

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXX

1988

№ 3

УДК 541.64:539.2:547.458

СТРУКТУРА 1,6 : 2,3- И 1,6 : 3,4-ДИАНГИДРОГЕКСАПИРАНОЗ И ИХ СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

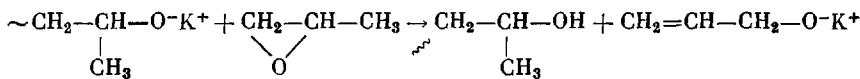
Берман Е. Л., Горковенко А. А., Пономаренко В. А.

Исследована способность к анионной полимеризации с раскрытием эпоксидного цикла 1,6:2,3- и 1,6:3,4-диангидрогексапираноз. Показано, что важной особенностью строения этих соединений в ряду других эпоксидов является трициклическая структура, которая при нуклеофильном раскрытии эпоксидного цикла превращается в подчиняющуюся правилу Бредта бициклическую систему. Среди исследованных диангидрогексапираноз полимеризуются только 1,6:2,3-диангидро-4-O-алкил- β -D-манно- и 1,6:3,4-диангидро-2-O-алкил- β -D-галактопиранозы. Весьма существенно для этих мономеров наличие в пиранозном цикле алкооксильной группы, пространственно расположенной таким образом, чтобы образовавшийся в результате раскрытия эпоксидного цикла анион и алкооксильная группа были диаксиально ориентированы в конформации 1C.

Практически все работы по полимеризации углеводных мономеров связаны с построением и исследованием гликозидных связей полисахаридов, хотя полисахариды являются не единственными представителями класса полимерных углеводов. Химия гликозидной связи, базирующаяся исключительно на катионных превращениях, достаточно хорошо развита в настоящее время. Это стимулировало появление большого числа работ по синтезу гомо- и гетерополисахаридов [1, 2].

Помимо полисахаридов несомненный интерес представляют полимерные углеводы, основная цепь которых построена без участия гликозидной связи. До недавнего времени были известны лишь два типа синтетических полимеров – (5-6)- и (3-5)-связанные полимерные углеводы [3, 4], в которых основная цепь построена из соединенных между собой посредством простых эфирных связей углеводных звеньев.

При синтезе полимерных углеводов катионными процессами возникают неизбежные трудности, связанные с ионтравалентиацией довольно активной в этих процес сах гликозидной связи. Большой интерес с этой точки зрения представляет анионная полимеризация. Известно, что среди простых циклических эфиров по анионному механизму полимеризуются только эпоксиды. Простейший представитель эпоксидов – окись этилена полимеризуется под действием анионных инициаторов с образованием «живущих» полимеров [5]. Анионная полимеризация ближайшего ее аналога – окиси пропилена приводит к относительно низкомолекулярным полимерам с большим содержанием концевых групп. Причина этого – реакция передачи цепи на мономер, протекающая по схеме



Дальнейшее замещение в эпоксидном цикле еще более облегчает передачу цепи, поэтому, очевидно, до последнего времени не было получено полимеров 1,2-замещенных эпоксидов анионной полимеризацией этих соединений (включая окись циклогексена) [6].

Недавно анионной полимеризацией 1,6 : 2,3-диангидро-4-O-метил- β -D-маннопиранозы (I) и 1,6 : 3,4-O-метил- β -D-галактопиранозы (II) были получены первые представители 2,3- и 3,4-связанных полимерных углеводов [7, 8]. Синтезы 2,3- и 3,4-связанных полимерных углеводов являются первыми примерами получения высокомолекулярных полимеров анионной полимеризации 1,2-дизамещенных эпоксидов. Наличие 1,6-ангидроцикла в каждом звене полимерной цепи позволяет с использованием методов углеводной химии получить ряд биорезистентных полимерных углеводов. Дальнейшими полимераналогичными превращениями этих полимеров можно получить полимерные сорбиды, основная цепь которых представляет собой полигиоксипропилен. Последние могут представлять значительный интерес как хиальные полидентантные координирующие агенты.

Цель настоящей работы – общее рассмотрение ряда эпоксидов 1,6-ангидроса-

харов и выяснение причин, способствующих полимеризации указанных 1,2-дизамещенных эпоксидов¹ (схема 1).

