



УДК 547.455.022:548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 3,5-ДИ-О-АЦЕТИЛ-1,2-О-[1-(ЭНДО-ЦИАНО)ЭТИЛИДЕН]-β-L-АРАБИНОФУРАНОЗЫ

Декаприлевич М. О., Чижов О. С.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва

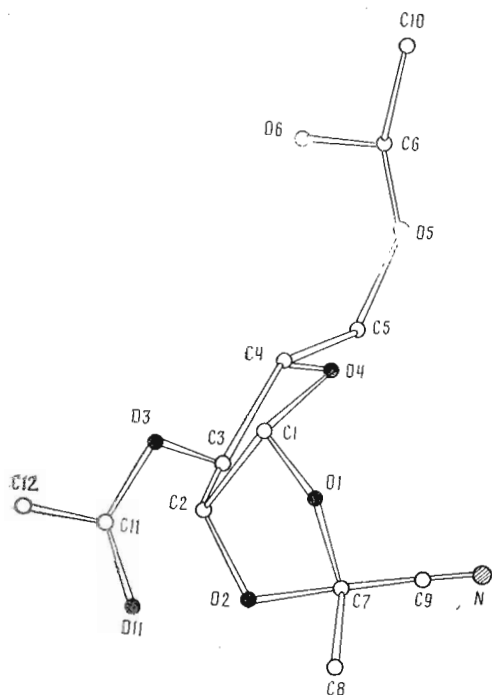
Проведено рентгеноструктурное исследование (дифрактометр, MoK_{α} -излучение, 1186 отражений, прямой метод, метод наименьших квадратов в анизотропном приближении с учетом локализованных разностным синтезом H до $R=0,08$). Кристаллы ромбические, a 7,646, b 9,716, c 18,275, $Z=4$, $d_{\text{выч}}=1,40$, пространственная группа $P2_12_1$. Глюкофуранозный цикл в молекуле имеет конформацию 4T_0 , конформация диоксоланового кольца — конверт E_7 . Длины связей и валентные углы в молекуле близки по значениям к аналогичным значениям в ацетилированных производных сахаров, 1,2-цис-сочлененных с диоксолановым кольцом. Исключение составляет последовательность длин связей ацетального фрагмента C4—O4—C1—O1 (1,440; 1,432; 1,400 Å), характерная для производных сахаров с экваториальной ориентацией электрострицательного заместителя при гликозидном центре.

1,2-О-(1-Цианоэтилиденные) производные (CNEd) нашли широкое применение в синтезе олиго- и полисахаридов как эффективные гликозилирующие реагенты [1]. Для расширения возможностей синтеза получен ряд CNEd-фураноз и изучены их свойства [2, 3]. Строение соединений

установлено по данным 1H - и ${}^{13}C$ -ЯМР, конфигурация при кетальном углероде полученных CNEd-фураноз (CN-эндо или CN-экзо) определена по аналогии с соответствующими CNEd-гексопиранозами, для которых строение и молекулярная структура были установлены методами ЯМР [4] и рентгеноструктурного анализа [5].

В настоящей работе было проведено рентгеноструктурное исследование 3,5-ди-О-ацетил-1,2-О-[1-(эндо-циано)этилиден]-β-L-арабинофуранозы (I) с целью установления молекулярной структуры и проверки правильности отнесения конфигурации при ацетальном атоме углерода (CN-эндо или CN-экзо).

Как следует из полученных данных (рисунок, табл. 1, 2), фуранозный цикл в молекуле соединения (I) принимает *twist*-конформацию — 4T_0 — отклонения атомов C4 и O4 от средней плоскости, проведенной через три атома (C1, C2 и C3), равны 0,32 и -0,24 Å соответственно. Конформация диоксоланового кольца — конверт E_7 , *эндо*-типа, отклонение атома C7 от средней плоскости, проведенной через атомы C1, O1, C2, O2, составляет -0,4 Å. CN-Группа находится по отношению к фуранозному



Конформация молекулы 3,5-ди-О-ацетил-1,2-О-[1-(эндо-циано)этилиден]-β-L-арабинофуранозы

формация диоксоланового кольца — конверт E_7 , *эндо*-типа, отклонение атома C7 от средней плоскости, проведенной через атомы C1, O1, C2, O2, составляет -0,4 Å. CN-Группа находится по отношению к фуранозному

