



УДК 547.455.623-312'261 : 543.422.23

**ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
НА ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ^{13}C В ЛЕВОГЛЮКОЗАНЕ
И ЕГО МЕТИЛОВЫХ ЭФИРАХ****Гуллыев Н., Шмырина А. Я., Свиридов А. Ф.,
Шапков А. С., Чижов О. С.***Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва;**Туркменский государственный университет им. А. М. Горького, Ашхабад*

Изучено влияние пространственных взаимодействий на химические сдвиги ^{13}C в левоглюкозанах и его метиловых эфирах. Оценены изменения в химических сдвигах кольцевых атомов углерода левоглюкозана при метилировании и дано объяснение изменениям химических сдвигов на β -атомах углерода с точки зрения ациклического γ -*гош*-взаимодействия.

Изучению влияния пространственных взаимодействий на химические сдвиги ^{13}C в циклических системах, в том числе в углеводах, уделяется большое внимание в связи с проблемой расшифровки спектров ^{13}C -ЯМР и установления структуры сложных органических соединений [1, 2]. Особенный интерес для спектроскопии ^{13}C -ЯМР углеводов представляют циклические и ациклические γ -*гош*-взаимодействия [2]. Если первые позволяют сделать выводы о конфигурации центров в циклической молекуле, то вторые дают важную информацию для оценки конформационной устойчивости ротамеров относительно связей С—О и, в частности, вокруг гликозидных связей. Модельными соединениями для изучения ациклических γ -*гош*-взаимодействий в углеводах обычно служат метиловые эфиры моносахаридов. Именно на этих соединениях установлены следующие закономерности в изменениях химических сдвигов ^{13}C углеводов при их этерификации [3—5].

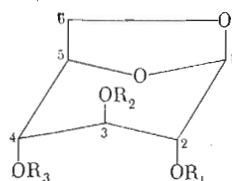
α -Эффект при метилировании ОН-группы в углеводах выражается в смещении сигнала α -углеродного атома на 7—11 м. д. в слабое поле.

β -Эффект, или смещение сигнала β -углеродного атома по отношению к месту метилирования, зависит от ориентации заместителя как при α -, так и при β -углеродных атомах. Этот эффект изучен для случая, когда α -углеродный атом несет экваториальный заместитель, и выражается в смещении сигнала β -углеродного атома с экваториальным заместителем на 1—2 м. д. и с аксиальным заместителем на 4—5 м. д. в сильное поле. О β -эффектах для случая, когда метилирование происходит по аксиальной ОН-группе, а β -углеродный атом несет также аксиальный заместитель, до сих пор не было никаких данных.

γ -Эффект метилирования также изучен лишь для случая этерификации по экваториальной ОН-группе и выражается в изменениях химических сдвигов для γ -углеродного атома на величину < 1 м. д.

Левоглюкозан и его метилированные производные представляют собой прекрасную модель для изучения влияния метилирования по аксиальной ОН-группе на химические сдвиги α -, β - и γ -углеродных атомов, особенно если учесть органическую конформационную подвижность пиранозного цикла в этих молекулах.

В связи с этим мы предприняли изучение закономерностей в изменениях химических сдвигов ^{13}C -ЯМР в левоглюкозанах и его моно-, ди- и три-метиловых эфирах (I) — (VIII). Синтез указанных соединений проводился по описанным методам [7—10].



	R ₁	R ₂	R ₃		R ₁	R ₂	R ₃
(I)	H	H	H	(V)	CH ₃	H	CH ₃
(II)	CH ₃	H	H	(VI)	CH ₃	CH ₃	H
(III)	H	CH ₃	H	(VII)	H	CH ₃	CH ₃
(IV)	H	H	CH ₃	(VIII)	CH ₃	CH ₃	CH ₃

В табл. 1 приведены химические сдвиги соединений (I) — (VIII) (химические сдвиги атомов углерода с заместителем CH_3O подчеркнуты). Сопоставление химических сдвигов дает возможность определить величины α -, β - и γ -эффектов при метилировании по аксиальной ОН-группе. Эти данные сведены в табл. 2. Здесь римскими цифрами обозначены соединения, цифрами над стрелкой — место метилирования, цифрами в скобках — номер атома углерода, на котором наблюдается изменение химического сдвига (β - или γ -эффект). Положительный знак означает сдвиг в сильное поле, отрицательный — в слабое.