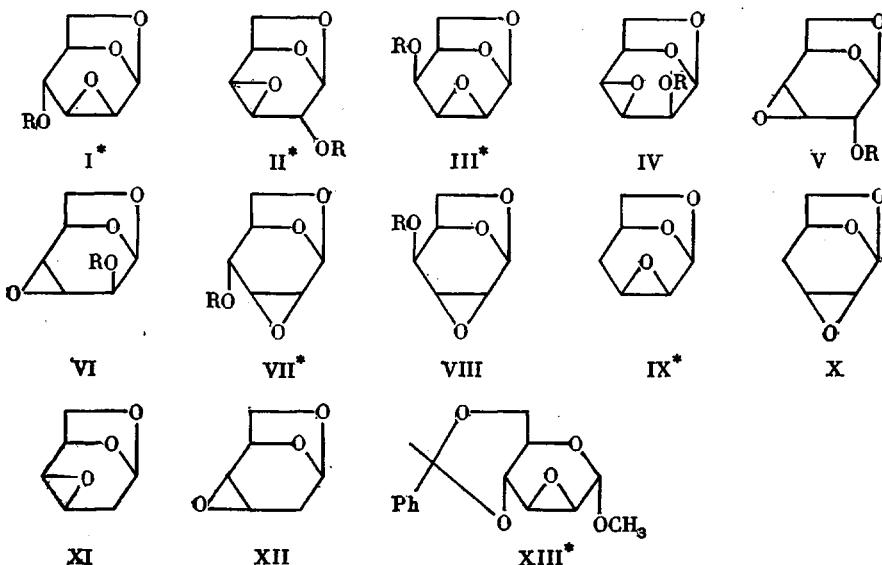


Схема 1

Спектр ^{13}C -ЯМР соединения III получен на приборе АМ-300, фирма «Bruker» (ФРГ) с рабочей частотой по углероду 75,5 МГц в условиях полного подавления спин-спинового взаимодействия с протонами (число накоплений 10 000, импульс 45°, объем памяти 16 К, частота повторения импульса 0,5 с) в CDCl_3 (внутренний стандарт — тетраметилсилан) при 40°. Удельное вращение измеряли на поляризаторе А1-ЕПО (СССР).

Помимо мономеров I и II, полимеризация которых рассмотрена в работах [7, 8], в настоящей работе исследована возможность полимеризации соединений III, VII, IX и XIII.

1,6:2,3-диангидро-4-O-метил-β-D-талопиранозу (III) получали следующим образом. Раствор 3,3 г (9,2·10⁻³ моля) 1,6-ангидро-2-O-тозил-3,4-O-изопропилен-β-D-галактопиранозы [9] в 30 мл 20%-ной уксусной кислоты кипятили 1,5 ч с обратным холодильником. Реакционную смесь лиофилизовывали, остаток растворяли в 80 мл абс. метанола, прибавляли раствор метилата натрия (2,0·10⁻² моля) в 10 мл абс. метанола и выдерживали 24 ч при 20°. Нейтрализовывали раствором HCl, упаривали, сухой остаток экстрагировали теплым хлороформом (3×25 мл). Экстракт упаривали до сиропа, растворяли в 3,3 мл ДМФА и 10 мл метилиодида, прибавляли 3,25 г Ag_2O , перемешивали 4 ч. Реакционную смесь фильтровали, упаривали до сиропа. Хроматографированием на силикагеле с последующей кристаллизацией из смеси гексан — эфир получали 1,2 г (83%) продукта III. Т. пл. 50–52°, $[\alpha]_D^{20} -103,4^\circ$ ($c = 9,6$, CHCl_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), $\delta = 97,1$ (C1); 74,8 (C4); 68,9 (C5); 63,3 (C6), 57,2; 56,7 (C2, OCH_3) и 47,5 м.д. (C3).

1,6:2,3-диангидро-β-D-ликсопиранозу (IX) и 1,6:2,3-диангидро-4-O-бензил-β-D-аллопиранозу (VII) получали согласно [10, 11]. 2,3-Ангидро-4,6-O-бензилиден-α-метил-D-маннопиранозид (XIII) был любезно предоставлен А. Ф. Свиридовым.

Исследованные соединения полимеризовали в цельнопаянных системах под действием бутилцелозольволята калия в растворе ТГФ в условиях, аналогичных [7, 8]. «Соединение не полимеризуется» означает, что не наблюдалось образование полимеров в температурном диапазоне 50–100° при исходном соотношении мономер : инициатор равном 10 и выше в течение 24 ч. В этих условиях исследована способность к анионной полимеризации соединений III, VII, IX и XIII. Они не полимеризуются.

Анионная полимеризация мономера I протекает стереоспецифично с образованием поли(2,3)-1,6-ангидро-4-O-метил-β-D-глюкопиранозы по типу «живущих» полимеров [12]. Какие особенности строения этого соединения создают условия для осуществления безобрывной полимеризации?

