

УДК 547.917+541.128

## ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОТ ЛЬЮИСА В ХИМИИ УГЛЕВОДОВ

*Р. И. Сарыбаева, В. А. Афанасьев, Г. Е. Заиков,  
Л. С. Щелхова*

В обзоре систематизированы результаты исследований по использованию кислот Льюиса в качестве катализаторов химических превращений углеводов, включая полисахариды. Данные по действию льюисовских кислот сгруппированы по типам химических реакций, характерных для рассматриваемого класса. Показаны возможности и некоторые ограничения их практического использования.

Библиография — 167 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

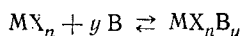
I. Введение . . . . .	1395
II. Изомерные превращения О-гликозидов . . . . .	1396
III. Образование гликозилгалогенидов . . . . .	1398
IV. Расщепление и образование углерод-кислородных связей . . . . .	1400
V. Превращения тиацеталей сахаров . . . . .	1405
VI. Образование углерод-углеродных связей . . . . .	1407

## I. ВВЕДЕНИЕ

В химии углеводов широко используется катализ кислотами и основаниями бренстедовского типа <sup>1-3</sup>. Систематические исследования кинетики реакций в условиях гомогенного кислотно-основного катализа привели к установлению ряда качественных и количественных закономерностей влияния кислотности среды на кинетические и активационные параметры, равновесие и механизм многих реакций простых сахаров (см., например, <sup>4-10</sup>). В свою очередь изучение механизма этих реакций способствовало установлению основных закономерностей кислотно-основного катализа и развитию физико-органической химии <sup>11-14</sup>.

Несколько иначе обстоит дело с применением в химии углеводов кислот Льюиса (ЛК). Нельзя сказать, что агенты этого типа вообще оставались вне поля зрения химиков, специализирующихся в области углеводов. Так, еще в 1892 г. Штокхаузен и Гаттерман <sup>15, 16</sup>, а затем в 1926 г. Кунц и Хэдсон <sup>17</sup> обратили внимание на образование хлорпроизводного дисахарида при обработке октаацетата лактозы раствором хлористого алюминия в хлороформе. Было показано, что замещению на хлор подвергается ацетильная группа при гликозидном центре (C<sub>(1)</sub>). Выделенный из реакционной смеси кристаллический продукт получил название неолактозы. В последующие годы исследователи неоднократно обращались к ЛК с целью выяснения возможностей использования их в препаративной химии сахаров. В ряде случаев эти исследования привели к существенному развитию методов химии углеводов. Что же касается теоретического аспекта катализа под действием ЛК, то эта проблема вообще не подвергалась какому-либо систематическому изучению. Целесообразно обобщить имеющиеся в литературе сведения и наметить основные тенденции в развитии льюисовского катализа как метода в химии углеводов.

В подавляющем большинстве работ в качестве ЛК использовались соединения типа  $\text{MX}_n$ , где X — галоген, М — центральный атом, выполняющий функции акцептора электронных пар. Неоднократно предпринимались попытки систематизации соединений этого типа по их кислотным и каталитическим функциям<sup>18–20</sup>, однако они не привели к разработке универсальной шкалы кислотности. Наиболее удачной представляется шкала относительной кислотности  $\text{MX}_n$ , полученная на основе валентных взаимодействий кислоты Льюиса с основанием по измерениям констант равновесия этих реакций<sup>19</sup>:



Эта шкала, в общем, неплохо согласуется с данными эксперимента (например, с химическими сдвигами  $\alpha$ -протонов в спектрах ПМР в ряду кислородсодержащих соединений, координированных с ЛК)<sup>20</sup>. Применительно к ионам металлов переменной валентности, Моисеевым<sup>21</sup> по аналогии с функцией Гаммета  $H_0$  предложена функция апротонной кислотности  $\theta_m$ , которая может быть использована для оценки процессов образования  $\pi$ -комплексов ионов с ненасыщенными соединениями.

Квантовохимическими расчетами показано, что при оценке кислотности ЛК следует учитывать не только электронную структуру центрального атома, но и пространственную конфигурацию комплекса ЛК с основанием<sup>22, 23</sup>. В целом проблема спектра кислотности ЛК пока еще далека от полного решения, что является серьезным препятствием на пути разработки количественной теории.

Механизмы льюисовского катализа реакций углеводов, как и при протонном катализе, могут быть представлены схемами, предусматривающими взаимодействие центрального атома ЛК с гетероатомами углеводной молекулы с образованием координационной или ковалентной связей. Однако, за исключением отдельных работ эпизодического характера<sup>24–28</sup>, экспериментальных исследований, посвященных вопросам комплексообразования углеводов с ЛК, пока еще слишком мало для того, чтобы сколько-нибудь уверенно судить о роли координационных соединений в катализе реакций сахаров. Вопрос о возможности активации молекул за счет протонной кислоты, выделяющейся на стадии координации ЛК с гетероатомом (например,  $\text{HB} + \text{MX}_n \rightarrow \text{HB} \cdot \text{MX}_n \rightarrow \text{B} - \text{MX}_n + \text{HX}$ ), вообще не обсуждался в литературе. Между тем такая возможность должна быть учтена при анализе механизмов льюисовского катализа, особенно при проведении реакций в присутствии следов воды. В настоящем обзоре литературные данные сгруппированы по принадлежности их к характерным реакциям простых сахаров и полисахаридов.

