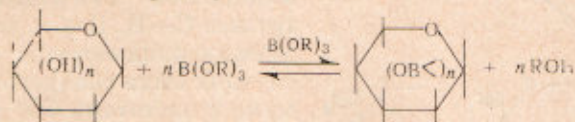


В. В. ГЕРЦЕВ, Л. А. ФРОЛОВА

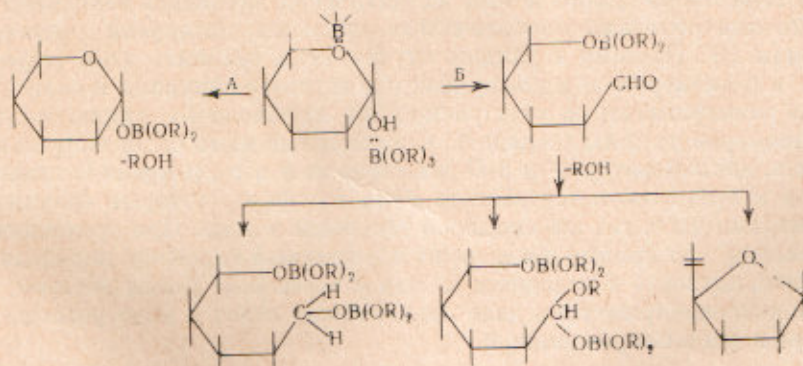
К ВОПРОСУ О ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ АЛКИЛБОРАТОВ УГЛЕВОДОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 16 IV 1971)

За время, прошедшее с момента опубликования работ Безекена (¹), знания в области синтеза, строения и стереохимии боратных комплексов углеводов и других полиолов (²) значительно расширились. Начаты исследования с использованием спектрополяриметрического метода (³). Однако во всех выполненных работах объектом исследования были лишь водные растворы борной кислоты, буры и соответствующих полиолов. Данное исследование относится к вопросу изучения строения алкилборатов углеводов, которые весьма легко гидролизуются водой и существуют лишь в сухих органических растворителях. Алкилбораты углеводов можно рассматривать как самостоятельный класс химических соединений в ряду углеводов с высокой реакционной и комплексообразующей способностью. Они образуются в результате реакции переэтерификации борных эфиров различных спиртов углеводами.



Переэтерификация моносахаридами протекает со значительным избытком борного эфира и сопровождается гомогенизацией реакционной смеси. Такие условия синтеза создают предпосылки для образования различных таутомерных форм моносахаридов, связанных с возможностью раскрытия пиранозного цикла под влиянием борных эфиров (кислот Льюиса). Координация электроноакцепторного атома бора алкилборатов с электронодонорным атомом кислорода моносахаридов может привести к двум возможным направлениям реакции: либо за счет переэтерификации борного эфира гликозидным гидроксилем закрепляется пиранозный цикл А, либо за счет координации с ацетальным кислородным атомом происходит раскрытие пиранозного цикла Б. Полученные нами данные свидетельствуют в пользу направления А.



Ранее хроматографическим анализом на бумаге было установлено, что природа углевода не меняется в результате реакции с борными эфирами (⁴), а синтез С-гликозил-производных показал, что алкилбораты моноз содержат пиранозный цикл (⁵). В продолжение изучения вопроса о возможных таутомерных превращениях алкилборатов моносахаридов нами были использованы физические методы исследования.

И.к. спектроскопия. Изучена область 730—960 см⁻¹ и.к. спектров, в которой проявляются характерные колебания циклической структуры углеводов. В этой области для производных углеводов с пиранозным циклом по данным (⁶) характеристическими являются полосы поглощения симметричных и асимметричных колебаний кольца с максимумами соответственно 756—783 и 904—930 см⁻¹, а также деформационных колебаний аномерной структуры с максимумом при 836—898 см⁻¹. В отличие от и.к. спектров производных пираноз, производные углеводов с фуранозным циклом имеют в этой области только две полосы поглощения с максимумом при 799 ± 17 и 924 ± ± 13 см⁻¹, принадлежащим соответственно колебаниям кольца и деформационным колебаниям аномерной группы С—Н. В и.к. спектрах исследуемых алкилборатов моноз во всех случаях были обнаружены три максимума с частотами 760 ± 5, 860 ± 5 и 915 ± 5 см⁻¹, которые можно отнести к характерным колебаниям пиранозной структуры алкилборатов моносахаридов. Боратная группа связи С—О—В обнаруживается полосой интенсивного поглощения между 1350—1310 см⁻¹, которая установлена и для простых алкилборатов, а полоса 1700—1725 см⁻¹, характерная для альдегидной группы, не была обнаружена.