Существенное отличие трициклических эпоксидов типа I от иных 1,2-дизамещенных эпоксидов заключается в том, что атом углерода в β-положении относительно направления атаки растущим активным центром (C2, согласно [7]) является угловым атомом бициклической системы, что в со-

¹ Исследована поляризуемость соединений I–III, VII, IX и XIII, среди которых мономеры I и II полимеризуются с образованием регулярных полимеров [7, 8].

ответствии с правилом Бредта запрещает элиминацию атома водорода H1. Это обстоятельство резко понижает вероятность взаимодействия активного центра с мономером I по пути альтернативному росту цепи — реакции передачи на мономер, которая в согласии со схемой 2 приводит к нестабильной бициклической системе с двойной связью в голове моста (схема 2б).

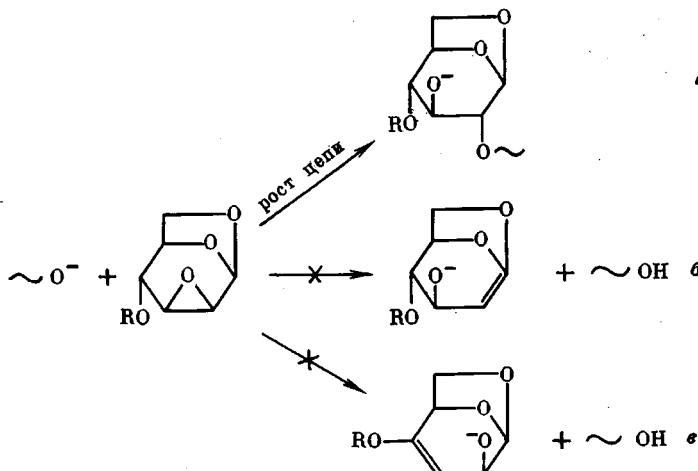


Схема 2.

Безобрывность процесса полимеризации мономера [12] в сочетании со строгой региоселективностью роста цепи [7] дают основание полагать, что атом водорода H4 не подвержен атаке растущим концом полимерной цепи (схема 2в).

Хорошо известна важная роль эфирного атома кислорода, находящегося в β -положении относительно алcoxианиона, в стабилизации ионной пары активного центра. В соответствии с этим следующим шагом в анализе окружения эпоксидной группы мономера I является оценка влияния алcoxигруппы на способность диангидридов к полимеризации. Предпринята с этой целью попытка полимеризации соединения IX была безуспешной, и это дает основания полагать, что эфирный атом кислорода при C4 играет ключевую роль в формировании активного центра полимеризации.

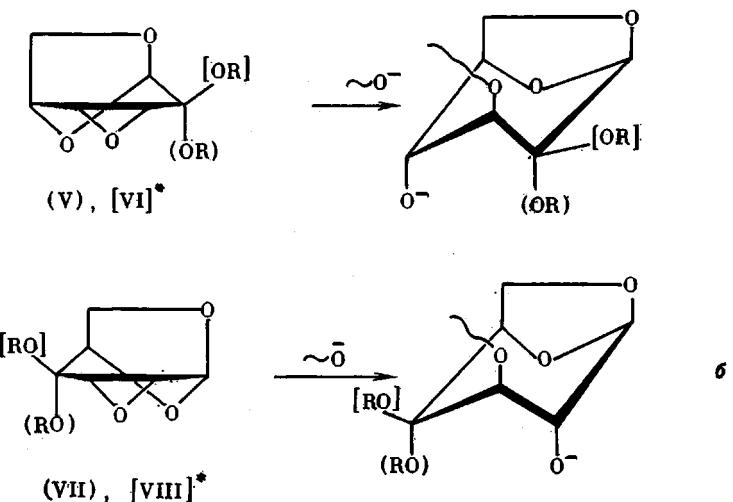
Попытаемся с учетом особенностей бициклической мостиковой структуры, а также наличия и пространственного расположения алcoxигруппы в эпоксидах 1,6-ангидросахаров оценить их способность к полимеризации.

Из-за отсутствия алcoxильных заместителей у эпоксидов X—XIII их следует исключить из рассмотрения в качестве потенциальных мономеров.

Характерной особенностью соединений V—VIII является то, что в результате их атаки нуклеофилами в соответствии с правилом диаксиального раскрытия углеводных эпоксидов, образовавшиеся алcoxианионы будут расположены в γ -положении относительно алcoxильной группы, что резко уменьшает возможность стабилизации ионной пары эфирным атомом кислорода (схема 3).

