



# SYNTEZA I BADANIA SPEKTROSKOPOWE 2,3-*O*-IZOPROPYLIDENO- $\beta$ -D-RYBOFURANOZYDU METYLU I JEGO 5-*O*-ACETYLOWEJ POCHODNEJ

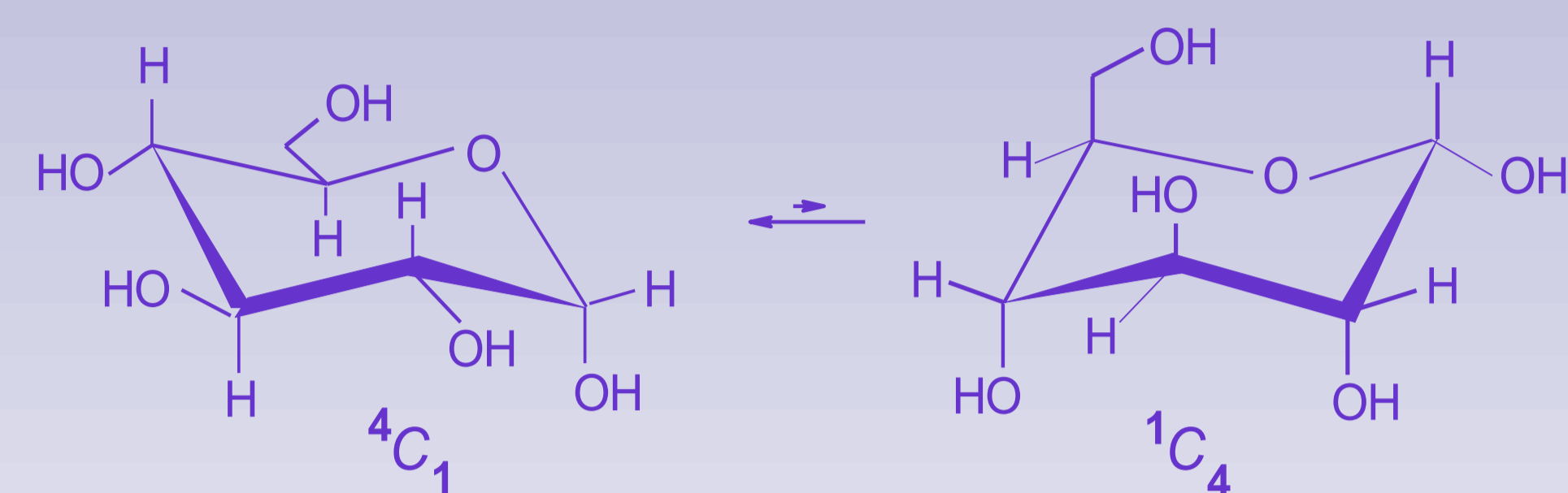


Michał Kuling,\* Dominik Walczak, Beata Liberek

Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Sobieskiego 18, 80-952, Gdańsk

