

APPLICATION DE LA RMN DU ^{13}C A L'ETUDE DES OLIGO ET POLYSACCHARIDES.
CONFIGURATION ANOMERIQUE.

F.R. TARAVEL et Ph.J.A. VOTTERO

Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales. B.P. 53 - 38041 GRENOBLE/Cédex - France.

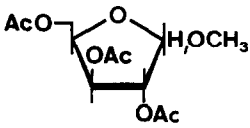
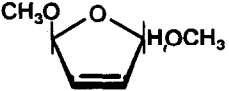
(Received in France 7 March 1975; received in UK for publication 27 May 1975)

Au cours d'un travail effectué dans la série du dihydro-2,5 diméthoxy-2,5 furanne et de son homologue saturé (1) nous avons pu mettre en évidence une différence très sensible entre les couplages $J^{13}\text{C}(2)\text{H}(2)$ de l'isomère cis et de l'isomère trans grâce à l'observation des satellites protoniques du carbone 13. Le même résultat avait été enregistré pour les anomères α et β du $\underline{\text{D}}$ -glucopyranoside de méthyle. Malheureusement les satellites sont souvent masqués par les massifs protoniques du spectre ^{12}C et les conclusions, rendues hasardeuses, n'avaient pu être développées et exploitées.

Avec l'apparition des spectromètres permettant d'obtenir les spectres de résonance du ^{13}C et la commercialisation de la technique dite du "gated decoupling" nous avons repris l'étude systématique du $J^{13}\text{CH}$ en position anomère. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la série furannique en ce qui concerne les monomères et à l'exploitation de cette méthode pour la caractérisation des types de liaison glycosidique dans les oligo et polysaccharides.

Le tableau 1 montre la différence entre les $J^{13}\text{C}(1)\text{H}(1)$ des deux anomères du tri-o-acétyl-2,3 5 $\underline{\text{D}}$ -xylofuranoside de méthyle et rappelle les résultats acquis pour les dihydro-2,5 diméthoxy-2,5 furannes cis et trans.

TABLEAU 1 : $J^{13}\text{C}(1)\text{H}(1)$ en HZ

	α	176,25		α (trans)	176,0
	β	172,50		β (cis)	172,5

L'accord trouvé entre ces deux séries pour un cycle dont la mobilité est bien connue, montre que le $J^{13}\text{CH}$ semble dépendre essentiellement de paramètres très locaux. Il faut noter aussi l'absence d'influence des positions 2 et 3, vinyliques dans un cas, diols substitués dans l'autre. La comparaison de ces deux séries est donc très favorable à la possibilité de caractérisation des formes α et β d'un glucide, ou d'une liaison glycosidique par l'intermédiaire du $J^{13}\text{CH}$.

En série pyranique, nous avons réalisé les spectres de RMN ^{13}C du triacétate de cellulose (TAC) et du triacétate d'amylose (TAA). Ces spectres montrent que les deux types de liaison glycosidique β et α sont parfaitement reconnaissables par l'intermédiaire des couplages $J^{13}\text{C}(1)\text{H}(1)$ (fig. 1 et tableau 2).

TABLEAU 2 : Paramètres spectraux de RMN ^{13}C des échantillons de TAC et TAA.

	T A C	T A A
δ ppm/TMS	100,4	95,7
$J^{13}\text{C}(1)\text{H}(1)\text{Hz}$	163 ± 1	176 ± 1

Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été publiés récemment dans la littérature et qui concernent les monomères correspondants (2-4).