Действительно, попытка полимеризации одного из представителей этой группы эпоксидов — 1,6 : 2,3-диангидро-4-O-бензил- β -D - аллопиранозы (VII) была безуспешной, по-видимому, в результате отсутствия стабилизации ионной пары со стороны алcoxильного радикала при таком их взаимном расположении. Очевидно, соединения V—VIII также следует исключить из рассмотрения как потенциальные мономеры.

Нуклеофильное раскрытие эпоксидов I—IV приводит к требуемому вицинальному расположению алcoxианиона и алcoxильной группы. Однако между ними попарно наблюдаются более тонкие различия, проявляющиеся в том, что для эпоксидов I и II взаимное расположение алcoxианиона и алcoxильной группы будет диаксиальным (схема 4а), тогда как в случае эпоксидов III, IV это расположение аксиально-экваториальное (схема 4б).



(*-альтернативно, один из заместителей)

Схема 3

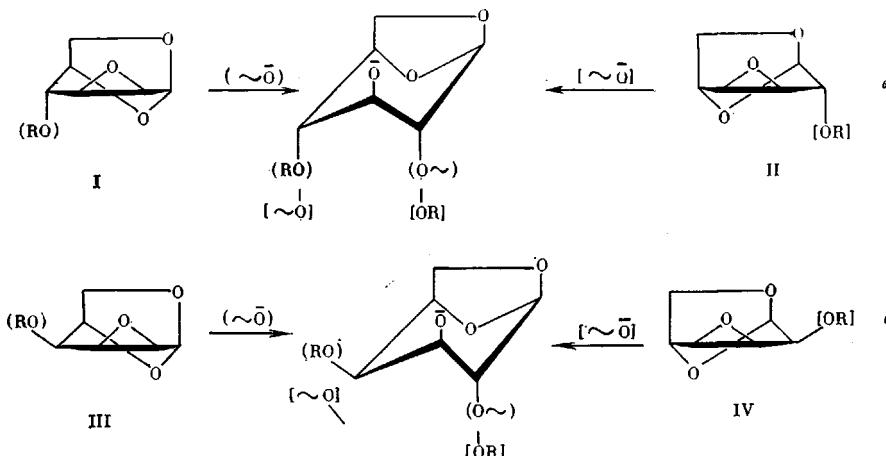


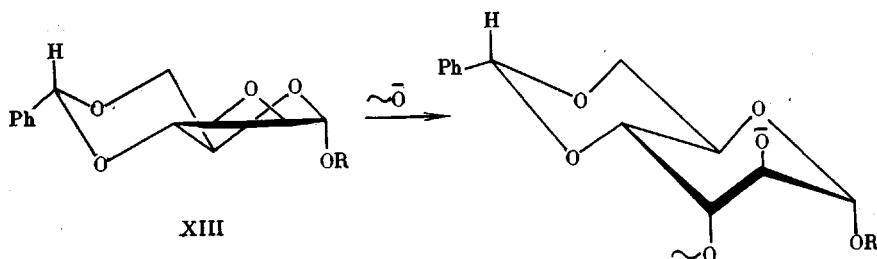
Схема 4

Для выяснения того, насколько эти пространственные различия влияют на способность соединения к полимеризации, была изучена возможность анионной полимеризации ближайшего аналога мономера I – 1,6 : 2,3-диангидро-4-O-метил- β -D-талопиранозы (III) [13]. Однако осуществить полимеризацию соединения III не удалось. Учитывая тот факт, что при нуклеофильной атаке эпоксидных групп соединений III, IV образуются идентичные по структуре анионы (схема 4б), оба этих соединения следует исключить из числа потенциальных мономеров.

И, наконец, оставшийся после рассмотрения всего ряда 1,6 : 3,2- и 1,6 : 3,4-диангидрогексапираноз эпоксид II полностью удовлетворяет предъявляемым требованиям: нуклеофильная атака этого соединения направлена по атому С4, вицинальный атом углерода С5 находится во главе бицикла, при этом расположение алcoxильной группы и алкоксианиона диаксиально. Действительно, 1,6 : 3,4-диангидро-2-O-метил- β -D-галактопираноза (II) легко полимеризуется с образованием полимера глюкоконфигурации [8].

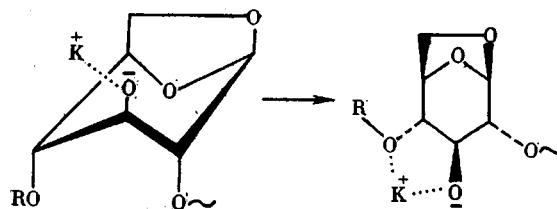
Интересно отметить, что структура аниона, аналогичная активному центру полимеризации мономера II, может быть получена при нуклеофильной атаке 2,3-ангидро-4,6-O-бензилиден- α -метил-D-маннопирано-

зода (XIII)



Однако нам не удалось получить полимер из соединения XIII. Причиной этого является, очевидно, то, что элиминация атома водорода C4 не запрещена правилом Бреда, что обусловливает передачу анионного центра на другую молекулу эпоксида XIII.

