

文章编号: 1007-6492(1999)04-0041-03

## 对位取代苯酚葡萄糖氧甙类化合物红外光谱特征

李 雯<sup>1</sup>, 刘宏民<sup>2</sup>, 张 霞<sup>3</sup>

(1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 郑州大学化学化工学院, 河南 郑州 450052; 3. 河南省医药学校, 河南 开封 475001)

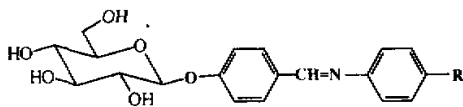
**摘 要:** 在对位取代苯酚葡萄糖氧甙类化合物结构与活性关系的研究过程中, 发现了强烈抑制端粒酶活性的化合物, 此类化合物经西德 PE-1710 型红外光谱仪测得红外光谱吸收表明, 其 C-O 键、葡萄糖吡喃环及苯环的吸收呈现明显的红外光谱特征, 即随化合物电负性的规律性变化, 其红外光谱吸收也呈现规律性变化。此外, 进一步讨论了 C<sub>1</sub>-H 核磁共振位移与葡萄糖吡喃环红外吸收峰的关系。迄今尚未发现类似的研究报道。

**关键词:** 对位取代苯酚; 葡萄糖甙; 红外光谱

**中图分类号:** O 621.15 **文献标识码:** A

### 0 引言

豆腐果甙, 天麻素在临床上应用并取得了令人满意的效果<sup>[1,2]</sup>, 我们以豆腐果甙为先导化合物设计合成了系列的对位取代苯酚葡萄糖氧甙类化合物, 在此过程中发现了具有强烈抑制端粒酶活性的化合物, 其构效关系正在研究之中。本文研究了具有  $\beta$ -构型的对位取代苯酚葡萄糖氧甙类化合物的红外光谱特征, 迄今尚未发现类似研究的报道。该化合物结构如下 (化合物 A: R = F; 化合物 B: R = Cl; 化合物 C: R = Br; 化合物 D: R = H; 化合物 E: R = OCH<sub>3</sub>):



### 1 实验部分

#### 1.1 对位取代苯酚葡萄糖氧甙类化合物的合成

采用相转移法<sup>[3]</sup>, 将溴代四己酰葡萄糖的 CHCl<sub>3</sub> 溶液与对羟基苯甲醛的碱溶液滴入反应瓶中, 溴化四丁基铵作相转移催化剂, 于 60 °C 反应 6 h, 经处理, 以 52% 的收率得到对羟基苯甲醛葡萄糖氧甙, 与对位取代苯胺按希夫碱常规制备方

法制得化合物 A~E。

#### 1.2 仪器

红外光谱采用西德 PE-1710 型红外光谱仪测定, KBr 压片, 400~4000 cm<sup>-1</sup> 范围扫描。核磁共振采用瑞典 Bruker 公司 DPX-400 型核磁共振波谱仪, Acetone-d<sub>6</sub> 与 D<sub>2</sub>O 混合溶剂溶解样品。

### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 C-O 键的吸收

化合物 A 的 IR 图谱见图 1。

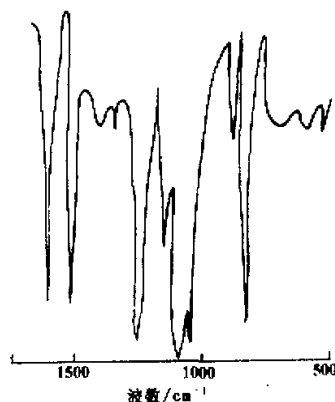


图 1 化合物 A 的吸收

收稿日期: 1999-03-30; 修订日期: 1999-07-15

基金项目: 1998 年度河南省杰出青年基金资助项目

作者简介: 李 雯 (1970-), 女, 河南省浚县人, 郑州工业大学助教, 硕士, 主要从事有机合成与分析方面的研究。

烷基芳基醚键因氧与苯环共轭,使  $=C-O$  键级升高,键长缩短,力常数增加,所以频率升高至  $1240\text{ cm}^{-1}$  以上,而且化合物 D~A 按电负性增大

的顺序,其吸收向高波数移动,见表 1. 化合物 B, C, D 的 IR 图谱见图 2~4.

