

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1964

УДК 541.64+678.86.273

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИБОРНЫХ ЭФИРОВ УГЛЕВОДОВ

B. B. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский

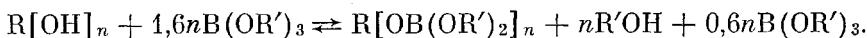
Большой научный и практический интерес представляют эфиры борной кислоты и ее производных. Данная работа посвящена синтезу и исследованию превращений полигалогенборатов в ряду углеводов. Как следует из литературных данных [1—3], из эфиров борной кислоты и ее производных можно получать различные борсодержащие мономеры и полимеры. Дальнейшей задачей исследований в области борсодержащих полимеров является получение термостойких и устойчивых к гидролитическим агентам соединений. Поэтому исследования в области эфиров борной кислоты будут направлены в сторону синтеза боратов ди- и поликислоэфирных и боратов с различными функциональными группами. В то же время с развитием гидролизной промышленности некоторые моносахариды стали доступным и дешевым сырьем [4, 5]. Учитывая это обстоятельство, а также высокую реакционную способность моносахаридов, можно считать, что данные соединения являются ценным сырьем для разнообразного органического синтеза. Однако пути использования моносахаридов в синтезе высокомолекулярных веществ еще недостаточно ясны, так как углеводы относятся к ацидофобным термически неустойчивым веществам.

Данная работа в основном посвящена изучению реакции переэтерификации низших алкилборатов с углеводами, которая известна для простых спиртов [6]



Однако, учитывая то, что углеводы являются лабильными полифункциональными соединениями, которые склонны к различным превращениям, необходимо считаться с возможностями таких превращений в процессе реакций, известных для простых соединений.

Реакцию переэтерификации для углеводов удобно проводить с избытком алкилбората при его кипении. В наших опытах избыток алкилбората составлял 0,6 моля на одну гидроксильную группу моносахарида



Реакцию проводили с метил-, этил- и *n*-пропилборатами. В качестве углеводной компоненты были использованы альдозы, кетозы и пентозы. Реакция начинается в гетерогенных условиях и по мере нагревания смеси до кипения спирта заканчивается растворением моносахарида. Так как реакция обратима, то получение алкилборатов углеводов может быть достигнуто только при условии удаления спирта, образовавшегося в результате реакции. На основании полученных данных количество спирта в продуктах отгона соответствует полной этерификации всех гидроксильных групп моносахаридов, независимо от их пространственного расположения. Полнота этерификации была подтверждена ИК-спектрами. В ИК-спектрах

полиборных эфиров моноз полоса поглощения с частотой 3330 cm^{-1} , характерная для гидроксильных групп углеводов, не была обнаружена.

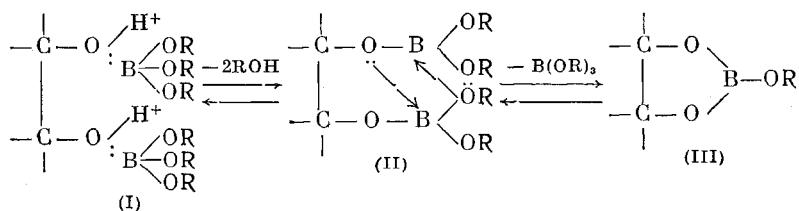
В результате реакции переэтерификации образуются смешанные борные эфиры углеводородов и простых спиртов. Такие поли(алкил)бораты можно не перегонять в вакууме, не кристаллизовать и хорошо смешиваться с органическими растворителями. При нагревании в вакууме имеет место реакция диспропорционирования, в результате которой образуются

