



УДК 547.458.057

ОБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛОЛИГОСАХАРИДОВ
ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 3-О-
И 6-О-ТРИТИЛ-1,2-О-(1-ЦИАНО)ЭТИЛИДЕН- α -D-
ГАЛАКТОФУРАНОЗЫ

Бакиновский Л. В., Непогодьев С. А., Кочетков Н. К.

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

Поликонденсация тритиловых эфиров 1,2-О-(1-циано)этилиденовых производных моно- и олигосахаридов является общим методом синтеза регулярных гомо- и гетерополисахаридов [1].

Обычно анализу подвергают наиболее высокомолекулярную фракцию реакционной смеси, а низкомолекулярные продукты реакции не исследуют. Строение полимерных продуктов, в частности степень полимеризации, как правило, определяют по соотношению концевого и срединных моносахаридных остатков или с помощью ГПХ*. Продолжая исследования по синтезу регулярных гликофурананов [2, 3], мы провели поликонденсацию тритиловых эфиров 1,2-О-(1-циано)этилиденовых производных α -D-галактофуранозы (I) и (II). В обоих случаях наряду с регулярными линейными полисахаридами** были получен ряд продуктов, резко отличавшихся от полисахаридов по хроматографической подвижности на силикагеле, которые оказались циклическими олигосахаридами.

Из смеси продуктов поликонденсации мономера (I) колоночной хроматографией на силикагеле была выделена фракция, состоящая из нескольких веществ с близкими значениями R_f (выход 36%). Индивидуальные производные (III) и (IV) удалось получить с помощью ВЭЖХ этой фракции на колонке Ультрасфер С-8 (метанол — вода, 3:1 \rightarrow метанол); производные (III): R_f 0,45***, $[\alpha]_D^{25} - 62,3^\circ$ (с 1,5)****; и (IV): R_f 0,39, $[\alpha]_D^{25} - 65,5^\circ$ (с 1,4); для соответствующего полисахарида в этой системе R_f 0.

Подобным образом колоночная хроматография смеси продуктов поликонденсации мономера (II) привела к соединениям (V)–(VII). (V): выход 6%, R_f 0,71, $[\alpha]_D^{28} - 129^\circ$ (с 1,2); (VI): выход 5%, R_f 0,59, $[\alpha]_D^{27} - 79,5^\circ$ (с 2,0); (VII): выход 10%, R_f 0,53, $[\alpha]_D^{27} - 40,8^\circ$ (с 2,7); для соответствующего полисахарида в этой же системе R_f 0–0,2.

Спектры ^{13}C -ЯМР производных (III)–(VII) (табл. 1) характеризуются наличием шести сигналов, которые можно приписать углеродным атомам повторяющегося галактофуранозного звена, и отсутствием сигналов концевых остатков. На основании этого можно предположить, что синтезированные олигосахариды обладают циклической структурой. Различие химических сдвигов аналогичных сигналов в спектрах производных (III) и (IV), а также отличие от спектра линейного полисахарида, очевидно, обусловлены различными размерами макроцикла. То же относится и к спектрам олигосахаридов (V)–(VII).

* Гельпроникающая хроматография.

** Синтез мономеров (I) и (II) и их превращение в (1 \rightarrow 3)- и (1 \rightarrow 6)- β -D-галактофурананы будут описаны в отдельном сообщении.

*** Хроматография на пластинках Kieselgel 60 в системе растворителей гептаэтилацетат, 3:2.

**** Оптическое превращение здесь и далее измерено в хлороформе.

Химические сдвиги (δ , м. д.) в спектрах ^{13}C -ЯМР производных (III)–(VII)

Соединение	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CH_2CO
III	107,61	83,42 *	81,66 *	85,30 *	70,54	64,26	20,28
IV	106,52	81,36 *	80,99 *	83,64 *	70,22	64,13	20,43
V	104,95	75,61 *	76,09 *	82,37	67,75	63,89	20,80
VI	106,51	80,92 *	77,10	81,53 *	71,64	66,75	20,58
VII	106,47	80,92 *	77,39	81,60 *	70,76	66,42	20,21

Прочие сигналы: 169,3–169,6 (CH_2CO), 165,4–166,2 (PhCO), 127,8–133,8 (ароматика).

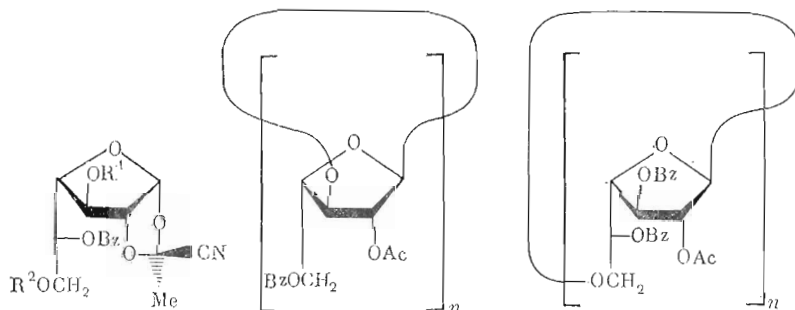
* Отнесение сигналов может быть взаимно обратным.