Les échantillons de TAC résultent de deux préparations par culture bactérienne d'Acetobacter xylinum. La première synthèse conduite à l'aide de $\underline{\text{D}}$ -glucose normal a fourni une cellulose qui, acétylée, donne le spectre de RMN de la figure 1a. Le spectre de la figure 1b résulte de l'observation d'un échantillon de cellulose, acétylé comme le précédent, mais obtenu par synthèse avec du $\underline{\text{D}}$ -glucose- $1-^{13}\text{C}$ (enrichi à 86 %). Il montre que la position 1 des résidus $\underline{\text{D}}$ -glucopyranoses de la cellulose ainsi produite bénéficie d'un enrichissement d'environ 20 % en carbone-13 à rapprocher des résultats de Minor et coll. (5) obtenus dans les mêmes conditions avec Acetobacter xylinum mais à partir du $\underline{\text{D}}$ -glucose- $1-^{14}\text{C}$ (cet enrichissement est estimé par rapport au $\underline{\text{D}}$ -glucose- $1-^{13}\text{C}$).

La figure 1b fait également apparaître un point intéressant, qui met en valeur les possibilités de la méthode. On remarque en effet la présence d'un doublet centré à $\delta = 89$ ppm possédant un écart très voisin de celui mesuré sur les spectres du TAA (figure 1c) mais situé à champ nettement plus fort. On peut logiquement penser à la présence, inattendue, de liaisons ($1 \rightarrow x$) (x différent de 4). Nous nous préoccupons actuellement d'éclaircir ce point et d'expliquer la présence de ces signaux. Insistons sur le fait que s'il s'agit de résidus $\underline{\text{D}}$ -glucose, une analyse de la cellulose obtenue par voie dégradative, n'aurait pu en aucun cas déceler cette anomalie mise en évidence par le spectre de RMN de carbone-13.

Les spectres de RMN ^{13}C ont été réalisés dans CDCl_3 avec le TMS pour référence interne.

- Dans un tube de 12 mm, 2,5 ml de solvant pour :

- . 70 mg de TAC enrichi au ^{13}C
- . 250 mg de TAC non enrichi
- . 220 mg de TAA non enrichi.

Une nuit d'accumulation en "gated decoupling" avec appareil VARIAN XL 100, lock ^{19}F , analyse par transformées de Fourier.

- Pour les tri-O-acétyl 2,3,5 α et β - $\underline{\text{D}}$ -xylopyranosides de méthyle. Le mélange anomérique a une concentration globale en poids de 40 %. Le spectre est obtenu en une heure avec un appareil Bruker WP60 par analyse en transformée de Fourier, lock deutérium et tube de 10 mm.

La cellulose bactérienne (70 mg) a été acétylée pendant 3 jours avec un mélange : 20 ml d'acide acétique, 20 ml anhydride acétique, 0,3 ml d'acide perchlorique, à température ambiante, puis isolée par précipitation de façon classique.

Le triacétate d'amylose a été préparé à partir d'amylose de pomme de terre par la méthode de Pacsu (6).

Remerciements

Nous remercions Monsieur le Professeur D. Gagnaire pour ses suggestions relatives à ce travail, Monsieur R. Nardin pour la réalisation des spectres de TAC et TAA, Monsieur E. Roche, pour un

échantillon de TAA.

Références

- (1) Ph. J.A. VOTTERO thèse Grenoble 1970.
- (2) H. BOCK, I. LUNDT et C. PEDERSEN Tetrahedron Letters 1037 (1973)
- (3) A.S. PERLIN et B. CASU Tetrahedron Letters 2921 (1969)
- (4) a - K. BOCK et C. PEDERSEN J. Chem. Soc. (Perkin II) 293 (1974)
b - A.S. PERLIN, NATSUKO CYR, R.G.S. RITCHIE et A. PARFONDRY Carbohyd. Res 37 C₁-C₄ (1974)
- (5) F.W. MINOR, G.A. GREATHOUSE, H.G. SHIRK, A.M. SCHWARTZ et M. HARRIS J. Amer. Chem. Soc. 76 1658 (1954)
- (6) J.W. MULLEN et E. PACSU Ind. Eng. Chem. 34 1209 (1942).

