



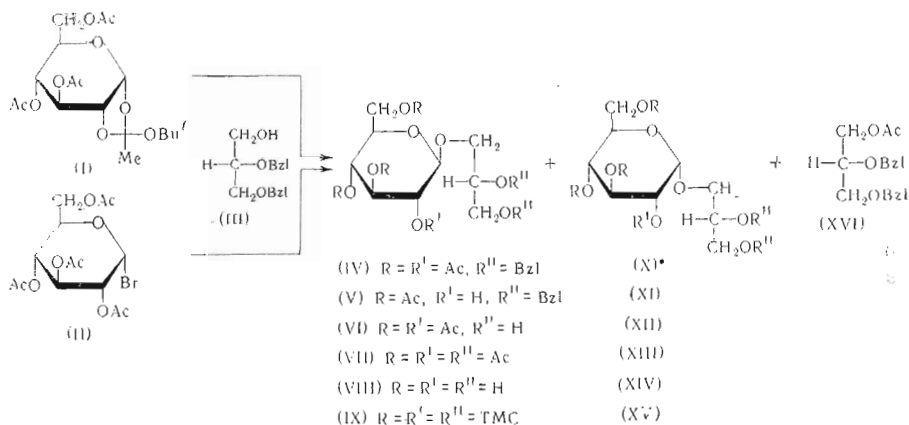
УДК 547.915 + 547.917

## ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕРЕОНАПРАВЛЕННОСТИ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ГЛЮКОЗИЛГЛИЦЕРИНОВ

Калугин А. П., Калугин В. Е., Швец В. И.,  
Евстигнеева Р. П.

Московский институт тонкой химической технологии  
и.м. М. В. Ломоносова

Исследование стереохимической направленности гликозилирования представляет интерес для понимания свойств углеводов, а также для получения аномеров гликозидов, которые используются, например, при изучении биологических мембран [1]. В данной работе сообщаются результаты изучения стереонаправленности ортоэфирного метода и реакции Кенигса — Кнорра при синтезе глюкозилглицеринов, структурных компонентов глюкозилдиглицеридов [1].



\* Радикалы соединений (X—XIV) аналогичны радикалам производных (IV—IX).

В качестве исходных веществ использовались *трет*-бутилортоацетат-*D*-глюкозы (I) [2], тетраацетилгалогеноза (II) [3] и 1,2-ди-*O*-бензил-*sn*-глицерин (III) [1]. В работе применены наиболее эффективные модификации ортоэфирного метода [2] и реакции Кенигса — Кнорра [3]. В последнем случае выделены хроматографией на силикагеле β-глюкозид (IV), выход 90%, т. пл. 100—101° (этилацетат — гексан, 1 : 1),  $[\alpha]_D^{20} = 13,7^\circ$  \*. Гидри-

\* Кривые ДОВ и  $[\alpha]_D^{20}$  всех соединений измерены в хлороформе, за исключением производных (VIII), (XIV), для которых с этой целью применялась вода; всегда с 0,1—0,9. Все вещества, для которых не приведены температуры плавления, представляют собой сиропы.

рование соединения (IV) в этилацетате в присутствии Pd-черни приводит к  $\beta$ -глюкозиду (VI), т. пл. 104—105° (этилацетат — гексан, 1 : 1),  $[\alpha]_D^{20}$  —12,9°.

Ортоэфирным методом получены и выделены хроматографией на силикагеле: 1,2-ди-*O*-бензил-3-*O*-ацетил-*sn*-глицерин (XVI) — выход 9%,  $[\alpha]_D^{20}$  —7,4°;  $\beta$ -глюкозид (IV) — выход 82% и 2-оксиглюкозиды (V), (XI) — выход 9%.  $\alpha$ -Глюкозид (X) в значительных количествах не удалось выделить ни в одной из реакций.

