамнозой). Показано, что моно-N<sup>6</sup>-гликозилированные аденины с удовлетворительными выходами выделяются из водных систем, тогда как в этанольных растворах образуются смеси N<sup>6</sup>,N<sup>9</sup>-продуктов, а также их комплексы с ионами меди, вводимыми в качестве катализатора. Анализ колебательных спектров N<sup>6</sup>-гликозиладенинов подтверждает строение углеводных фрагментов в виде пиранозных циклов, устойчивых к гидролитическому расщеплению в условиях вегетационных экспериментов. N-рамнозиладенин образуется с более чем вдвое большим выходом по причине более высокой устойчивости рамнозы в отношении побочных реакций. Биотестирование выделенных продуктов на семенах пшеницы (*Triticum Aesti-*

*vum* L.) показывает увеличение содержания хлорофиллов в растворах проращивания для обоих продуктов в сравнении с контролем. Уменьшение концентрации N-гликозиладенинов в растворах (с 0,1 до 0,001%) приводит к усилению накопления фотосинтетических пигментов, при этом для рамнозиладенина данный эффект выражен сильнее. Различие в степени активации накопления хлорофиллов может быть связано со структурными особенностями углеводных фрагментов гликозиладенинов, в частности, различной степени гидроксиглирования и большей гидрофобности остатка L-рамнозы за счет отсутствия C<sub>6</sub>-ОН-группы, что, согласно литературным данным, повышает биоактивность N<sup>6</sup>-замещенных аденинов. Направление дальнейших исследований планируется связать с установлением механизмов трансформации и активного действия синтезированных препаратов на стадии роста и развития растений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mhatre V., Joshi V. Synthesis of new substituted 6-ureidopurines and 6-ureido-9-(2,3,5-triacetyl ribofuranosyl)purines having cytokinin (plant growth promoting) activity // Indonesian Journal of Chemistry. 2002. Vol. 41B. Issue 12. P. 2667–2675. <https://doi.org/10.1002/chin.200313195>
2. Mornet R., Theiler J.B., Leonard N.J., Schmitz R.Y., Moore F.H., Skoog F. Active cytokinins. Photoaffinity labeling agents to detect binding // Plant Physiology. 1979. Vol. 64. Issue 4. P. 600–610. <https://doi.org/10.1104/pp.64.4.600>
3. Mathlouthi M., Seuvre A.-M., Koenig J.L. FTIR and laser-Raman spectra of adenine and adenosine // Carbohydrate Research. 1984. Vol. 131. Issue 1. P. 1–15. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(84\)85398-7](https://doi.org/10.1016/0008-6215(84)85398-7)
4. Maruyama T., Tanaka A., Oda M., Suzuki T., Oritani T. Synthesis and biological activity of new water-soluble cytokinins // Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. 1993. Vol. 57. Issue 5. P. 803–807. <https://doi.org/10.1271/bbb.57.803>
5. Hart D.S., Keightley A., Sappington D., Nguyen P.T.M., Chritton C., Seckinger G.R., et al. Stability of adenine-based cytokinins in aqueous solutions // In Vitro Cellular and Developmental Biology – Plant. 2016. Vol. 52. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11627-015-9734-5>
6. Nashalian O., Yaylayan V. Reactivity of nitrogen atoms in adenine and (Ade)<sub>2</sub>Cu complexes towards ribose and 2-furanmethanol: formation of adenosine and kinetin // Food Chemistry. 2017. Vol. 215. P. 463–469. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.012>
7. Nam I., Nam H.G., Zare R.N. Abiotic synthesis of purine and pyrimidine ribonucleosides in aqueous microdroplets // PNAS. 2018. Vol. 115. Issue 1. P. 36–40. <https://doi.org/10.1073/pnas.1718559115>
8. Knerr T., Osch S., Severin T. Reaction of guanosine, 2'-deoxyguanosine and guanosine-5'-monophosphate with glucose // Carbohydrate Research. 1994. Vol. 256. Issue 1. P. 177–183. [http://doi.org/10.1016/0008-6215\(94\)84236-1](http://doi.org/10.1016/0008-6215(94)84236-1)
9. Larralde R., Robertson M.P., Miller S.L. Rates of decomposition of ribose and other sugars: Implication of chemical evolution // PNAS. 1995. Vol. 92. Issue 18. P. 8158–8160. <https://doi.org/10.1073/pnas.92.18.8158>
10. Sharma S., Uttam R., Singh P., Uttam K. Detection of vibrational spectroscopic biomarkers of the effect of gold nanoparticles of wheat seedlings using attenuated total reflectance Fourier transformed infrared spectroscopy // Analytical Letters. 2018. Vol. 51. Issue 14. P. 2271–2294. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1423077>
11. Черепанов И.С. Синтез и изучение регулирующей активности N-карбоксифенил-L-рамнозиламинов // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. N 2. С. 5–8.
12. Montesinos V.J., Terrogn A., Fiol J.J., Moreno V., Caubet A. Synthesis and characterization of adenine histidine ternary complexes // Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry. 1993. Vol. 23. Issue 6. P. 937–947. <https://doi.org/10.1080/15533179308016873>
13. Fujita T., Sakaguchi T. Coordination and protonation sites of metal complexes containing adenine. Studies by infrared spectra // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 1977. Vol. 25. Issue 9. P. 2419–2422. <https://doi.org/10.1248/cpb.25.2419>
14. Masoud M., El-Merghani A., Abd El-Kaway M. Structure and physico-chemical properties of biologically active purine complexes // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-organic and Nano-metal Chemistry. 2009. Vol. 39. P. 535–553. <https://doi.org/10.1080/15533170903327844>
15. Hamada Y.Z., Greene J.T., Shields V., Pratcher M., Gardiner S., Waddell E., et al. Spectroscopic and potentiometric studies of the interaction of adenine with trivalent metal ions // Journal of Coordination Chemistry. 2010. Vol. 63. Issue 2. P. 284–295.