## II. ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ О-ГЛИКОЗИДОВ

Как известно<sup>1</sup>, О-гликозиды в отличие от моносахаридов и N-гликозидов не подвергаются в умеренно кислых водных растворах аномеризации. В рамках общих представлений о катализе кислотами Бренстеда<sup>6, 13</sup> устойчивость О-гликозидной системы может быть объяснена малой основностью протоноакцепторов — циклического и гликозидного кислородных атомов — ответственных за кислотную активацию молекулы. Заметная протонизация этих центров может наблюдаться лишь в концентрированных растворах кислот, однако в этом случае явление аномеризации маскируется интенсивно протекающим кислотным гидролизом О-гликозидной связи. Аномеризацию, не осложненную гидролитическим распадом О-гликозидной системы, можно наблюдать в неводных

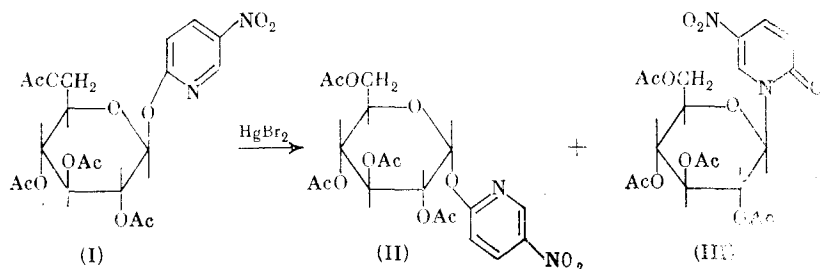
средах, например, в кислом метанольном растворе метил-β-D-глюкопиранозид<sup>29</sup> или в инертных органических растворителях, содержащих добавки ЛК.

Впервые это явление наблюдал Паксу<sup>30-32</sup> при непродолжительном кипячении тетраацетил-β-метилглюкозида, тетраацетил-β-циклогексилглюкозида и гептаацетил-β-метилцеллобиозида в присутствии  $TiCl_4$  или  $SnCl_4$  в сухом хлороформе. Аномеризации подвергаются также полные ацетаты и бензоаты сахаров под действием  $BF_3$  в хлороформе,  $HgBr_2$  в бензоле и ряда других ЛК в неводных средах<sup>33-39</sup>. В отличие от алкилпроизводных, гликозиды с ароматическими О-агликонами заметным образом не аномеризируются в аналогичных условиях<sup>40</sup>. Введение электроакцепторного агликона в значительной степени подавляет аномеризацию и одновременно увеличивает вероятность расщепления гликозидной связи и галогенирования гликозидного атома. В настоящее время аномеризация под действием неводных растворов  $TiCl_4$  используется в препаративной химии углеводов для получения труднодоступных аномерных форм О-гликозидов (см., например<sup>39, 41</sup>).

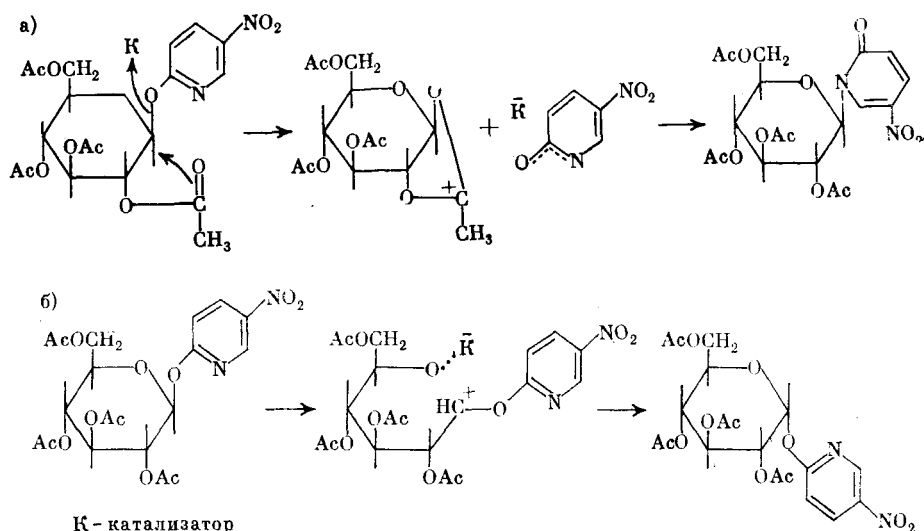
Относительно механизма аномеризации имеются противоречивые суждения, что, впрочем, можно сказать и о других реакциях гликозидного центра<sup>5</sup>. Вопрос о деталях механизмах катализа реакций углеводов относится к числу наименее ясных в химии сахаров. Речь идет не о кинетическом описании реакционных систем, а о выборе наиболее вероятной схемы координации каталитического агента с активными центрами и механизме последующего превращения активированных молекул.

Согласно Линдбергу<sup>34</sup>, аномеризация протекает по пути раскрытия углеводного кольца с образованием и последующей циклизацией промежуточного продукта. Схема Лемье<sup>40</sup> предусматривает координацию катализатора как по циклическому, так и по гликозидному кислородным атомам и возможность протекания реакции с гетеролизом гликозидной или внутренней полуацетальной связи, но без образования кинетически обнаруживаемых ионов.

Аномеризация О-гликозида (I) в присутствии  $HgBr_2$  сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой (О,N-трансгликозилированием), результатом которой является образование β-аномера N-гликозида (III)<sup>42</sup>:



Указанная перегруппировка под действием ЛК изучена в ряде работ<sup>38, 42-44</sup>. Предложенные механизмы катализа предусматривают две возможности координации ЛК — с гликозидным (а) или циклическим (б) кислородными атомами, из которых первая приводит к внутримолекулярному О,N-трансгликозилированию, а вторая — к аномеризации исходного О-гликозида:



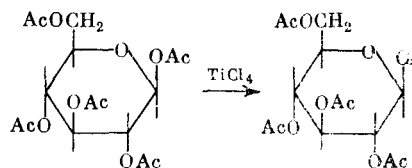
Активность ЛК в реакции аномеризации (б) возрастает в следующем порядке:  $\text{TiCl}_4 < \text{SbCl}_5 < \text{SnCl}_4 < \text{CdCl}_2 < \text{ZnBr}_2 < \text{HgBr}_2$  <sup>38</sup>.

ЛК, по-видимому, способны вызывать реакцию эпимеризации в углеводах. Так, например, *D*-маннозо-6-фосфат в ацетатном буфере при pH 6 и 50° С эпимеризуется в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др. в *D*-фруктозо-6-фосфат и *D*-глюкозо-6-фосфат <sup>45</sup>. Авторы высказывают предположение, что способность ионов металлов катализировать реакцию изомеризации определяется их свойствами как кислот Льюиса; селективность реакции по существу не зависит от катализатора: во всех случаях образуется *D*-фруктозо-6-фосфат.