Длины связей и валентные углы в молекуле (I) *

Связь	Длина, Å	Угол	φ, град	Связь	Длина, Å	Угол	φ, град
C1-C2	1,529	C1-C2-C3	106,6	C11-O11	1,192	C1-C2-O2	103,4
C2-C3	1,517	C2-C3-C4	103,1	C11-C12	1,525	C2-C3-O3	113,1
C3-C4	1,526	C3-C4-O4	103,9	C4-C5	1,501	C4-C3-O3	106,5
C4-O4	1,440	C4-O4-C1	107,9	C5-O5	1,449	C3-O3-C11	115,5
C1-O4	1,432	O4-C1-C2	104,2	C6-O5	1,323	O3-C11-C12	112,0
C1-O1	1,400	O4-C1-O1	110,0	C6-O6	1,199	C12-C11-O11	124,0
C7-O1	1,394	O1-C1-C2	105,9	C6-C10	1,528	O3-C11-O11	124,5
C7-O2	1,400	C1-O1-C7	107,0			C3-C4-C5	114,6
C2-O2	1,442	O1-C7-O2	107,3			O4-C4-C5	107,7
C7-C8	1,535	O1-C7-C9	109,5			C4-C5-O5	109,9
C7-C9	1,534	C8-C7-C9	109,0			C5-O5-C6	117,0
C9-N	1,120	C8-C7-O2	109,5			O5-C6-C10	114,4
C3-O3	1,446	C2-O2-C7	107,4			O5-C6-O6	124,3
C11-O3	1,340	O2-C2-C3	114,0			O6-C6-C10	124,3

* Погрешность в длинах связей $\leq 0,008$ Å, в валентных углах $\leq 0,4^\circ$.

Таблица 2

Торсионные углы (град) в молекуле (I)

Угол	φ, град	Угол	φ, град
C1-C2-C3-C4	-12,5	C2-O2-C7-C9	-90,2
C2-C3-C4-O4	30,9	C1-O1-C7-C8	-152,8
C3-C4-O4-C1	-39,4	C2-O2-C7-C8	149,2
C4-O4-C1-C2	30,9	O4-C1-O1-C7	-90,2
O4-C1-C2-C3	-10,0	C1-O4-C4-C5	-161,4
C1-C2-O2-C7	-13,0	C4-C5-O5-C6	-94,0
C2-O2-C7-O1	27,5	C5-O5-C6-C10	177,6
O1-C1-C7-O2	-31,0	C5-O5-C6-O6	-2,0
C2-C1-O1-C7	21,9	C4-C3-O3-C11	168,0
O1-C1-C2-O2	-5,0	C3-O3-C11-O11	3,2
C1-O1-C7-C9	87,1	C2-C3-O3-C11	-79

циклу в *эндо*-положении. Сложноэфирные группы близки к планарности (отклонение атомов от средней плоскости (C-O-C(O)-C) $\pm 0,02$ Å). Каждая карбонильная связь находится в *цис*-ориентации к C3-O3- и C5-O5-связям. Длины связей и валентные углы в сложноэфирных группах близки по значениям к наблюдаемым в ацетатах сахаров [6]. Длины связей в фуранозной части молекул хорошо согласуются с определенными для фуранозных структур [7-10]. Исключение составляет последовательность длин связей ацетального фрагмента C4-O4-C1-O1 - 1,440; 1,432; 1,400 Å. Аналогичная последовательность длин связей фрагмента C4-O4-C1-O1 наблюдается в 1,2-О-пропопилиден- α -D-глюкофуранозе (1,448; 1,423; 1,398 Å [11]) и в двух аналогах углеводородной части полиоксидов: 5-О-ацетил-3-О-бензоил-6-дезоксид-6-формилламино-1,2-О-пропопилиден-D-глицеро-L-гало- или -L-глицеро-D-алло-гептофурануронатах (1,423; 1,411; 1,383 Å [12]). Такая последовательность длин связей ацетального фрагмента (C5-O5>O5-C1>C1-O1) характерна для производных пирапоз с экваториальной конфигурацией электроотрицательного заместителя при гликозидном центре (C1) [13]. В ацетоксигруппах наблюдается заметное сокращение внутримолекулярных расстояний O6 (карбонил)...C5-2,67 и O11-C3...2,64 Å по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (3,25 Å). По-видимому, это характерно для строения всех ацетильных производных сахаров. Например, такие же близкие контакты имеются в метил-2,3,4-три-О-ацетил- β -D-ксилопиранозиде [14] и в 1,2,3,5-тетра-О-ацетил- β -D-рибофуранозе [8].

Авторы благодарны Л. В. Бакиновскому и С. А. Непогодьеву за предоставление монокристаллов для исследования.