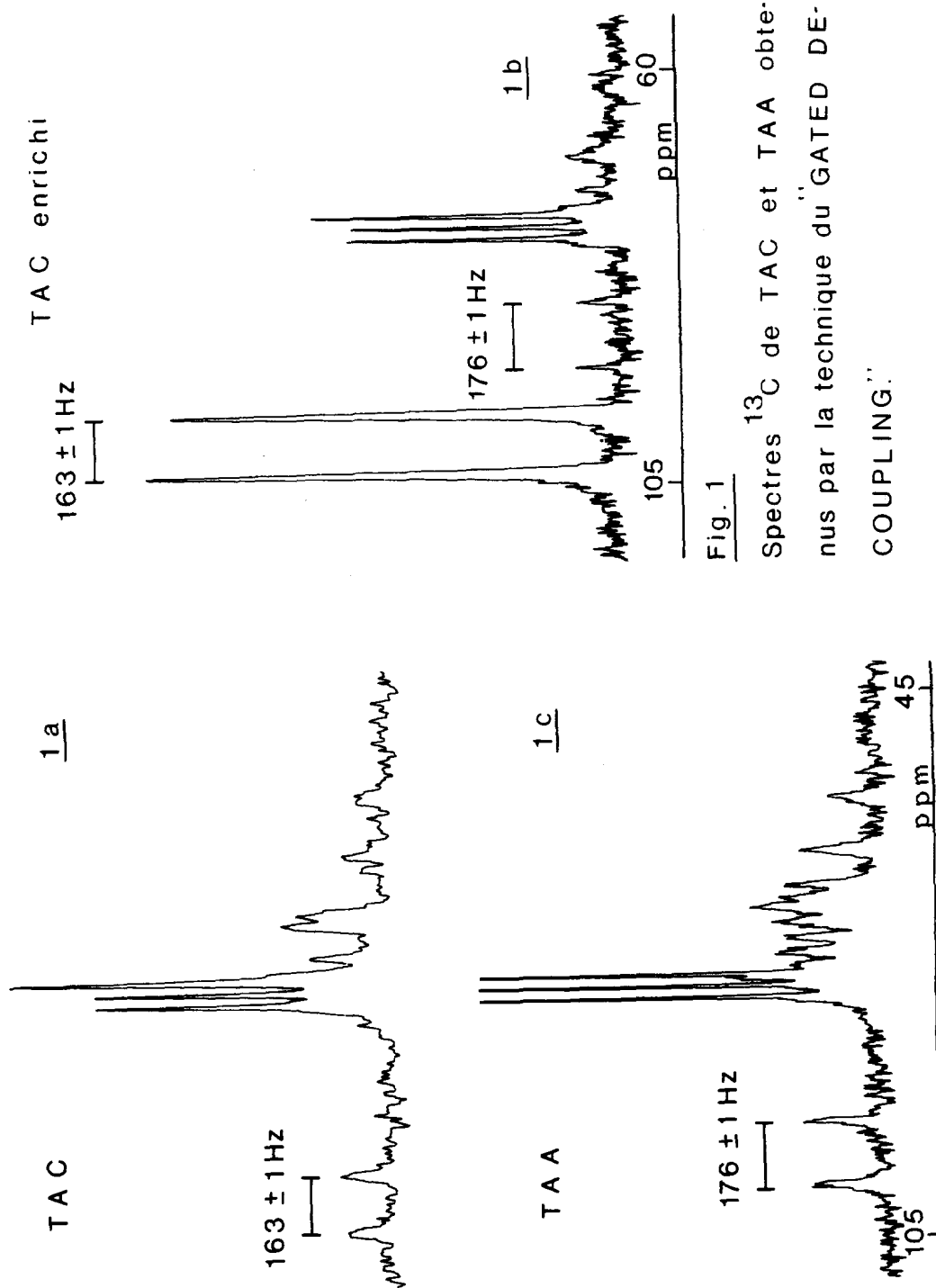


Fig. 1

Spectres ^{13}C de TAC et TAA obtenus par la technique du "GATED DE-COUPLING".