表 1 化合物 A~E 红外光谱数据

吸收类型	波数/ $\text{cm}^{-1}$					
	A(F)	B(Cl)	C(Br)	D(H)	E( $\text{OCH}_3$ )	$\beta$ -糖苷
$\nu_{C-O(Ph-O-C)}$	1253	1250	1246	1241	1251	
	1054	1049	1044	1020	1048	1034
$\nu_{C-O}$	1076	1073	1073	1048	1073	1082
	1166	1168	1169	1171	1168	1163
$\gamma(\text{Ph})$	841	838	837	836	841	
糖 2 型	889	887	890	882	889	885
$^1\text{H-NMR}$	5.066	5.071	5.071	5.195	5.055	

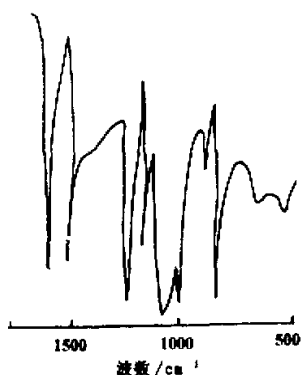


图 2 化合物 B 的吸收

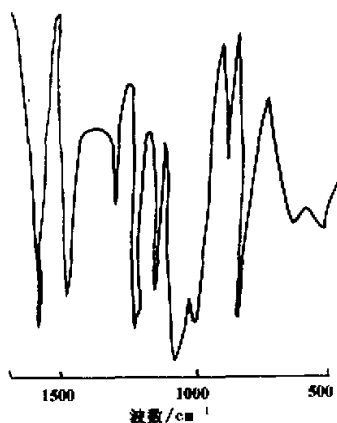


图 3 化合物 C 的吸收

饱和六元环醚如四氢吡喃在  $1098\text{ cm}^{-1}$  以及  $813\text{ cm}^{-1}$  出现吸收峰,  $1098\text{ cm}^{-1}$  与多醚键在同一区域出峰,  $813\text{ cm}^{-1}$  为四氢吡喃环的呼吸振动,这一点将在葡萄糖吡喃环的吸收中进行介绍.

在糖甙中存在的缩醛结构是一多醚键,在  $1030\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ , 因振动的耦合出现很复杂的谱

带,此外伯羟基及环醚键也在此区域出峰,对于  $\beta$ -甲基糖苷,在  $1160\sim 1190\text{ cm}^{-1}$  出现两个吸收峰,  $1120\sim 1145\text{ cm}^{-1}$  出现一个吸收峰,在  $1060\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  出现两个吸收峰,  $1035\sim 1060\text{ cm}^{-1}$  出现两个吸收峰,共 7 个谱带. 对于化合物 A~E, 在此区域出现了 5~7 个谱带,由峰形比较可以看出 3 组规律性吸收,即在  $1160\sim 1190\text{ cm}^{-1}$  区域,化合物 A~D 顺序向高波数移动,在  $1060\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1030\sim 1060\text{ cm}^{-1}$  区域,从 D 到 A 顺序向高波数移动.