Как видно из табл. 2, α -эффекты от метилирования в левоглюкозанах лежат в интервале 7,4—11,0 м. д., который совпадает с интервалом при метилировании по экваториальной ОН-группе [3—6]. Нам не удалось обнаружить какую-либо закономерность в изменениях химических сдвигов на α -углеродных атомах внутри этого интервала.

β -Эффекты меняются в интервале от $-0,7$ до $+3,3$ м. д. Здесь, однако, можно отметить следующие особенности в изменении величин β -эффектов для данного ряда соединений:

1) при переходе от левоглюкозана к его моно- и затем к дизамещенным производным β -эффекты при метилировании по ОН-группе при С2 (1,0—1,6 м. д. в сильное поле) систематически меньше, чем при метилировании по ОН-группам при С3 и С4 (1,6—3,3 м. д.). Исключение составляет β -эффект при переходе (III) $\xrightarrow{2}$ (VI), равный в этом случае $+2,9$ м. д. для С3;

2) β -эффекты, наблюдаемые при переходе от дизамещенных производных к перметилированному левоглюкозану, малы (от $-0,7$ до $+0,9$ м. д.). Исключение составляют эффекты на С5 и С1 при переходах (VI) $\xrightarrow{4}$ (VIII) и (VII) $\xrightarrow{2}$ (VIII) ($+3,3$ и $+1,9$ м. д. соответственно).

γ -Эффекты во всех случаях, кроме замещения по ОН-группе при С4, меньше 1 м. д. по абсолютной величине. При метилировании по ОН-группе при С4 γ -эффекты на С2 изменяются в интервале от $-1,0$ до $+1,8$ м. д.

Анализ результатов показывает, что все замеченные особенности в изменениях химических сдвигов β - и γ -атомов углерода в левоглюкозанах и его метиловых эфирах, в том числе и исключения из найденных закономерностей, легко интерпретируются, если их рассматривать как результат

Таблица 1

Химические сдвиги ^{13}C -ЯМР в левоглюкозанае и его метиловых эфирах (м. д. от TMS)

№ п. п.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	CH ₃ -группа при атомах C		
							2	3	4
(I)	101,7	71,1	72,8	70,5	76,5	65,4			
(II)	100,4	79,5	71,2	70,1	76,9	65,5	58,1		
(III)	101,7	68,6	82,5	67,7	76,6	65,5		58,1	
(IV)	102,2	70,3	70,5	80,1	73,8	65,5			57,4
(V)	100,6	77,7	69,5	79,3	74,1	66,2	58,1		57,5
(VI)	101,1	77,4	79,6	68,5	76,6	64,9	58,0*	57,8*	
(VII)	101,9	67,4	79,3	77,6	73,3	65,0		58,1	57,1
(VIII)	100,0	78,4	79,1	78,4	73,3	65,3	58,0	57,9	57,1

* Отнесение может быть обратным.

Таблица 2

Изменение химических сдвигов кольцевых атомов углерода в левоглюкозанае и его производных *

Эффекты	(I) $\xrightarrow{2}$ (II)	(I) $\xrightarrow{3}$ (III)	(I) $\xrightarrow{4}$ (IV)	(II) $\xrightarrow{4}$ (V)	(II) $\xrightarrow{3}$ (VI)	(III) $\xrightarrow{2}$ (VI)
α	-8,4	-9,7	-9,7	-9,2	-8,4	-8,8
β	1,3 (1) 1,6 (3)	2,5 (2) 2,8 (4)	2,3 (3) 2,7 (5)	1,7 (3) 2,8 (5)	2,1 (2) 1,6 (4)	0,6 (1) 2,9 (3)
γ	0,4 (4)	0,0 (1) -0,1 (5)	0,8 (2) -0,1 (6)	1,8 (2) -0,7 (6)	-0,7 (1) 0,3 (5)	-0,8 (4)

Таблица 2 (продолжение)