Состав продуктов реакции переэтерификации низших алкилборатов с монозами

Алкилборат $B(OR)_3$	Полиоксисо-единение (5 г)	Коли-чество $B(OR)_3$, мл	Продолжи-тельность реакции, час.	Полиборо-ные эфиры		Продукты отгона $B(OR)_3 + ROH$				Температурный интервал диспропорционирования при 5—10 мм, °С (часы)
				веса, г	бор, %	веса, г	бор, %	спирт, % найдено	вычис-лено	
$B(OCH_3)_3$	Глюкоза	25	6,0	7,45	9,75	18,9	8,16	22,2	21,4	200—230 (1)
	Галактоза	25	6,0	7,32	9,80	18,8	8,14	22,2	21,4	200—230 (1)
	Манноза	25	6,0	7,56	9,75	18,95	8,10	22,3	21,4	200—230 (1)
	Фруктоза	25	4,5	7,40	9,70	19,0	8,25	21,0	21,4	180—200 (0,5)
	Сорбоза	25	4,0	7,50	9,65	18,9	8,16	22,0	21,4	180—230 (1)
	Арабиноза	24	3,0	7,38	9,45	19,1	8,20	21,6	21,9	180—200 (0,5)
	Рамноза	22	2,5	7,48	9,40	17,1	8,14	22,0	21,9	180—200 (1)
	Ксилоза	24	3,0	7,52	9,45	19,3	8,20	21,4	21,9	180—200 (0,5)
$B(OC_2H_5)_3$	Глюкоза	38	6,5	8,20	8,76	28,15	5,73	22,7	21,4	200—230 (1,5)
	Галактоза	38	6,5	8,10	8,65	28,00	5,80	22,6	21,4	200—230 (1,5)
	Манноза	38	6,5	8,06	8,85	28,20	5,76	22,6	21,4	200—230 (1,5)
	Фруктоза	38	5,0	8,0	8,90	28,25	5,76	22,5	21,4	180—200 (1)
	Сорбоза	38	4,5	8,0	9,0	28,2	5,74	22,7	21,4	180—220 (1,5)
	Арабиноза	36	3,5	7,9	8,6	28,0	5,75	22,4	21,8	180—200 (1)
	Рамноза	33	3,0	7,9	8,8	25,2	5,73	22,7	21,9	180—200 (1,5)
	Ксилоза	36	3,5	7,8	8,75	27,9	5,77	22,5	21,8	180—200 (1)
$B(OC_3H_7)_3$	Глюкоза	49	8,0	8,91	7,8	37,32	4,47	22,5	21,4	200—230 (2)
	Галактоза	49	8,0	8,80	8,0	37,25	4,46	22,6	21,4	200—230 (2)
	Манноза	49	8,0	8,90	7,9	37,30	4,44	22,8	21,4	200—230 (2)
	Фруктоза	49	6,0	8,75	7,8	37,35	4,47	22,5	21,4	180—200 (1,5)
	Сорбоза	49	6,0	8,80	7,8	37,10	2,47	22,4	21,4	180—220 (2)
	Арабиноза	47	4,5	8,50	7,8	36,5	4,46	22,6	21,8	180—200 (1,5)
	Рамноза	43	4,0	8,60	7,8	33,0	4,45	22,5	21,9	180—200 (2)
	Ксилоза	47	5,0	8,50	7,9	36,6	4,46	22,7	21,8	180—200 (1,5)

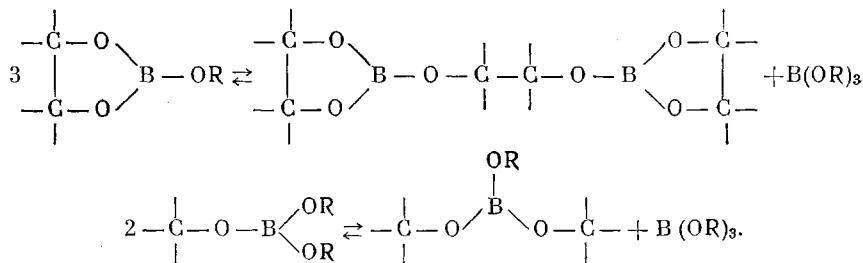
олигомерные полиборные эфиры моноз и выделяются низшие алкилбораты. Были получены твердые, пенообразные по внешнему виду, борсодержащие полимеры на основе моноз, состава $[C_6H_7O_6B_{2,4}(OR')_2]_x$: $R[OB(OR')_2]_n \rightarrow$ полимер + $yB(OR')_3$, которые отличались повышенной термостойкостью по сравнению с исходными моносахаридами. Они не плавились и разлагались только при продолжительном нагревании при $180-230^\circ C$.