\*e-mail: mikus148@wp.pl

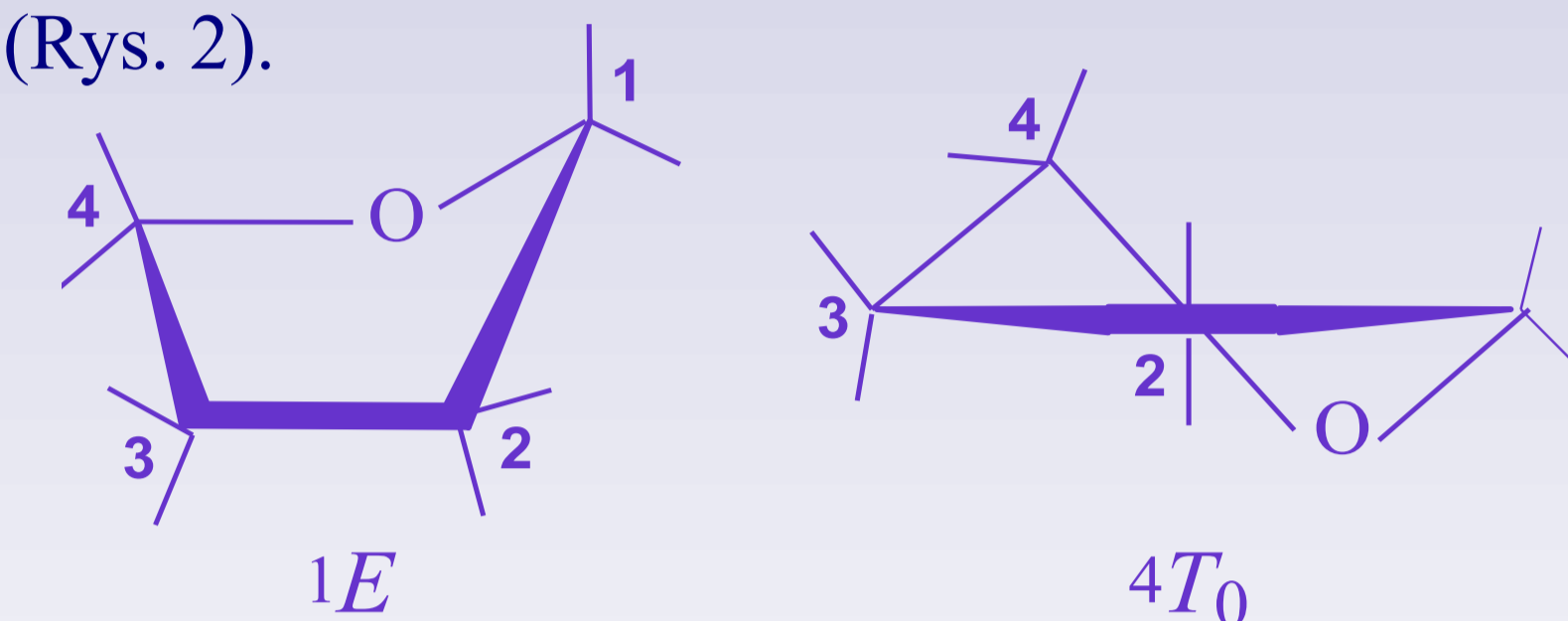
Konformacja, czyli sposób ułożenia atomów lub grup atomów w przestrzeni zmieniający się wskutek obrotu wokół pojedynczego wiązania  $\sigma$ , dostarcza ważnych informacji o władze cząsteczki. Może ona mieć wpływ na właściwości chemiczne, fizyczne i biologiczne molekuł. Nic więc dziwnego, że konformacjom pierścienia monosacharydu poświęca się dużo uwagi [1].



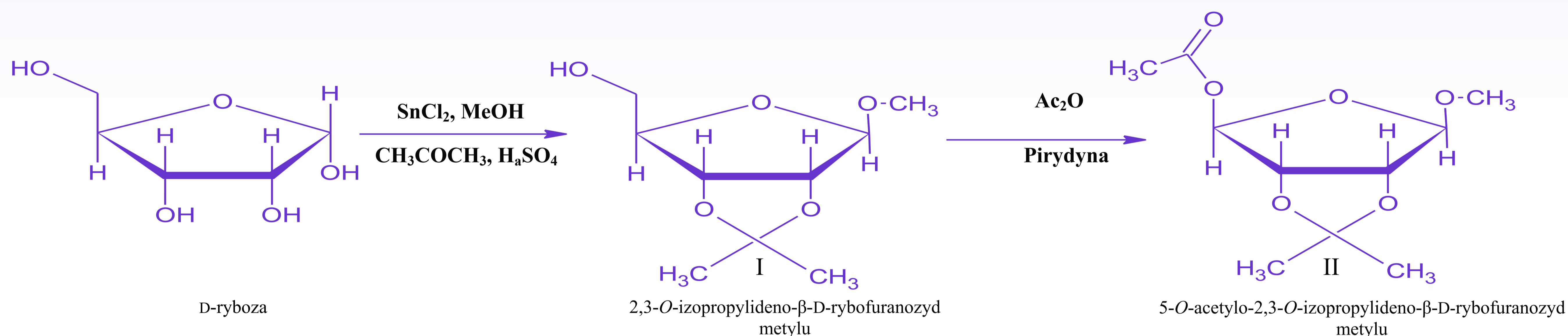
Rys. 1 Równowaga konformacyjna form krzesłowych  $\alpha$ -D-glukopiranozy, przesunięta na korzyść konformacji  ${}^4C_1$