Таблица 2

Химические сдвиги (δ , м. д.) и КССВ (J , Гц) в спектрах ^1H -ЯМР производных (III)–(VII)

Со-единение	H-1 ($J_{1,2}$)	H-2 ($J_{2,3}$)	H-3 ($J_{3,4}$)	H-4 ($J_{4,5}$)	H-5 ($J_{5,6a}$)	H-6a ($J_{6a, 6b}$)	H-6b ($J_{5,6b}$)	OAc
III	5,12с *	5,27с *	4,17д	4,61т	5,98м	4,66м	4,90м	1,67с
	(0)	(0)	(3,0)	(3,0)	—	—	—	
IV	5,20с *	5,30с *	4,16д	4,59дд	5,94м	4,73д	4,73д	1,72с
	(0)	(0)	(1,7)	(3,0)	(6,0)	(0)	(6,0)	
V	5,15ус	5,47дд	5,43дд	4,71дд	5,48м	4,15дд	4,06дд	2,10с
	(1,3)	(4,5)	(8,8)	(1,7)	(5,5)	(8,8)	(11,0)	
VI	5,26ус	5,31дд	5,35дд	4,83дд	5,66ддд	4,25дд	3,99дд	1,90с
	(1,2)	(2,4)	(5,7)	(2,8)	(7,2)	(10,0)	(4,5)	
VII	5,22ус	5,14дд	5,27дд	4,62дд	5,83м	4,12дд	3,94дд	1,90с
	(0,9)	(2,0)	(5,2)	(1,5)	(6,0)	(9,0)	(1,0)	

* Отнесение сигналов может быть взаимно обратным.



I $R^1 = \text{Tr}$, $R^2 = \text{Bz}$

III $n = 4$

V $n = 2$

II $R^1 = \text{Bz}$, $R^2 = \text{Tr}$

IV $n = 5$

VI $n = 3$

VII $n = 4$

Структура повторяющегося звена в соединениях (III)–(VII) следует из их спектров ^1H -ЯМР (табл. 2). Вид сигнала H-1 (синглет или уширенный синглет) свидетельствует об 1,2-транс-конфигурации гликозидных связей, а относительно высокопольное положение сигнала H-3 в спектрах (III) и (IV) и H-6 в спектрах (V)–(VII) указывает соответственно на (1→3)- и (1→6)-тип связи между остатками галактофуранозы.

Деацелирование неразделенной смеси производных (III) и (IV) действием 0,1 M MeONa в смеси хлороформ — метанол, а затем NaOH в воде приводит к олигосахаридным продуктам, которые на колонке с Фрактогелем TSK HW-40 элюируются в объеме, характерном для выхода ди- — гексасахаридов. Анализ полученной таким образом смеси методом мети-

лирования дает только 1,3,4-три-О-ацетил-2,5,6-три-О-метилгалактит, идентифицированный по масс-спектру, что говорит о наличии (1→3)-связанных остатков галактофуранозы. Отсутствие в исследуемом продукте концевых остатков и его относительно небольшая молекулярная масса подтверждают циклическое строение полученных олигосахаридов.

С целью точного определения размеров макроциклов в соединениях (III)–(VII) были получены их масс-спектры методом бомбардировки быстрыми атомами. Из них следовало, что олигомер (III) содержит четыре повторяющихся звена (m/z 1650, $M+2$), (IV) – пять (m/z 2063, $M+3$), (V) – два (m/z 824, M), (VI) – три (m/z 1238, $M+2$) и (VII) – четыре (m/z 1649, $M+1$).

Образование циклических олигосахаридов из мономеров (I) и (II) впервые выявлено для реакций поликонденсации тритилированных 1,2-О-(1-циано)этилиденных производных сахаров. Ранее циклоолигосахариды были обнаружены наряду с линейными полисахаридами при конденсации моногидроксильных ацилгликозилгалогенидов в условиях реакции Гельфериха [4, 5]. Очевидно, что макроциклизация олигосахаридной цепи в процессе поликонденсации является побочным процессом, способным снижать выход целевого высокомолекулярного полисахарида.

Авторы выражают благодарность Б. В. Розынову (ИБХ им. М. М. Шемякина АН СССР) за съемку масс-спектров производных (V)–(VII).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kochetkov N. K. // *Tetrahedron*. 1987. V. 43. № 11. P. 2389–2436.
2. Непогод'ев С. А., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // *Биоорганическая химия*. 1986. Т. 12. № 6. С. 803–811.
3. Непогод'ев С. А., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // *Биоорганическая химия*. 1986. Т. 12. № 7. С. 940–946.
4. Cagnaire D., Vignon M. // *Carbohydr. Res.* 1976. V. 51. P. 140–144.
5. Excoffier G., Paillet M., Vignon M. // *Carbohydr. Res.* 1985. V. 135. P. C10–C11.

Поступило в редакцию
14.III.1988

FORMATION OF CYCLOOLIGOSACCHARIDES UPON POLYCONDENSATION OF 3- AND 6-O-TRITYLATED DERIVATIVES OF 1,2-O-(1-CYANO)ETHYLIDENE- α -D-GALACTOFURANOSE

BAKINOWSKY L. V., NEPOGOD'EV S. A., KOCHETKOV N. K.

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

Cyclooligosaccharides were found among the products of polycondensation of the title compounds.

Технический редактор А. В. Рудницкая

Сдано в набор 20.05.88 Подписано к печати 15.07.88 Т-12762 Формат бумаги 70×108¹/₁₆
Высокая печать Усл. печ. л. 12,6 Усл. кр.-отт. 11,8 тыс. Уч.-изд. л. 14,7 Бум. л. 4,5
Тираж 919 экз. Зак. 1628

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»,
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6