Механизм реакции переэтерификации низших алкилборатов с моносахаридами можно представить следующей схемой:



Как видно из схемы, переэтерификация происходит за счет координации атома бора алкилборатов (кислоты Льюиса) с парой электронов гидроксильной группы углеводов, что приводит к образованию «кислого» комплекса (I). По мере удаления спирта образуется смешанный поли-

эфир борной кислоты, углевода и простого спирта (II). Такие поли(алкил)бораты моноз существуют только в избытке низших алкилборатов в результате ассоциации молекул. При удалении избытка низшего алкилбората происходит реакция диспропорционирования с образованием циклических структур там, где пространственное расположение OH-групп является выгодным для циклообразования в углеродном скелете моноз (III). Именно такая схема механизма реакции переэтерификации низших алкилборатов с углеводами хорошо согласуется с данными, полученными при изучении этой реакции с гексозами, у которых имеется пять нацело этерифицированных гидроксильных групп в различных положениях пиранозного цикла. Образование димерных и олигомерных полибормых эфиров моноз можно представить в результате дальнейшего протекания реакции диспропорционирования циклических и нециклических структур алкилборатов моноз [7]:

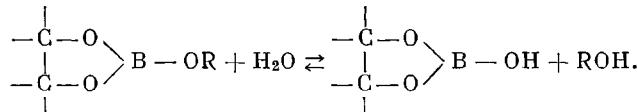


Практически образование олигомерных ПБЭ моноз мы наблюдали при переходе вязкой массы в твердое, пенообразное по внешнему виду состояние в определенном температурном интервале и при одновременном установлении вакуума. При дальнейшем повышении температуры полимеры разлагались, что было отмечено по изменению белого цвета в бурый.

В ходе исследования реакции переэтерификации было установлено, что скорость образования гомогенного раствора моноз в алкилборатах увеличивается в присутствии незначительных количеств (менее 1% от веса моноз) влаги или ортоборной кислоты. Полибормые эфиры моноз были получены так же, как и в случае реакции шеरеэтерификации с химически чистыми алкилборатами. Вероятно, скорость реакции увеличивается в результате образования неполных низших алкилборатов $\text{OH}_2\text{B(OR')}_2$, $(\text{OH})_2\text{BOR}'$, что приводит к тому, что скорость реакции конденсации больше скорости реакции переэтерификации с полиоксисоединениями:



Так как в данном случае в реакции участвует влага, то можно было предположить образование неполного борного эфира моноз



С этой целью полученные полибормые эфиры моноз были анализированы при помощи реагтива Фишера [8]. Во всех случаях были обнаружены только следы неполного эфира борной кислоты и моноз. Поэтому при проведении реакции с низшими алкилборатами, которые легко гидролизуются, следует учитывать возможность присутствия в них продуктов гидролиза.

При проведении реакции переэтерификации нами были выбраны условия, при которых взаимодействие низших алкилборатов (кислоты Льюиса) с моносахаридами сопровождается образованием гомогенного раствора.

Вполне вероятно, что при таких условиях можно ожидать превращений углеводов за счет раскрытия пиранозного цикла. В данном случае присутствие карбонильной группы могло обеспечить образование продуктов восстановления исходных моноз, так как известны случаи использования алкилборатов вместо изопропилата алюминия для восстановления альдегидов и кетонов [9]. Для этого полученные полиборные эфиры подвергали омылению или гидролизу, а выделенные поликсисоединения анализировали методом хроматографии на бумаге. Для лучшего разделения моноз и возможных продуктов их восстановления хроматографирование проводили на закрепленном слое целлюлозного порошка [10]. Во всех случаях были определены исходные моносахариды и следы ди- и олигосахаридов.

Экспериментальная часть

Все использованные моносахариды предварительно были очищены перекристаллизацией и высушены до постоянного веса. Алкилбораты перед употреблением перегоняли над металлическим натрием. Результаты анализов соответствовали литературным данным [11]. Триметилборат $B(OCH_3)_3$: В 10,4%; т. кип. 68–69°, $\gamma = 0,932 \text{ г/см}^3$. Триэтилборат $B(OC_2H_5)_3$: В 7,41%; т. кип. 117–120°, $\gamma = 0,86 \text{ г/см}^3$. Трипропилборат $B(OC_3H_7)_3$: В 5,75%; т. кип. 176–179°, $\gamma = 0,86 \text{ г/см}^3$.