Как уже было отмечено, образовавшиеся в результате нуклеофильного раскрытия эпоксидных циклов мономеров I и II алкооксационы в конформации 1С имеют транс-расположение относительно алкооксигруппы, при этом эфирный атом кислорода находится на значительном расстоянии от ионной пары. Можно полагать, что в результате конформационного перехода 1С → В3 происходит их взаимное сближение, что обеспечивает перекрывание неподеленной ионной пары эфирного атома кислорода с вакантной орбиталью катиона и в значительной степени стабилизирует активный центр. Определенную роль в стабилизации этой стадии активного центра, возможно, играет атом кислорода пиранозного цикла



В заключение следует сказать об эфирном атоме кислорода, образующемся при атаке растущим концом полимерной цепи эпоксидного цикла мономера ($\sim\text{O}^-$). С учетом того, что этот атом связывает объемные бициклические структуры предпоследнего и последнего звеньев растущей полимерной цепи, способностью его к сольватации катиона ионной пары по стерическим причинам значительно ниже, чем атома кислорода алкооксильной группы.

Таким образом, важной особенностью строения анионно полимеризующихся эпоксидных пираноз является трициклическая структура, которая при нуклеофильном раскрытии эпоксидного цикла превращается в подчиняющуюся правилу Бредта бициклическую систему. Другой характерной особенностью является наличие в пиранозном цикле алкооксигруппы, пространственно расположенной таким образом, чтобы образовавшийся в результате раскрытия эпоксидного цикла анион и алкооксигруппа были диаксиально ориентированы в конформации 1С. Единственными соединениями полностью удовлетворяющими этим условиям, являются мономеры I и II, полимеризацией которых были получены 2,3- и 3,4-связанные производные полиглюкозы [7, 8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Schuerch C. // Advances Carbohydr. Chem. Biochem. 1981. V. 39. P. 157.
2. Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 7. С. 1543.
3. Nevin R. S., Sarkany K., Schuerch C. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 1. P. 78.
4. Uryu T., Koyama Y., Matsuzaki K. // J. Polymer Sci. Polymer Letters, 1979. V. 17. № 10. P. 673.
5. Казанский К. С. // Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1974. С. 418.
6. Inoue S., Aida T. Ring-Opening Polymerization. V. 2. N. Y.—L., 1984. P. 185.

7. Берман Е. Л., Горковенко А. А., Зубов В. П., Пономаренко В. А. // Биоорганическая химия. 1985. Т. 11. № 8. С. 1125.
8. Горковенко А. А., Берман Е. Л., Пономаренко В. А. // Биоорганическая химия. 1986. Т. 12. № 4. С. 514.
9. Hann R. M., Hudson C. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1942. V. 64. № 4. P. 925.
10. Černý M., Gut V., Pačák J. // Collect. czechoslov. chem. commun. 1961. V. 26. № 10. P. 2542.
11. Černý M., Ebert F., Pačák J. // Collect. czechoslov. chem. commun. 1974. V. 39. № 7. P. 1752.
12. Берман Е. Л., Горковенко А. А., Рогожкина Е. Д., Изюмников А. Л., Пономаренко В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 413.
13. Jeanloz R. W., Stoffyn C. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 22. P. 5682.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
9.IX 1986

STRUCTURE OF 1,6:2,3-AND 1,6:3,4-DIANHYDROHEXAPYRANOSES AND THEIR POLYMERIZATION ABILITY

Berman Ye. L., Gorkovenko A. A., Ponomarenko V. A.

Summary

Ability of 1,6:2,3- and 1,6:3,4-dianhydrohexapyranoses to anionic polymerization with opening of the epoxide cycle has been studied. The important feature of the structure of these compounds among other epoxides is the tricyclic structure transformed after opening of the epoxide cycle into the bicyclic system obeying the Bredt rule. Among dianhydrohexapyranoses under study only 1,6:2,3-dianhydro-4-O-alkyl- β -D-manno- and 1,6:3,4-dianhydro-2-O-alkyl- β -D-galactopyranose are polymerizable. For these monomers the alkoxy group in the pyranose cycle has such orientation that the anion formed as a result of epoxide cycle opening and the alkoxy group are diaxially oriented in 1C conformation.