Другим видом изомеризации, протекающей под действием ЛК, является реакция Амадори, кинетика которой была изучена в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  в безводном диоксане <sup>46</sup>.

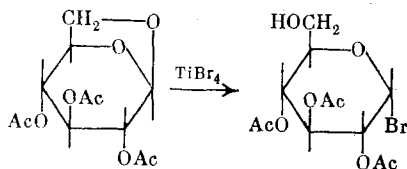
### III. ОБРАЗОВАНИЕ ГЛИКОЗИЛГАЛОГЕНИДОВ

По отношению к углеводам галогениды элементов IV группы выступают не только как катализаторы, но и как эффективные галогенирующие агенты — обстоятельство, которое всегда следует иметь в виду при анализе механизмов льюисовского катализа. При введении в реакцию полностью или частично ацетилированных сахаров в неполярных или малополярных средах замещению на галоген подвергается главным образом заместитель при С(1) <sup>45-47</sup>. На этой основе разработан метод синтеза гликозилгалогенидов <sup>47, 48</sup>, позволяющий получать нестабильные аномерные формы гликозилгалогенидов. Например, тетраацетат  $\beta$ -*D*-глюкопиранозилхлорида может быть получен с хорошим выходом при кратковременной обработке  $\beta$ -*D*-глюкозы бензольным раствором  $\text{TiCl}_4$ :

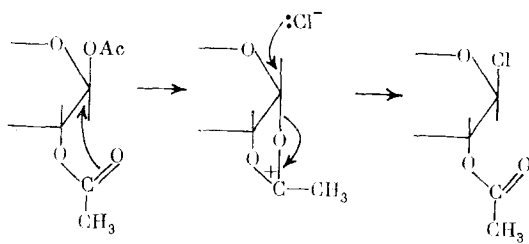


При дальнейшем воздействии  $\text{TiCl}_4$  на  $\beta$ -аномер происходит его аномеризация и образование термодинамически более устойчивого в усло-

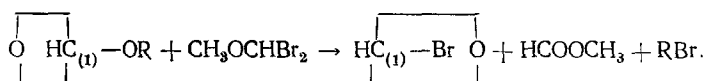
виях льюисовского катализа  $\alpha$ -аномера. Аналогичное действие оказывает и безводный  $\text{AlCl}_3$  в хлороформе<sup>47, 49–51</sup>. Обработка триацетата лево-глюкозана раствором  $\text{TiBr}_4$  вызывает образование 2,3,4-три-О-ацетил- $\alpha$ -глюкозилбромид<sup>52</sup>.



Аналогичное действие оказывает  $\text{TiCl}_4$  на гексаацетаты 1,6-ангидридо-целлобиозы<sup>53</sup> и 1,6-ангидро-мальтозы<sup>54</sup>. При использовании галогеноводородов в качестве галогенирующих агентов реакция завершается образованием смеси аномерных форм гликозилгалогенидов, в которой преобладает более устойчивый  $\alpha$ -аномер. В отличие от этого, реакция галогенирования с участием галогенидов элементов III и IV групп контролируется кинетическими факторами и может быть остановлена на стадии образования  $\beta$ -аномеров. В случае ацетильных производных сахаров механизм замещения агликона на галоген может быть представлен схемой с участием соседней ацетильной группы<sup>55, 56</sup>:



Эффект соучастия соседних групп играет важную роль в стереохимических маршрутах реакций гликозидного центра<sup>1</sup>, и исследование его необходимо для разработки путей стереонаправленного синтеза производных сахаров. Установлено, например, что при меркаптолизе пентаацетатов глюкозы и маннозы в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  реакционная способность  $\beta$ -аномеров значительно выше, чем  $\alpha$ -аномерных форм<sup>57</sup>. Измерение скорости обмена ацетоксигруппы при  $\text{C}_{(1)}$  в пентаацетатах глюкозы и маннозы с однозамещенным ацетатом хлорида олова в присутствии  $\text{SnSi}_4$  в хлороформе показало, что 1,2-транс-аномерные формы реагируют значительно быстрее по сравнению с 1,2-цис-аномерами<sup>58</sup>. Эти наблюдения позволили сделать вывод о внутримолекулярной нуклеофильной атаке ацетильной группы при  $\text{C}_{(2)}$  на гликозидный центр, ослабляющей гликозидную связь (внутримолекулярный нуклеофильный катализ). Ацетилированные производные пентоз, гексоз и дисахаридов, а также частично ацетилированные сахара со свободными гликозидным гидроксидом в присутствии каталитических количеств  $\text{ZnCl}_2$  в среде хлороформа легко реагируют с  $\alpha$ -галогенэфирами с образованием ацетогалогеноз<sup>59–61</sup>:

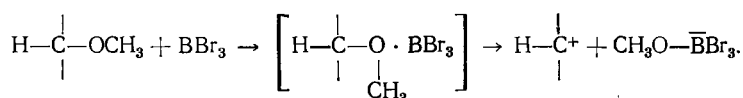


Выходы  $\alpha$ -бромпроизводных тетра- и пентаацетатов моносахаридов колеблются в пределах 50–60%<sup>59</sup>.

#### IV. РАСЩЕПЛЕНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОД-КИСЛОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

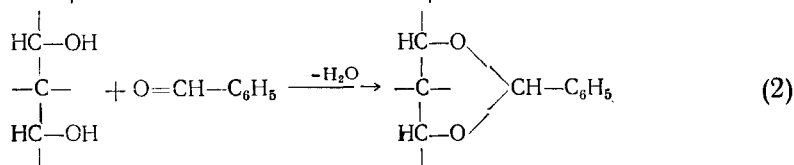
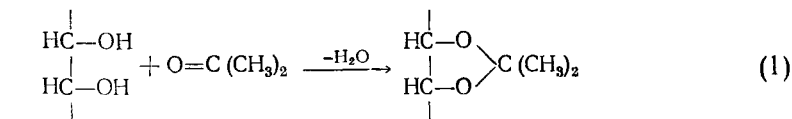
##### 1. Химические превращения по гидроксильным группам

Разработан <sup>62-66</sup> эффективный низкотемпературный метод деметилирования производных сахаров под действием галогенидов бора. Эти же катализаторы могут быть использованы также для деацетилирования и снятия ацетальной защиты. Например, для исчерпывающего деметилирования 2,3,4,6-тетра-О-метилглюкопиранозы достаточно получасового выдерживания эфира в хлористом метиле в присутствии  $\text{BBr}_3$  при  $-80^\circ\text{C}$  <sup>49</sup>. Применение  $\text{BCl}_3$  в тех же условиях приводит лишь к частичному деметилированию (в то время как хлористый водород расщепляет только гликозидную связь и не затрагивает простые эфирные связи <sup>65</sup>), причем отщепление метильной группы может сопровождаться эпимеризацией у атома углерода, подвергшегося О-деметилированию <sup>67</sup>. Моносахариды вполне устойчивы к действию  $\text{BCl}_3$ , за исключением *D*-фруктозы и *L*-сорбозы, деметилирование которых сопровождается образованием в заметных количествах 5-оксиметилфурфурола <sup>68</sup>. Замечено, что  $\text{BCl}_3$ , в отличие от  $\text{BBr}_3$ , не расщепляет гликозидные связи в дисахаридах. В процессе деметилирования возможно также протекание поликонденсации с образованием ди- и олигосахаридов <sup>63</sup>. Сведений о механизме реакций деметилирования в литературе нет. Полагают, что на первой стадии имеет место гетеролиз углерод-кислородной связи, протекающей по схеме <sup>64</sup>:



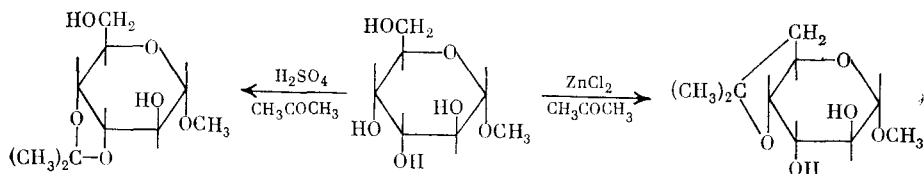
Широкое применение ЛК находят в химии углеводов, включая полисахариды, для синтеза эфиров, в том числе с целью избирательной защиты гидроксильных групп. Удобной метилирующей системой для синтеза метиловых эфиров сахаров является смесь  $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{BF}_3$  (или эфират  $\text{BF}_3$ ) <sup>68-72</sup>. Например, на этой основе был предложен способ получения 2-О-метил-*D*-галактозы, заключающийся в обработке 4,6-О-бензилиден-3-О-бензоил-β-бензил-*D*-галактопиранозиды избытком  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в растворе метиленхлорида в присутствии эфирата  $\text{BF}_3$  с последующими дебензоилированием под действием алюмогидрида лития и гидрогенолизом над палладированным углем <sup>69</sup>.

Большое применение в химии углеводов получил безводный хлористый цинк в качестве катализатора избирательной защиты гликольных ОН-групп в виде изопропилиденовых и бензилиденовых производных <sup>73-75</sup>:



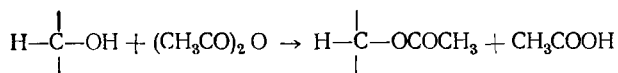
При синтезе изопропилиденовых производных (1) могут быть использованы как сильные минеральные кислоты, так и  $\text{ZnCl}_2$  <sup>75-77</sup>. Для получения же бензилиденовых производных (2) применяется главным образом

$\text{ZnCl}_2$  <sup>74, 78–82</sup>. При введении изопропилиденовой защиты в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  формируется преимущественно шестичленное *m*-диоксановое кольцо, менее устойчивое по сравнению с пятичленным диоксолановым кольцом, образующимся при катализе протонными кислотами <sup>83</sup>:



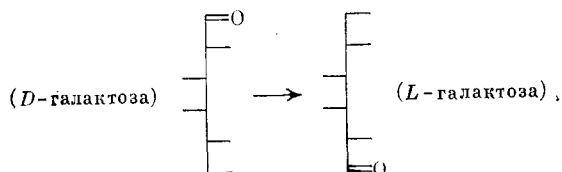
Аналогичная тенденция наблюдается и при катализе хлористым цинком реакции образования бензилиденовых производных <sup>74, 78, 84</sup>. Это правило, впрочем, соблюдается не вполне строго. Структура кольцевой защиты зависит не только от природы катализатора, но и от того, в какой форме участвует в реакции исходный моносахарид — раскрытой или циклической. В частности, при ацетонировании *O*-гликозидов с циклической структурой изопропилиденовая защита обнаруживается как в виде *m*-диоксанового, так и диоксоланового кольца. В раскрытые же формы моносахаридов изопропилиденовая защита входит главным образом в виде диоксоланового фрагмента.

Широко используемая в препаративной химии сахаров реакция ацетилирования



катализируется как кислотными, так и основными катализаторами. Из применяемых в этой реакции ЛК наибольшее распространение получил  $\text{ZnCl}_2$ . В присутствии  $\text{ZnCl}_2$  успешно ацетируется фруктоза <sup>85, 86</sup>, соли альдоновых кислот <sup>87</sup>, целлюлоза <sup>88</sup> и другие производные. Добавки  $\text{BF}_3$  ускоряют ацетилирование уроновых кислот уксусным ангидридом <sup>81, 89</sup>. Как и в других реакциях сахаров, осложняющим фактором является аномеризация частично или полностью ацетилированных форм. В присутствии кислотных катализаторов равновесие по мере увеличения температуры смещается в сторону преимущественного накопления  $\alpha$ -аномера. Поэтому  $\text{ZnCl}_2$  можно использовать для получения  $\alpha$ -аномера непосредственно в процессе ацетилирования смесью уксусного ангидрида и уксусной кислоты. Например, для получения  $\alpha$ -аномера пентаацетата галактопиранозы достаточно обработки  $\beta$ -аномера ацетилирующей смесью в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  <sup>90, 91</sup>.