Д. о. в.-спектрополяриметрия. Согласно правилу Чугаева, если сравнить между собой ряд аналогично построенных соединений, которые можно вывести из одного и того же оптически активного исходного вещества, то они обладают аналогичными кривыми дисперсии оптического вращения (⁷). Поэтому в данном случае, если сравнить д.о.в. определенных α- и β-аномеров до и после реакции переэтерификации и если не произошло эпимеризации за счет раскрытия пиранозного цикла, то кривые д.о.в. аномеров должны совпадать. С этой целью нами были получены кривые д.о.в. алкилборатов α- и β-D-глюкопираноз и α-, β-метил-О-гликопиранозидов в среде соответствующего борного эфира, которые сравнивались со спектрами д.о.в. тех же аномеров углеводов в воде. При сравнении было установлено, что кривые д.о.в. носят идентичный характер, определяющий их принадлежность к исходным α- или β-аномерам. Таким образом, метод д.о.в.-спектрополяриметрии дает однозначный ответ о ходе реакции переэтерификации в направлении А.

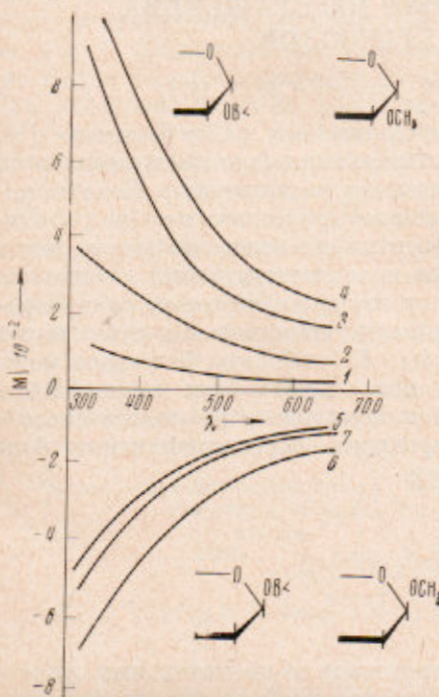


Рис. 1. Дисперсия оптического вращения. α-D-глюкопиранозы в три-н-пропилборате (1), α-D-глюкозы в воде (2), α-метил-О-гликопиранозиды в три-н-пропилборате (3), α-метил-О-гликопиранозиды в воде (4); β-D-глюкопиранозы в три-н-пропилборате (5), β-метил-О-гликопиранозиды в три-н-пропилборате (6) и β-метил-О-гликопиранозиды в воде (7)

сравнить между собой ряд аналогично построенных соединений, которые можно вывести из одного и того же оптически активного исходного вещества, то они обладают аналогичными кривыми дисперсии оптического вращения (⁷). Поэтому в данном случае, если сравнить д.о.в. определенных α- и β-аномеров до и после реакции переэтерификации и если не произошло эпимеризации за счет раскрытия пиранозного цикла, то кривые д.о.в. аномеров должны совпадать. С этой целью нами были получены кривые д.о.в. алкилборатов α- и β-D-глюкопираноз и α-, β-метил-О-гликопиранозидов в среде соответствующего борного эфира, которые сравнивались со спектрами д.о.в. тех же аномеров углеводов в воде. При сравнении было установлено, что кривые д.о.в. носят идентичный характер, определяющий их принадлежность к исходным α- или β-аномерам. Таким образом, метод д.о.в.-спектрополяриметрии дает однозначный ответ о ходе реакции переэтерификации в направлении А.

Авторы выражают благодарность проф. В. М. Потанову за предоставленную возможность снять спектры д.о.в.

Первый московский медицинский
институт им. И. М. Сеченова

Поступило
8 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Bösen, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 4, 189 (1949). ² Е. М. Шварц, Комплексные соединения бора с полиоксисоединениями, Рига, 1968. ³ В. М. Потанов, О. Г. Яблокова, А. П. Терентьев, *ДАН*, 183, № 4, 838 (1968). ⁴ В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, *Высокомолек. соед.*, 6, № 8, 1458 (1964). ⁵ В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, *ЖОХ*, 36, 1918 (1966). ⁶ S. A. Barker, E. J. Bourne, *J. Chem. Soc.*, 1954, 171, 3468, 4211. ⁷ Л. А. Чугаев, А. Г. Огородников, *Zs. phys. Chem.*, 85, 481 (1913). (Избр. тр. 2, Изд. АН СССР, 1955, стр. 436).