<https://doi.org/10.1080/00958970903377279>

16. Malek K., Podstawka E., Milecki J., Schroeder G., Proniewicz L. Structural features of the adenosines conjugate in means of vibrational spectroscopy and DFT // *Biophysical Chemistry*. 2009. Vol. 142. Issue 1-3. P. 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2009.02.007>

17. Zhabankov R.G., Sivchik V.V., Kolosova T.E. Vibrational spectra of monosaccharides which differ in the configuration of the CO(CH) groups // *Journal of Applied Spectroscopy*. 1980. Vol. 32. Issue 5. P. 472–477. <https://doi.org/10.1007/BF00612923>

18. Bailey L.E., Hernanz A., Navarro R., Theophanides T. Normal coordinate analysis and vibrational spectra of 9-β-D-arabinofuranosyladenine hydrochloride (Ara-A.HCl) // *European Biophysics Journal*. 1996. Vol. 24. Issue 3. P. 149–158. <https://doi.org/10.1007/BF00180272>

19. Suarez-Marina I., Abul-Haija Y., Turk-Macleod R., Gromski P.S., Cooper G.J.T., Olive A.O., et al. Integrated synthesis of nucleotide and nucleosides influenced by amino acids // *Communi-*

*cation Chemistry*. 2019. Vol. 2. Issue 28. 8 p. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0130-7>

20. Черепанов И.С. Образование вторичного продукта амадори в системе D-манноза – л-толуидин // Южно-сибирский научный вестник. 2019. Т. 26. N 2. С. 23–27. [https://doi.org/10.25699/SSSB.2019.2\(26\).32516](https://doi.org/10.25699/SSSB.2019.2(26).32516)

21. Abou Rayya M.S., Thanaa Sh.V., Naliba E.K. Photosynthetic pigments and fruit quality of Manzanillo olive as affected by 6-benzyladenine and studied the chemical constituents in leaves using Fourier transform infrared spectroscopy technique // *International Journal of ChemTech Research*. 2015. Vol. 8. Issue 6. P. 514–522.