W spektroskopii  ${}^1H$ -NMR parametrem, który dostarcza bezcennych informacji dotyczących konformacji związku w roztworze jest wicynalna stała sprzężenia  ${}^3J_{H,H}$ , która w układzie H-C-C'-H' zależy od wartości kąta torsyjnego  $\Phi$  między płaszczyznami H-C-C' i C-C'-H'. W przypadku sztywnego pierścienia piranozowego przedziały wartości wicynalnych stałych sprzężenia są określone i zależne od orientacji odpowiednich protonów. Z kolei, badanie konformacji pierścienia furanozowego w roztworze, oparte o spektroskopię NMR, jest utrudnione ze względu na fakt, że zmiany konformacyjne tego pierścienia dokonują się zbyt szybko. Badania te stają się możliwe po jego usztywnieniu, na przykład poprzez dobudowanie kolejnego pierścienia. Zsyntezowane przeze mnie furanozydy: 2,3-*O*-izopropylideno- $\beta$ -D-rybofuranozyd i jego 5-*O*-acetylowa pochodna (Rys. 3) posiadają właśnie takie usztywnienie w postaci pierścienia 2,3-*O*-izopropylidenu, który ogranicza swobodę rotacyjną pierścienia furanozowego i umożliwia przeprowadzenie analizy konformacyjnej.

Pomimo, że furanozydy powszechnie występują w naturze, konformacjom pierścienia furanozowego poświęcono znacznie mniej badań, niż konformacjom pierścienia piranozowego. Wynika to z faktu, że poszczególne konformacje pierścienia furanozowego mają podobne energie i bardzo łatwo przekształcają się jedna w drugą. Powoduje to, że w równowadze konformacyjnej furanoz nie dominuje jeden stabilny konformer, odpowiadający minimum energetycznemu, lecz występuje mieszanina nawet kilku konformerów, podczas gdy pierścień piranozowy (Rys. 1) występuje zwykle w trwałej konformacji krzesłowej. Dlatego też, konformacje pierścienia piranozowego są dobrze identyfikowane za pomocą NMR, czego nie można powiedzieć o konformacjach pierścienia furanozowego (Rys. 2).



Rys. 2 Przykładowe konformacje pierścienia furanozowego: kopertowa  ${}^1E$  i skrzywiona  ${}^4T_0$



Rys. 3 Schemat syntezy 5-*O*-acetylo-2,3-*O*-izopropylideno- $\beta$ -D-rybofuranozydu metylu

Tabela 1 Przesunięcia chemiczne (ppm) dla 2,3-*O*-izopropylideno- $\beta$ -D-rybofuranozydu metylu i jego 5-*O*-acetylowej pochodnej

s	singlet
d	dublet
dd	dublet dubletów
ddd	dublet dubletów dubletów
t	triplet
dt	dublet tripletów

Nr związku	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-5'	O-CH <sub>3</sub>	O-Ac	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>		OH
									H-A	H-B	
I	4,97 (s) 1H	4,58 (d) 1H	4,83 (d) 1H	4,22 (t) 1H	3,61 (ddd) 1H	3,69 (dt) 1H	3,43 (s) 3H	---	1,31 (s) 3H	1,48 (s) 3H	3,18 (dd) 1H
II	4,97 (s) 1H	4,59 (d) 1H	4,66 (d) 1H	4,35 (t) 1H	4,13 (dd) 1H	4,07 (dd) 1H	3,31 (s) 3H	2,08 (s) 3H	1,32 (s) 3H	1,48 (s) 3H	---

## Badania spektroskopowe:

Struktury odpowiednich sygnałów w widmach  ${}^1H$  NMR otrzymanych przeze mnie usztywnionych konformacyjnie furanozydów są prawie identyczne. Świadczy to o tej samej konformacji obu związków. Widma te charakteryzują się brakiem sprzężenia pomiędzy protonami H1 i H2 oraz niewielką wartością lub brakiem sprzężenia pomiędzy protonami H3 i H4. Powyższy brak sprzężeń świadczy o tym, że odpowiednie kąty dwuścienne są bliskie  $90^\circ$ .

Badania finansowane w ramach grantu DS/8361-4-0134-12.

## Bibliografia:

1. Ł. Stępień, B. Liberek, *Wiad. Chem.* 2012, 66, 67

Tabela 2 Stałe sprzężenia (Hz) dla 2,3-*O*-izopropylideno- $\beta$ -D-rybofuranozydu metylu i jego 5-*O*-acetylowej pochodnej

Nr związku	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{4,5'}$	$J_{5,5'}$	$J_{OH,5}$	$J_{OH,5'}$
I	*	6,4	*	2,8	4,8	12,4	10,4	2,4
II	*	6,0	1,2	7,6	7,6	11,6	-	-

\* BRAK SPRĘŻENIA