Отметим, что на основе реакции ацетилирования в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  Михель с сотр. <sup>92, 93</sup> осуществили (*D*—*L*)-изомеризацию производного галактозы по схеме:



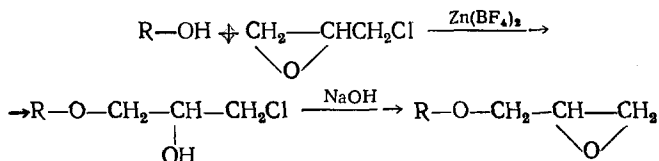
т. е. путем превращения 6-оксигруппы в альдегидную группу, а гликозидного центра — в первично-спиртовый фрагмент. Ими было показано, что обработка 6-тозил-2,3,4,5-тетра-*O*-ацетил-аль-*D*-галактозы хлористым цинком в среде уксусного ангидрида приводит к образованию рацемиче-

ской смеси *D*- и *L*-форм гептаацетата галактозы. Через тридцать лет Михель снова обратился к изучению этого превращения и с помощью меченой по  $C_{(1)}$  галактозы подтвердил справедливость принципиальной схемы изомеризации<sup>94</sup>.

Показано, что  $BF_3$  в безводном диоксане катализирует реакцию образования 4,6-О-метилден-метил-*D*-гликопиранозидов при взаимодействии метилгликопиранозидов с формальдегидом<sup>95</sup>. Кроме того,  $BF_3$  и  $SbCl_5$  в метилхлориде катализируют реакции присоединения гликозидных фрагментов по свободным ОН-группам ацетилцеллюлозы при взаимодействии последней с О-защищенными тио-, О- и N-гликозидами<sup>96</sup>. Степень замещения варьирует в пределах 0,1—0,47 в зависимости от природы гликозилирующего агента. По сравнению с  $BF_3$  и  $SbCl_5$ , такие ЛК, как  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $TiCl_4$  и  $ZnCl_2$ , оказались менее эффективными агентами в реакции замещения.

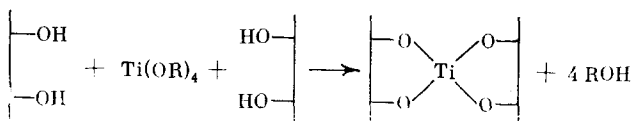
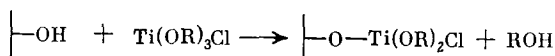
Применяются ЛК также в химии полисахаридов, в частности, целлюлозы для синтеза ее алкил- и ацилпроизводных. Сравнительные исследования показали, что по каталитической активности в реакции этерификации целлюлозы ЛК располагаются в ряд<sup>97</sup>:  $FeCl_3 > SbCl_5 > AlCl_3 > TiCl_4 > SnCl_4 > ZnCl_2 > BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 > HgCl_2$ .

Изучено влияние ЛК на процессы взаимодействия целлюлозы, ацетил-, диальдегид- и карбоксиметилцеллюлозы с бутадиен-эпоксидом<sup>98</sup>. Показано, что реакция целлюлозы с эпихлоргидрином в присутствии фторбората цинка с последующей обработкой полученного продукта разбавленным раствором  $NaOH$  приводит к образованию простого эфира целлюлозы, содержащего свободную эпоксигруппу<sup>99</sup>:



Однако сравнительное изучение влияний добавок кислот и оснований на взаимодействие целлюлозы с различным ароматическим моно- и бифункциональными эпоксипроизводными свидетельствует о том, что ЛК по сравнению со щелочными агентами все же менее пригодны для получения простых эфиров целлюлозы, так как они инициируют ряд побочных процессов, возникающих вследствие деструкции макромолекул<sup>100</sup>.

Взаимодействие  $TiCl_4$ , алкоксититанатов и ортоэфиров титановой кислоты с полиолами, незамещенными сахарами и целлюлозой приводит к частичному или полному замещению атомов хлора и алкоксигрупп и образованию связей  $Ti-O-C$  в результате обменного взаимодействия со свободными ОН-группами углеводных цепей<sup>101, 102</sup>, например:





В качестве акцептора хлористого водорода используют аммиак, пиридин, формамид или диметилформамид. В отличие от комплексных соединений  $TiCl_4$  с ацетилированными сахарами, титансодержащие эфиры сахаров и целлюлозы гидролитически устойчивы в слабощелочных и нейтральных средах.

Каталитический эффект оказывают ЛК в реакции переэтерификации нитратов целлюлозы хлорангидридами карбоновых кислот<sup>103-106</sup>. При этом содержание азота в продукте замещения в фиксированный момент времени приблизительно экспоненциально зависит от концентрации катализатора. Например, для реакции взаимодействия нитрата целлюлозы и хлористого ацетила при 20° С зависимость содержания азота в полученном продукте от концентрации  $AlCl_3$  через 60 мин после начала реакции имеет вид<sup>106</sup>:

$$\ln [N], (\%) = 2,50 - 0,25 [AlCl_3], \quad r = 0,98.$$

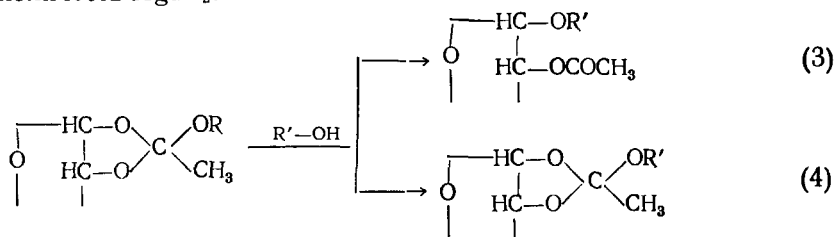
Возможные механизмы этой реакции разбираются в работе<sup>103</sup>.