После доацетилирования смеси аномеров (V), (XI) и дебензилирования глюкозидов (IV), (X)  $\beta$ - и  $\alpha$ -аномеры (VI) и (XII) разделяют ТСХ на силикагеле (соответственно т. пл. 104—105°,  $[\alpha]_D^{20}$  —13,0° и  $[\alpha]_D^{20}$  +98,2°).

Для установления конфигурации аномерного центра соединений (IV), (X), (V), (XI) проведены следующие превращения.  $\beta$ - и  $\alpha$ -Глюкозиды (VI), (XII) при обработке уксусным ангидридом в пиридине превращали в гексаацетаты (VII) — т. пл. 142—143° (этанол),  $[\alpha]_D^{20}$  —8,2° и (XIII) — т. пл. 90—91° (этанол),  $[\alpha]_D^{20}$  +91,3°. Соединения (VI), (XII) омыляли метилаэтом натрия в метаоле в  $\beta$ - и  $\alpha$ -глюкозилглицерин (VIII) ( $[\alpha]_D^{20}$  —37,0°) и (XIV) ( $[\alpha]_D^{20}$  +97,1°), из которых получали триметилсилил (ТМС)-производные (IX), (XV). Во всех случаях, кроме описанных, выходы близки к количественным. Соединения (IV)—(VIII), (X) — (XIV), (XVI) имели удовлетворительные данные элементного анализа и были хроматографически индивидуальны.

Для установления структур глюкозидов (IV) — (XV) применен комплекс методов, включающий ИК- и ЯМР-спектроскопию и ДОВ. Так, кривые ДОВ  $\beta$ -аномеров (IV) — (VIII) имеют отрицательный характер, в то время как для  $\alpha$ -аномеров (XII) — (XIV) характерны большие положительные величины, что находится в соответствии с существующими представлениями о взаимосвязи оптического вращения и строения  $\alpha$ - и  $\beta$ -глюкозидов [1]. Конфигурация при аномерном центре глюкозидов (IV) — (XV) показана с помощью ЯМР-спектров гексаацетатов (VII), (XIII). Согласно общим закономерностям для гликозидов [1] в спектрах ЯМР  $\alpha$ -аномера (XIII) сигнал  $H_1$  имел  $\delta$  4,95 м. д. ( $J_{1,2}$  3,5 Гц, спин-спиновое взаимодействие аксиального и экваториального протонов), в спектре  $\beta$ -аномера —  $\delta$  4,56 м. д. ( $J_{1,2}$  6,9 Гц, спин-спиновое взаимодействие двух аксиальных протонов). Индивидуальность аномеров (IV) — (VIII), (XII) — (XIV) подтверждена с помощью ГЖХ ТМС-производных (IX), (XV).

По данным ГЖХ при ортоэфирном методе гликозилирования в основной фракции глюкозидов (IV), (X) присутствует *цис*-аномер (X) до 2%, а во фракции 2-оксиглюкозидов (V), (XI) соотношение *транс*- и *цис*-глюкозидов (V) и (XI) равно 1/3. Количество *цис*-аномера (X) по реакции Кенигса — Кнорра получается не больше, чем по ортоэфирному методу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Швец В. И. (1974) Успехи биологической химии, 15, 166—194.
2. Shvets V. I., Bashkatova A. I., Evstigneeva R. P. (1973) Chem. Phys. Lipids, 10, 267—285.
3. Wulff G., Röhle G. (1974) Angew. Chem., 13, 157—168.

Поступила в редакцию  
7.VII.1975

Технический редактор Е. С. Кузьминкина

Сдано в набор 20/VIII-1975 г. Т-16341 Подписано к печати 13/X-1975 г. Тираж 900 экз.  
Зак. 2744 Формат бумаги 70×108<sup>1/16</sup> Усл. печ. л. 12,6 Бум. л. 4,5 Уч.-изд. л. 13,0

2-я типография издательства «Наука». Москва, Шубинский пер., 10