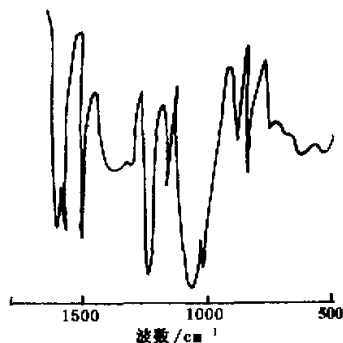


图 4 化合物 D 的吸收

## 2.2 葡萄糖吡喃环的吸收

葡萄糖的吡喃环有 3 种类型的吸收<sup>[4,5]</sup>, 1 型吸收相似于二氧六环的环振动,  $\beta$ -型葡萄糖在  $920\pm 5\text{ cm}^{-1}$  出峰; 2 型吸收为  $C_1-H$  的弯曲振动,  $\beta$ -型葡萄糖在  $890\text{ cm}^{-1}$  附近出峰; 3 型吸收  $774\pm 9\text{ cm}^{-1}$  为吡喃环的呼吸振动, 见图 5(正号表示面上, 负号表示面下). 2 型谱带为  $^1\text{H}$  弯曲振动, 与  $^1\text{H-NMR}$  作比较, 核磁与红外表现一致. 即 A, B, C, E 的  $^1\text{H}$  核磁出现在  $5.06\sim 5.07$  的区域, 红外出现在  $887\sim 889\text{ cm}^{-1}$ , 而 D 的  $C_1-H$  核磁出现在  $5.20$ , 红外在  $882\text{ cm}^{-1}$ , 也就是说, 电负性接近

的结构,其峰出现在相近的区域,电负性相差较大时,其红外的吸收峰发生明显偏移。

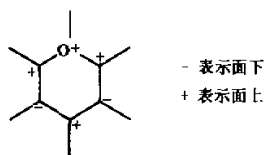


图5 四氢吡喃环呼吸振动

### 2.3 苯环的吸收

分子中存在  $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ph}$ ,  $\text{Ph}-\text{C}=\text{O}$  共轭体系时,苯环的  $1600\text{ cm}^{-1}$  特征吸收峰分裂为二,在  $1605\text{ cm}^{-1}$  与  $1585\text{ cm}^{-1}$  附近出峰,  $1500\text{ cm}^{-1}$  谱带对于取代基的电负性变化敏感,连有吸电子基,使频率在  $1510\text{ cm}^{-1}$  以上,对于化合物 A~D, 1,4-取代苯环特征吸收在  $836\sim 841\text{ cm}^{-1}$  出现强峰,且化合物 D~A 顺序向高频移动。

### 3 结论

在对位取代苯酚葡萄糖甙类化合物结构与活

性的关系研究过程中,发现了强烈抑制端粒酶活性的化合物,本文所涉及的此类化合物均为未见文献报道的新化合物,呈现明显的红外光谱特征吸收,即随着化合物电负性的规律性变化,其红外光谱吸收也呈现规律性变化。此外进一步讨论了  $\text{C}_1-\text{H}$  核磁共振位移与葡萄糖吡喃环红外吸收峰的关系,迄今尚未发现类似研究的报道。

### 参考文献:

- [1] CHEN Wei-shin, Lu shide and eberhard breitaier[J]. Liebigs Ann Chem, 1981(10): 1893-1895.
- [2] 邓士贤. 天麻素及天麻甙元的镇静抗惊作用[J]. 云南植物研究, 1979, 1(2): 66.
- [3] 陈再成, 孙昌俊, 王沂宾. 相转移催化法合成天麻素中间体[J]. 医药工业, 1988, 19(8): 374-5.
- [4] 中西香尔, 索罗曼 P H. 红外吸收光谱[M]. 吴平平, 洪林, 韩哲文, 译. 北京: 化学工业出版社, 1980.
- [5] BARKER S A, BOURNE E J, WHIFFEN D H. Method of biochemical analysis [J]. Interscience, 1956 (3): 213-245.

## Infrared Spectroscopy Characteristics of Some p-Substituted Phenyl- $\beta$ -D-glucosides

LI Wen<sup>1</sup>, LIU Hong-min<sup>2</sup>, ZHANG Xia<sup>3</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 3. Henan Medicine School, Kaifeng 475001, China)

**Abstract:** In this paper, some p-substituted phenyl- $\beta$ -D-glucosides with totemere enzyme inhibition activity are studied with the aid of Western Germany PE-1710 model IR spectroscopy. The configuration including C-O band, tetrahydropyranoid ring and benzene ring as well as special IR shift features are investigated. It shows that with the regular modification of compounds' electronegativity the IR shifts regularly as well. Furthermore, with  $^1\text{H-NMR}$  method, some glucopyranosyls are discussed. No similar research reports are seen as yet.

**Key words:** p-substituted phenyl;  $\beta$ -D-glucosides; IR spectroscopy