## 2. Образование и распад гликозидных связей

Получение N-гликозидов с агликонами сильной и умеренной основности, как правило, не представляет особых трудностей<sup>107</sup>. Более актуальной является проблема нахождения эффективных (и особенно стереоизбирательных) методов синтеза гликозидов с малоосновными агликонами, в частности, синтеза O-гликозидов<sup>4</sup>. В поисках этих методов нередко обращались к изучению действия ЛК. Так, в<sup>108</sup> предложили использовать  $ZnCl_2$  для получения тиогликозидов, а в<sup>109</sup> — безводный  $AlCl_3$  для синтеза O-арилгликозидов по Гельфериху. Однако наибольшие успехи были достигнуты при использовании солей ртути в качестве инициаторов реакций образования гликозидных связей<sup>50, 56, 110-112</sup>.

В лабораторной практике широкое распространение получил вариант Земплена — Гельфериха метода O-гликозилирования по Кенигсу — Кнорру<sup>113, 114</sup>, по которому для получения O-алкилгликозидов в органический растворитель (бензол, хлороформ, нитрометан, ацетонитрил) вводят добавки ацетата или цианида ртути. Этим добавкам отводится роль акцепторов хлористого водорода, который элиминируется из исходных ацилгалогенов, хотя не исключено, что они выполняют также и каталитические функции, присущие ЛК. Из отдельных сообщений можно отметить катализ хлоридом ртути образования O-гликозидных связей производных 2-дезоксисахаров<sup>115-117</sup>.

Кочетковым с сотр.<sup>118, 119</sup> был предложен и в дальнейшем существенно развит<sup>120-124</sup> метод синтеза O-гликозидов при взаимодействии каталитических количеств  $HgBr_2$ :



Направленность реакции сильно зависит от природы растворителя и количества катализатора. Так, в дихлорэтане протекает преимущественно переэтерификация (4) с образованием нового ортоэфира. При исполь-

зовании же нитрометана и при концентрациях  $\text{HgBr}_2$ , не превышающих  $8 \cdot 10^{-3}$  моля на 1 моль исходного ортоэфира, реакция направляется в сторону гликозилирования (3) <sup>125</sup>. Этим способом были получены некоторые дисахариды и полисахариды <sup>126–128</sup>.

Одно из многообещающих направлений в химии углеводов — исследование по разработке направленных методов синтеза полисахаридов <sup>1, 129</sup>. Интенсивное развитие работ по этой проблеме связано с задачами отыскания новых биополимеров — заменителей плазмы крови, антикоагулянтов и т. д. Как правило, кислотно-катализируемая поликонденсация простых сахаров с незамещенными ОН-группами приводит к получению олиго- и полисахаридов с различным набором полуацетальных и эфирных связей между моносахаридными звеньями и неупорядоченной разветвленной структурой. Кислоты Льюиса для ускорения процессов синтеза полисахаридов применялись лишь в очень небольшом числе работ. Можно отметить полимеризацию 1,6-ангидроглюкозы в присутствии галогенидов бора, алюминия и железа <sup>130</sup>, 1,4-ангидро-2,3,6-три-О-бензил-глюкопиранозид в присутствии эфира трехфтористого бора и пятифтористых сурьмы и фосфора <sup>131</sup>, сополимеризацию О-замещенных производных 1,6-ангидроглюкозы и 1,6-ангидромальтозы под действием  $\text{PF}_3$  в хлористом метиле при низких температурах <sup>132</sup>. Под действием  $\text{ZnCl}_2$  происходит полимеризация тетраацетата  $\beta$ -D-маннопиранозид с образованием олигомеров <sup>133</sup>. Действием цианида ртути в кипящем нитрометане на 2,3,4,2',3',4'-гекса-О-ацетил-6-трет-бутил-мелибиозилхлорид с последующим деацетилированием по Земплеру получен с выходом  $\sim 10\%$  регулярно построенный линейный полимер <sup>134</sup>.

Для направленного синтеза олиго- и полисахаридов перспективным представляется ортоэфирный метод образования О-гликозидных связей <sup>126, 127</sup>. Продолжительная обработка частично замещенных ортоэфиров сахаров (с одной свободной ОН-группой) небольшими количествами  $\text{HgBr}_2$  в кипящем нитрометане приводит к образованию регулярных полисахаридов. Этим способом были получены, в частности, галактоглюкан — гетерополисахарид, состоящий из чередующихся остатков  $\alpha$ -галактопиранозы и  $\alpha$ -глюкопиранозы, соединенных 1,6-связями (молекулярный вес  $\sim 1500$ ), и арабинан — полисахарид, построенный из остатков  $\alpha$ -L-арабинофуранозы с  $\alpha$ -гликозидными связями (молекулярный вес  $\sim 8000$ ) <sup>126</sup>.

Сведений о каталитической активности ЛК в реакциях расщепления О-гликозидных связей сравнительно немного. Кинетическими исследованиями <sup>135–137</sup> установлено сильное деструктурирующее действие  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{SnCl}_4$  в неполярных растворителях по отношению к ацетальным связям целлюлозы. Уже в первые 5–10 мин с начала реакции средняя степень полимеризации ( $\text{СП}_{\text{ср}}$ ) достигает своей низшей величины (150–200) и остается постоянной практически без изменения даже в течение 10 час действия деструктурирующего агента. При этом температура не оказывает существенного влияния на кинетику процесса. Так, выдерживание хлопковой целлюлозы в 0,1%-ном растворе  $\text{AlCl}_3$  в сухом  $\text{CCl}_4$  в течение 5 мин вызывает падение  $\text{СП}_{\text{ср}}$  с 2200 до 200, причем в полученном образце макромолекулы с  $\text{СП} > 200$  полностью отсутствуют. Рентгенографический фазовый анализ деструктурированных образцов показал, что расположение и относительная интенсивность дифракционных рефлексов остаются такими же, как и в исходной целлюлозе. Этот результат можно объяснить тем, что деструкции подвергаются главным образом гликозидные связи в структурно неупорядоченных областях, не дающих собственной дифракционной картины. Упорядоченная же часть целлюлозного волокна сохраняет в процессе обработки деструктурирующим аген-

том свою надмолекулярную структуру. Распада с концов цепей практически не происходит.