Переэтерификация. В круглодонную колбу емкостью 250 мл с мешалкой с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещали 5 г моносахарида и прибавляли алкилборат в количестве 1,6 молей на одну OH-группу поликсисоединения. Гетерогенную смесь нагревали на масляной бане до кипения спирта. Реакцию проводили до тех пор, пока твердый остаток не растворится. После того, как раствор сделался прозрачным, избыток алкилбората и спирт, образовавшийся за счет реакции переэтерификации, отгоняли из зоны реакции в сильно охлаждаемый приемник. Продукты отгона анализировали на содержание бора и рассчитывали содержание в них спирта. Вязкий продукт нагревали при остаточном давлении 5–10 мм до прекращения отгона алкилбората. Получили твердый пенообразный продукт белого цвета — полиборный эфир исходного моносахарида. Определение бора проводили титрованием водных растворов борной кислоты 0,1 н. NaOH в присутствии маннита. Омыление полиефиров проводили теплым абсолютным *n*-пропиловым спиртом. После охлаждения выкристаллизовывались искомые углеводы, которые затем анализировали на индивидуальность вещества методом хроматографии на бумаге.

Хроматографический анализ моносахаридов. Хроматографию проводили на бумаге «М» Ленинградской фабрики № 2; хроматограммы восходящие. Системы растворителей: *n*-бутанол — этанол — вода (4 : 1 : 5), пропанол — этилацетат — вода (7 : 1 : 2), бутанол — уксусная кислота — вода (9 : 2 : 2), *n*-бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5). Обнаружение пятен проводили 1%-ным раствором $AgNO_3$ в ацетоне и спиртовым 4%-ным раствором NaOH.

Тонкослойную хроматографию проводили на закрепленном слое целлюлозного порошка по методике [10]. Системы растворителей были выбраны: третичный бутанол — *n*-пропанол — вода (8 : 2 : 3), вторичный бутанол — этилацетат — вода (8 : 12 : 3), *n*-бутанол — пиридин — вода (10 : 3 : 3).

Обнаружение моноз проводили смесью реагентов: апилин-фталевая кислота; анилин-дифениламин-фосфорная кислота. Для обнаружения многоатомных спиртов был использован реагент на α -гликольную группировку (персидат калия-бензидин). Хроматографировали со «свидетелем».

Выходы

1. Изучена реакция переэтерификации низших алкилборатов с моносахаридами. Синтезированы полиборные эфиры альдоз, кетоз и пентоз.
2. Найдено, что этерификация гидроксильных групп моносахаридов протекает нацело, независимо от их пространственного расположения.

3. Установлено, что моносахариды не изменяются за счет реакции перестерификации с низшими алкилборатами.

4. Найдено, что скорость реакции с моносахаридами увеличивается в присутствии продуктов гидролиза низших алкилборатов.

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
27 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, Успехи химии, 28, 1450, 1959.
2. В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Успехи химии, 30, 48, 1961.
3. W. Gerrard, The organic chemistry of boron, Acad. press. L. and N. Y., 1961, p. 148.
4. С. В. Чапиго, Хим. пром-сть, 1960, 177.
5. H. Hass. La Sacrares Belg., 75, 185, 1956.
6. H. Wuyts, A. Duquesne, Bull. Soc. Chim. Belg., 48, 77, 1939.
7. H. I. Hubert, B. Hargitay, I. Dale, J. Chem. Soc., 1961, 931.
8. Д. Митчел, Д. Смит, Акваметрия, Изд. иностр. лит., 1952.
9. H. C. Kuivila, S. C. Slack, R. K. Süteri, J. Amer. Chem. Soc., 73, 123, 1951.
10. Л. Д. Бергельсон, В. В. Воронкова, Э. В. Дятловицкая, Докл. АН СССР, 145, 325, 1962; 149, 1319, 1963.
11. H. Steinberg, D. L. Hunter, Industr and Engng Chem., 49, 174, 1957.

SYNTHESIS AND STUDY OF CARBOHYDRATE POLYBORATES

V. V. Gertsev, Ya. Ya. Makarov-Zemlyanskii

Summary

The transesterification of lower alkyl borates with monosaccharides has been investigated and polyborates of aldoses, ketoses and pentoses have been synthesized. It has been found that esterification of the hydroxyl groups of monosaccharides goes to completion independent of their configuration. Monosaccharides do not undergo change as a result of the transesterification with the alkyl borates. The rate of the condensation of boric acid esters of simple alcohols was found to be higher than transesterification with alkyl borates.