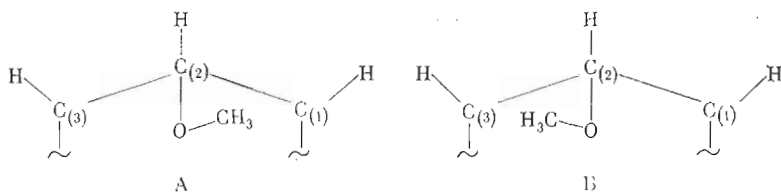
Эффекты	(III) $\xrightarrow{4}$ (VII)	(IV) $\xrightarrow{2}$ (V)	(IV) $\xrightarrow{3}$ (VII)	(V) $\xrightarrow{3}$ (VIII)	(VI) $\xrightarrow{4}$ (VIII)	(VII) $\xrightarrow{2}$ (VIII)
α	-9,9	-7,4	-8,8	-9,6	-9,9	-11,0
β	3,2 (3) 3,3 (5)	1,6 (1) 1,0 (3)	2,9 (2) 2,5 (4)	-0,7 (2) 0,9 (4)	0,5 (3) 3,3 (5)	1,9 (1) 0,2 (3)
γ	1,2 (2) 0,5 (6)	0,8 (4)	0,3 (1) 0,5 (5)	0,6 (1) 0,8 (5)	-1,0 (2) -0,4 (6)	-0,8 (4)

* Пояснения к таблице даны в тексте.

ациклических чисто пространственных взаимодействий. Так, все β -эффекты, очевидно, являются следствием ациклического γ -гош-взаимодействия, возникающего при сближении протонов метильных групп в наиболее населенных конформациях и протонов при атомах углерода в цикле, что приводит к поляризации связей и возрастанию эффективного заряда на соответствующем атоме углерода [11, 12]. Величина β -эффекта зависит как от минимально возможного расстояния между указанными протонами, так и от относительной населенности ротамеров вокруг связей C—O.

Из рассмотрения молекулярных моделей и анализа рентгеноструктурных данных [13] видно, что при образовании 1 \rightarrow 6-ангидросвязи в лево-

глюкозана происходит искажение (уплощение) пиранозного цикла, в результате чего минимальное расстояние между 1-Н и CH_3O -группой при С2 возрастает по сравнению с неискаженным циклом. Это объясняет малый β -эффект на С1 при метилировании по ОН-группе при С2 — переход (I) $\xrightarrow{2}$ (II). Из двух ротамеров А и Б вокруг связи С2—О



более устойчив А, так как в Б CH_3O -группа находится в пространственном взаимодействии с ОН-группой при С4. Поэтому β -эффект при замещении по ОН-группе при С2 мал и для С3. С увеличением взаимодействия между аксиальными заместителями при С2 и С4 (например, при замещении ОН-группы при С4 на CH_3O -группу) населенность ротамера Б должна еще более убывать, а А — возрастать. Это находит отражение в уменьшении β -эффекта на С3 и увеличении на С1 при переходах (IV) $\xrightarrow{2}$ (V) и (VII) $\xrightarrow{2}$ (VIII) по сравнению с (I) $\xrightarrow{2}$ (II).

Метилирование по ОН-группе при С3 в результате увеличения пространственного взаимодействия аксиального заместителя при С3 с ангидроциклом [14] должно привести к дальнейшему уплощению пиранозного цикла и, как следствие, к уменьшению минимального расстояния между протонами CH_3O -группы при С2 и протоном при С3 и к увеличению расстояния между аксиальными заместителями при С2 и С4. Эти два обстоятельства объясняют аномально большой эффект на С3 и малый — на С1 при переходе (III) $\xrightarrow{2}$ (VI). Аналогично объясняется большой β -эффект на С3, наблюдаемый при переходе (III) $\xrightarrow{4}$ (VII).

Малые β -эффекты при переходе от диметилловых эфиров левоглюкозана к перметилированному наблюдаются только для атомов углерода, несущих О-метильную группу. Это обстоятельство логично связать с взаимодействием протонов соседних CH_3O -групп в уплощенном цикле, что приводит к дополнительной поляризации связей, уменьшающей β -эффекты.