Большое влияние на кинетику деструкции оказывает растворитель, применяемый в качестве среды ведения процесса<sup>138</sup>. Показано, что степень деструкции целлюлозы 0,1 и 1%-ными растворами ЛК при 20° С в интервале 5—60 мин регулярно уменьшается с увеличением диэлектрической постоянной  $\epsilon$  неводного растворителя. Характер изменения средней степени полимеризации в зависимости от  $\epsilon$  указывает на то, что наряду с донорно-акцепторным взаимодействием за счет неподеленной электронной пары молекулы растворителя и вакантной орбитали центрального атома ЛК, существенную роль играет также последующее электростатическое взаимодействие. Так, например, влияние органических растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon < 12$ ) на степень деструкции образцов целлюлозы 1%-ными растворами  $\text{TiCl}_4$  в течение 60 мин может быть представлено зависимостью вида:

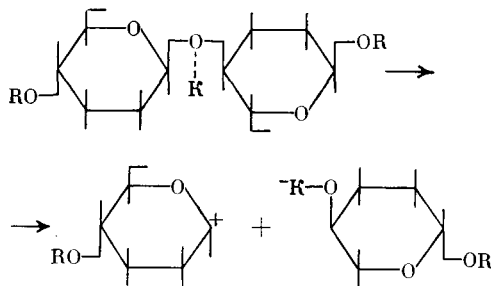
$$\text{СП}_{\text{ср}} = 259,05\epsilon - 432, \quad r = 0,995.$$

Ход кривой зависимости содержания карбонильных групп в деструктированных образцах от величины диэлектрической постоянной, количество которых определяли методом Сабокса, позволяет с большей достоверностью утверждать сделанное выше заключение: степень деструкции целлюлозы с ростом  $\epsilon$  монотонно убывает, что находит свое количественное выражение в уравнении:

$$[\text{CO}] = \frac{1,345}{\epsilon} + 0,043, \quad r = 0,940.$$

Дифференциальные кривые молекулярно-вещного распределения образцов, подвергнутых кратковременному воздействию растворов ЛК в сухих органических растворителях, в большинстве случаев имеют вид, близкий к распределению Гаусса, и свидетельствуют об образовании однородных по степени полимеризации образцов<sup>139-141</sup>, в которых водорастворимая фракция составляет величину, не превышающую 2%, а макромолекулы со степенью полимеризации выше 1000 отсутствуют.

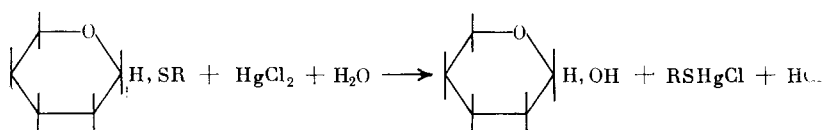
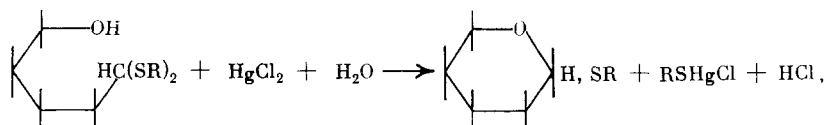
Механизм распада целлюлозной цепи может быть представлен схемой, предусматривающей координацию молекулы ЛК с циклическим или гликозидным кислородными атомами и последующий гетеролиз связи  $\text{C}(1)-\text{O}$  с образованием карбониевого иона на  $\text{C}(1)$ :



## V. ПРЕВРАЩЕНИЕ ТИОАЦЕТАЛЕЙ САХАРОВ

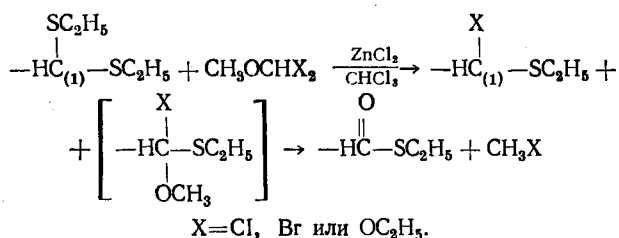
Большое значение для развития химии тиопроизводных сахаров имело установление Шнейдером и Зеппом<sup>142-144</sup>, а затем Паксу с сотр.<sup>145, 146</sup> факта образования тиогликозидов в процессе распада дитиоацеталей в

присутствии хлорной ртути. Состав продуктов распада дитиоацеталей зависит от условий проведения реакции и концентрации  $\text{HgCl}_2$ . При избытке последней наблюдается образование устойчивых и легко отделяемых комплексов дитиоацеталей с  $\text{HgCl}_2$ , которые предложены для идентификации сахаров <sup>147, 148</sup>. Степень разложения дитиоацеталей зависит от соотношения констант скоростей последовательных стадий образования тиогликозида и его распада до моносахарида:

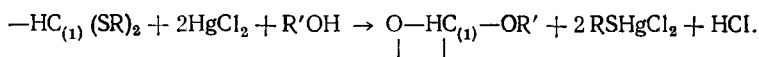


Наибольший выход наблюдается для тиоацеталей глюкозы и рибозы; для тиоацеталей маннозы и ксилозы скорость второй стадии больше первой и выделить тиогликозид из реакционной смеси практически не удается <sup>149, 150</sup>. Важно отметить, что этим путем можно синтезировать тиогликозиды в фуранозной форме. Этому способствует проведение реакции при низких температурах и введение добавок окиси ртути для связывания хлористого водорода <sup>151</sup>. Наряду с фуранозными формами образуются также и соответствующие тиогликопиранозиды <sup>152</sup>.