22. Piotrowska A., Czerpak R., Adamowicz J., Biedrzycka A., Potocka A. Comparison of stimulatory effect of cytokinins adenine and urea derivatives on the level of some components in *Wolffia Arrhiza* (L.) Wimm (Lemnaceae) // *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*. 2005. Vol. 74. Issue 2. P. 111–118. <https://doi.org/10.5586/asbp.2005.015>

## REFERENCES

1. Mhatre V, Joshi V. Synthesis of new substituted 6-ureidopurines and 6-ureido-9-(2,3,5-triacetyl ribofuranosyl)purines having cytokinin (plant growth promoting) activity. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2002;41B(12):2667–2675. <https://doi.org/10.1002/chin.200313195>

2. Mornet R, Theiler JB, Leonard NJ, Schmitz RY, Moore FH, Skoog F. Active cytokinins. Photoaffinity labeling agents to detect binding. *Plant Physiology*. 1979;64(4):600–610. <https://doi.org/10.1104/pp.64.4.600>

3. Mathlouthi M, Seuvre A-M, Koenig JL. FTIR and laser-Raman spectra of adenine and adenosine. *Carbohydrate Research*. 1984;131(1):1–15. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(84\)85398-7](https://doi.org/10.1016/0008-6215(84)85398-7)

4. Maruyama T, Tanaka A, Oda M, Suzuki T, Oritani T. Synthesis and biological activity of new water-soluble cytokinins. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. 1993;57(5):803–807. <https://doi.org/10.1271/bbb.57.803>

5. Hart DS, Keightley A, Sappington D, Nguyen PTM, Chritton C, Seckinger GR, et al. Stability of adenine-based cytokinins in aqueous solutions. *In Vitro Cellular and Developmental Biology – Plant*. 2016;52:1–9. <https://doi.org/10.1007/s11627-015-9734-5>

6. Nashalian O, Yaylayan V. Reactivity of nitrogen atoms in adenine and (Ade)<sub>2</sub>Cu complexes towards ribose and 2-furanmethanol: formation of adenosine and kinetin. *Food Chemistry*. 2017;215:463–469. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.012>

7. Nam I, Nam HG, Zare RN. Abiotic synthesis of purine and pyrimidine ribonucleosides in aqueous microdroplets. *PNAS*. 2018;115(1):36–40. <https://doi.org/10.1073/pnas.1718559115>

8. Knerr T, Osch S, Severin T. Reaction of guanosine, 2'-deoxyguanosine and guanosine-5'-mono-

phosphate with glucose. *Carbohydrate Research*. 1994;256(1):177–183. [http://doi.org/10.1016/0008-6215\(94\)84236-1](http://doi.org/10.1016/0008-6215(94)84236-1)

9. Larralde R, Robertson MP, Miller SL. Rates of decomposition of ribose and other sugars: Implication of chemical evolution. *PNAS*. 1995;92(18):8158–8160. <https://doi.org/10.1073/pnas.92.18.8158>

10. Sharma S, Uttam R, Singh P, Uttam K. Detection of vibrational spectroscopic biomarkers of the effect of gold nanoparticles of wheat seedlings using attenuated total reflectance Fourier transformed infrared spectroscopy. *Analytical Letters*. 2018;51(14):2271–2294. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1423077>

11. Cherepanov IS. Synthesis and study of plant growth activity synthesis and study of plant growth activity of N-carboxyphenyl-L-rhamnosylamines. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2020;23(2):5–8. (In Russian)

12. Montesinos VJ, Terrogn A, Fiol JJ, Moreno V, Caubet A. Synthesis and characterization of adenine histidine ternary complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. 1993;23(6):937–947. <https://doi.org/10.1080/15533179308016873>

13. Fujita T, Sakaguchi T. Coordination and protonation sites of metal complexes containing adenine. Studies by infrared spectra. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 1977;25(9):2419–2422. <https://doi.org/10.1248/cpb.25.2419>

14. Masoud MS, El-Merghani A, Abd El-Kaway MY. Synthesis and physico-chemical properties of biologically active purine complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*. 2009;39(9):537–553. <https://doi.org/10.1002/anie.200900537>

org/10.1080/15533170903327844

15. Hamada YZ, Greene JT, Shields V, Pratcher M, Gardiner S, Waddell E, et al. Spectroscopic and potentiometric studies of the interaction of adenine with trivalent metal ions. *Journal of Coordination Chemistry*. 2010;63(2):284–295. <https://doi.org/10.1080/00958970903377279>