На С5 [переход (VI) $\xrightarrow{4}$ (VIII)] и С1 [переход (VII) $\xrightarrow{4}$ (VIII)] β -эффекты имеют нормальные величины.

Таким образом, в результате проведенных исследований расшифрованы спектры ^{13}C -ЯМР левоглюкозана и всех его моно-, ди- и перметилпроизводных. Оценены изменения в химических сдвигах кольцевых атомов углерода при метилировании и дано объяснение изменениям химических сдвигов на β -углеродных атомах с точки зрения адиклического γ -*gauche*-взаимодействия.

Экспериментальная часть

Спектры ^{13}C -ЯМР соединений (I) — (VIII) измерены на приборе Bruker-Physik WP-60 с рабочей частотой по углероду 15,08 МГц при тотальном подавлении спин-спинового взаимодействия углерода с протонами или в условиях селективного двойного резонанса, когда отнесение линий в спектре ^1H не вызывало сомнений [15]. Соединения (I) и (III) исследовались в виде растворов в D_2O ; внутренний эталон — CH_3OH . Химический сдвиг CH_3OH определен относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта и все химические сдвиги (I) и (III) пересчитаны по отношению к ТМС в шкале δ . Спектры остальных соединений измерены в CDCl_3 с внутренним

эталоном ТМС. Во всех случаях использовалась стабилизация условий резонанса по дейтерию. Для отнесения линий в спектрах применялась методика съемки спектров с добавками парамагнитных сдвигающих реагентов (ПСР) (EuCl_3 для (I) и $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ для (VI), (VII) и (VIII)). Место комплексообразования и предполагаемый порядок изменения химических сдвигов углеродных атомов при добавке ПСР определены при предварительном изучении спектров ПМР указанных соединений с добавками ПСР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson N. K., Stothers J. B. (1974) *Topics in Stereochem.*, 8, 1—158.
2. Шашков А. С., Чижов О. С. (1976) *Биоорган. химия*, 2, 437—497.
3. Dorman D. E., Roberts J. D. (1970) *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1355—1361.
4. Dorman D. E., Roberts J. D. (1971) *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 4463—4472.
5. Voelter W., Breitmaier E., Rathbone E. B., Stephen A. M. (1973) *Tetrahedron*, 29, 3845—3848.
6. Koch E. F., Roades J. A., Hagaman E. W., Wenkert E. (1974) *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 3300—3305.
7. Jeanloz R. W., Rapin A. M. C., Nakomori S. J. (1961) *J. Org. Chem.*, 26, 3939—3946.
8. Irvine J. C., Oldman J. W. H. (1921) *J. Chem. Soc.*, 1744—1759.
9. Bochkov A. F., Voznyi Y. V. (1974) *Carbohydr. Res.*, 32, 1—8.
10. Stib P. A. (1968) *Carbohydr. Res.*, 8, 101—109.
11. Grant D. M., Cheney B. V. (1967) *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 5315—5318.
12. Cheney B. V., Grant D. M. (1967) *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 5319—5327.
13. Park J. J., Kim H. S., Jeffrey G. A. (1971) *Acta cryst.*, B27, 220—227.
14. Стоддарт Дт. (1975) *Стереохимия углеводов*, с. 281—285, «Мир», М.
15. Heyns K., Weyer J. (1968) *L. Ann.*, 718, 224—237.

Поступила в редакцию
6.VII.1976

INFLUENCE OF STERIC INTERACTIONS ON ^{13}C CHEMICAL SHIFTS IN 1,6-ANHYDRO- β -D-GLUCOPYRANOSE AND ITS METHYL ETHERS

GULLYEV N., SHMYRINA A. Ya., SVIRIDOV A. F.,
SHASHKOV A. S., CHIZHOV O. S.

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences
of the USSR, Moscow; A. M. Gor'ky Turkmen State University, Ashkhabad*

The influence of steric interactions on the ^{13}C chemical shifts in 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose and its methyl ethers has been examined. The variations in chemical shifts of the ring carbon atoms of 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose induced by O-methylation have been estimated, whereas those for β -carbons have been interpreted in terms of « γ -gauche» interactions.