Координаты атомов

Атом	x	y	z
C1	0,9173(6)	0,3509(5)	-0,0102(3)
C2	0,8342(6)	0,4528(5)	0,0433(3)
C3	0,8705(6)	0,3986(6)	0,1195(3)
C4	0,9354(7)	0,2524(5)	0,1054(3)
C5	1,0675(8)	0,2009(5)	0,1596(3)
C6	1,0389(6)	-0,0404(6)	0,1715(3)
C7	1,0655(6)	0,5499(5)	-0,0175(3)
C8	1,1060(8)	0,6684(6)	-0,0704(3)
C9	1,2258(6)	0,5239(5)	0,0310(3)
C10	1,1055(9)	-0,1791(6)	0,1435(4)
C11	0,6559(6)	0,5031(6)	0,1936(3)
C12	0,4967(8)	0,4793(9)	0,2422(4)
O1	1,0269(4)	0,4291(4)	-0,0553(2)
O2	0,9248(4)	0,5807(3)	0,0265(2)
O3	0,7146(4)	0,3858(4)	0,1638(2)
O4	1,0203(4)	0,2615(3)	0,0357(2)
O5	1,1227(5)	0,0631(4)	0,1401(2)
O6	0,9248(6)	-0,0272(4)	0,2159(2)
O11	0,7208(5)	0,6127(4)	0,1826(2)
N	1,3464(6)	0,5132(6)	0,0654(3)
H2	0,711	0,474	0,036
H3	0,968	0,467	0,150
H4	0,826	0,200	0,098
H5	1,011	0,200	0,214
H8	1,193	0,665	-0,114
H8a	1,124	0,770	-0,038
H10	1,170	-0,253	0,170
H10a	1,129	-0,189	0,082
H12	0,490	0,501	0,296

Экспериментальная часть

Монокристаллы соединения (I) выращены из гексана. Параметры элементарной ячейки и пространственная группа были предварительно определены фотометодом, а затем уточнены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Hilger-Watts (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\leq 30^\circ$); a 7,646, b 9,716, c 18,275 Å, $d_{\text{выч}} 1,4$, $Z=4$, пространственная группа $P2_12_12_1$. Число структурных $F_{\text{hkl}} \geq 3\sigma(F)$ с учетом поправок на поляризацию и фактор Лоренца было равным 1186.

Модель молекулы (I) была найдена прямым методом по программе «Рентген-75» [15]. В E -синтезе, полученном по лучшим вариантам знаков, были обнаружены все неводородные атомы. Уточнение структуры вначале проводилось F -синтезами, а затем — методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении. Атомы H локализованы, и их координаты уточнены разностными синтетами. Окончательное значение $R=0,08$. Координаты атомов приведены в табл. 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 7. С. 1543—1572.
2. Baskinowsky L. V., Nepogod'ev S. A., Shashkov A. S., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1985. V. 138. P. 41—54.
3. Nepogod'ev S. A., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Биоорг. химия. 1986. Т. 12. № 8. С. 1139—1143.
4. Беганели В. И., Овчинников М. В., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 12. С. 2751—2758.
5. Воронцова Л. Г., Декапрелевич М. О., Чижов О. С., Бакиновский Л. В., Беганели В. И., Овчинников М. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 10. С. 2312—2319.
6. Jeffrey G. A., Sundaralingam M. // Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem. 1981. V. 38. P. 183—223.
7. James V. J., Stevens J. D. // Cryst. Struct. Commun. 1973. № 2. P. 609—612.
8. Poppeleton B. J. // Acta crystallogr. 1976. V. B32. № 10. P. 2702—2703.
9. Groth P., Hammer H. // Acta chem. scand. 1968. V. 22. № 12. P. 2059—2062.
10. Czugler M., Kalman A., Kovacs J., Pinter J. // Acta crystallogr. 1981. V. B37. № 1. P. 172—177.
11. Takagi S., Jeffrey G. A. // Acta crystallogr. 1979. V. B35. № 6. P. 1522—1525.

12. *Boeyens J. C. A., Brink A. J., Hall R. H., Jordan A., Pretorius J. A.* // Acta crystallogr. 1977. V. B33. № 10. P. 3053–3066.
13. *Керби Э.* Аномерный эффект кислородсодержащих соединений. Пер. с англ. под ред. Н. С. Зефинова. М.: Мир, 1985.
14. *Воронцова Л. Г., Декаприлевич М. О., Чижов О. С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 824–826.
15. *Андрянов В. Н., Сафина З. Ш., Тарнопольский Б. П.* Рентген-75. Черногловка, 1975.

Поступила в редакцию
24.VIII.1987

После доработки
20.X.1987

**MOLECULAR STRUCTURE OF 3,5-DI-O-ACETYL-1,2-O-
[1-(ENDOCYANO)ETHYLIDENE]- β -L-ARABINOFURANOSE**

ДЕКАПРИЛЕВИЧ М. О., ЧИЖОВ О. С.

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR, Moscow*

An X-ray study of the title compound has been carried out (diffractometer, $\lambda\text{CuK}\alpha$, 1186 reflections, direct method, least squares method in the anisotropic approximation to $R=0,08$ with hydrogens localized by the difference synthesis). Crystals are rhombic ($P2_12_12_1$), a 7.646, b 9.716, c 18.275, $Z=4$, $d_x=1.40$. The conformation of the glucofuranose ring is 4T_0 , the conformation of the dioxolane ring is E_7 envelope. Bond lengths and bond angles in the molecule are close to the corresponding values in acetylated derivatives of sugars containing a 1,2-*cis*-fused dioxolane ring. The anomeric bond length C1–O1 is 1.40 Å.