16. Malek K, Podstawka E, Milecki J, Schroeder G, Proniewicz L. Structural features of the adenosines conjugate in means of vibrational spectroscopy and DFT. *Biophysical Chemistry*. 2009;142(1-3):17–26. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2009.02.007>

17. Zhbakov RG, Sivchik VV, Kolosova TE. Vibrational spectra of monosaccharides which differ in the configuration of the CO(CH) groups. *Journal of Applied Spectroscopy*. 1980;32(5):472–477. <https://doi.org/10.1007/BF00612923>

18. Bailey LE, Hernanz A, Navarro R, Theophanides T. Normal coordinate analysis and vibrational spectra of 9-β-D-arabinofuranosyladenine hydrochloride (Ara-A.HCl). *European Biophysics Journal*. 1996;24(3):149–158. <https://doi.org/10.1007/BF00180272>

19. Suarez-Marina I, Abul-Haija Y, Turk-Macleod

R, Gromski PS, Cooper GJT, Olive AO, et al. Integrated synthesis of nucleotide and nucleosides influenced by amino acids. *Communication Chemistry*. 2019. 2:28. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0130-7>

20. Cherepanov IS. Formation of secondary Amadori product in D-mannose – p-toluidine system. *Yuzno-Sibirskii nauchnyi vestnik = South-Siberian scientific bulletin*. 2019;26(2):23–27. (In Russian) [https://doi.org/10.25699/SSSB.2019.2\(26\).32516](https://doi.org/10.25699/SSSB.2019.2(26).32516)

21. Abou Rayya MS, Thanana ShV, Naliba EK. Photosynthetic pigments and fruit quality of Manzanillo olive as affected by 6-benzyladenine and studied the chemical constituents in leaves using Fourier transform infrared spectroscopy technique. *International Journal of ChemTech Research*. 2015;8(6):514–522.

22. Piotrowska A, Czerpak R, Adamowicz J, Biedrzycka A, Potocka A. Comparison of stimulatory effect of cytokinins adenine and urea derivatives on the level of some components in *Wolffia Arrhiza* (L.) Wimm (Lemnaceae). *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*. 2005;74(2):111–118. <https://doi.org/10.5586/asbp.2005.015>

#### **СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

##### **Черепанов Игорь Сергеевич,**

к.х.н., доцент,  
Удмуртский государственный университет,  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1,  
Российская Федерация,  
✉ e-mail: cherchem@mail.ru

##### **Камашева Анна Александровна,**

студентка,  
Удмуртский государственный университет,  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1,  
Российская Федерация,  
e-mail: cherchem@mail.ru

##### **Кашапова Эльнара Ильдаровна,**

студентка,  
Удмуртский государственный университет,  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1,  
Российская Федерация,  
e-mail: cherchem@mail.ru

#### **Заявленный вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*

*Поступила в редакцию 14.03.2021.  
Одобрена после рецензирования 20.05.2021.  
Принята к публикации 31.05.2021.*

#### **INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

##### **Igor S. Cherepanov,**

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,  
Udmurt State University,  
1, Universitetskaya St., Izhevsk, 426034,  
Russian Federation,  
✉ e-mail: cherchem@mail.ru

##### **Anna A. Kamasheva,**

Student,  
Udmurt State University,  
1, Universitetskaya St., Izhevsk, 426034,  
Russian Federation,  
e-mail: cherchem@mail.ru

##### **El'nara I. Kashapova,**

Student,  
Udmurt State University,  
1, Universitetskaya St., Izhevsk, 426034,  
Russian Federation,  
e-mail: cherchem@mail.ru

#### **Contribution of the authors**

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

#### **Conflict interests**

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.*

*The article was submitted 14.03.2021.  
Approved after reviewing 20.05.2021.  
Accepted for publication 31.05.2021.*