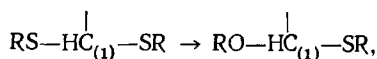
Расщепление меркапталей моносахаридов в присутствии каталитических количеств  $\text{ZnCl}_2$  и  $\alpha$ -галогенэфиров сопровождается образованием продуктов замещения одной из меркаптогрупп на атом галогена и алкоксильный остаток <sup>59</sup>:



В среде абсолютного спирта в присутствии  $\text{HgCl}_2$  распад дитиоацеталей приводит к образованию соответствующего О-алкилгликозида в фуранозной или пиранозной форме <sup>147, 151</sup>



При комнатной температуре в присутствии добавок окиси ртути получаются с высоким выходом гликофуранозиды <sup>149, 153, 154</sup>; образованию же гликопиранозидов способствует повышение температуры и кислая реакция среды <sup>155</sup>. По мнению Паксу <sup>156</sup>, в условиях реакции алкоголиза дитиоацеталей образованию О-алкилгликозидов предшествует формирование смешанного ацетала

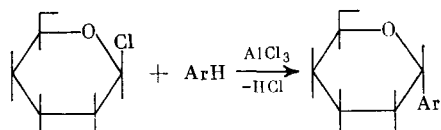


который выступает в качестве промежуточного продукта реакции О-гликозилирования. Образование подобного рода ацетальных форм экспериментально подтверждено работами <sup>157, 158</sup>.

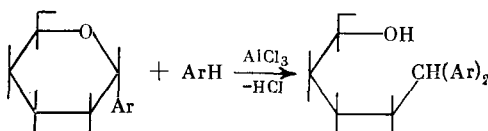
Изменение условий проведения реакции может привести к образованию диалкилацеталей, как это показано <sup>159</sup> на примере диэтилдитиоацетала *L*-рамнозы. Наибольший выход ацетала наблюдался при низкотемпературной обработке диэтилдитиоацетала фруктозы в метаноле хлорной ртутью в присутствии избытка окиси ртути <sup>156</sup>. Проведение реакции в водных растворах в присутствии  $\text{HgCl}_2$  приводит к полному снятию тиоацетальной защиты <sup>160, 161</sup>. Этот метод широко используется в химии углеводов, в частности, при синтезе ацетилированных аль-форм моносахаридов <sup>160</sup> сахаров с атомами азота в углеводном кольце <sup>162, 163</sup>, олигосахаридов <sup>164</sup>.

## VI. ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Аналогом реакции Фриделя-Крафтса в химии углеводов может служить обнаруженное Хэрдом и Боннером <sup>165, 166</sup> образование С-гликозидов в результате арилирования по С(1) ацетохлорглюкозы в присутствии безводного хлористого алюминия:



С увеличением концентрации  $\text{AlCl}_3$  наблюдается образование ациклического дизамещенного продукта арилирования:



Эта реакция осложняется рядом побочных процессов и поэтому не нашла применения для получения С-гликозидов <sup>167</sup>.

\* \* \*

Суммируя изложенное выше, отметим, что хотя ЛК и нашли довольно широкое применение для синтеза различных производных простых сахаров, все же возможности их далеко не исчерпаны. Уже сегодня ясно, что диапазон их действия гораздо шире, нежели бренстедовских кислот, широко применяемых в химии углеводов. Взаимодействие ЛК с полисахаридами изучено в значительно меньшей степени, причем исследования коснулись только целлюлозы, не затронув другие полисахариды. В своей основе они несут, за редким исключением, прикладной характер. Полученные же на сегодняшний день результаты настоятельно требуют глубокого дальнейшего развития исследований в этой области.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев, А. И. Усов, О. С. Чижов, В. Н. Шибанов, Химия углеводов, «Химия», М., 1967.
2. W. W. Pigman, Chemistry of Carbohydrates, Acad. Press N. Y., 1948.
3. В. А. Афанасьев, Механизмы активации молекул углеводов в условиях кислотно-основного катализа, «Илим», Фрунзе, 1971.
4. В. А. Афанасьев, Ф. В. Пищугин, Н. И. Трушкина, В. А. Хармац, в сб. Гомогенный катализ, Материалы I Координационного совещ. по гомогенному катализу, «Илим», Фрунзе, 1970, стр. 41.

5. В. А. Афанасьев, И. Ф. Стрельцова, Н. И. Трушкина, О. В. Дронов, Ф. В. Пищу-гин, Строение и реакционная способность N-гликозидов, «Илим», Фрунзе, 1976.
6. П. Ашмор, Катализ и ингибирование химических реакций, «Мир», М., 1966.
7. H. S. Isbell, H. L. Frush, J. Org. Chem., 23, 1309 (1958).
8. H. Simon, D. Palm, Chem. Ber., 98, 433 (1965).
9. B. Capon, B. E. Connett, Tetrahedron Letters, 1964, 1395.
10. B. Capon, Chem. Rev., 69, 407 (1969).
11. J. N. Brönsted, E. A. Guggenheim, J. Am. Chem. Soc., 49, 2554 (1927).
12. F. A. Long, M. A. Paul, Chem. Rev., 57, 935 (1957).
13. Р. Белл, в кн. Катализ. Исследование гомогенных процессов, ИЛ, М., 1957, стр. 5.
14. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», М., 1972.
15. F. Stockhausen, L. Gatterman, Ber., 25, 3521 (1892).
16. H. Skraup, R. Kreman, Monatsh., 22, 375 (1901).
17. A. Kunz, C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc., 48, 1978, 2435 (1926).
18. S. Ahrlund, J. Chatt, N. R. Davis, Quart. Rev., 12, 265 (1958).
19. Д. П. Сэтчелл, Р. С. Сэтчелл, Успехи химии, 42, 1009 (1973).
20. J. F. Deters, P. A. McCusker, R. C. Pilger, Jr. J. Am. Chem. Soc., 90, 4583 (1968).
21. И. И. Муссеев, сб. Проблемы кинетики и катализа, вып. 12, «Наука», М., 1968, стр. 50.
22. М. Е. Краснянский, А. О. Литинский, Е. И. Шифрович, Теор. и exper. химия, 10, 536 (1974).
23. I. Osamu, H. Masahiro, Chem. Letters, 1973, 567.
24. Z. Csüros, Gy. Deák, L. Fenichel, Acta. chim. Acad. Sci. Hung., 21, 169 (1959).
25. Z. Csüros, Gy. Deák, L. Fenichel, S. Holly, J. Pálincas, Там же, 56, 325 (1968).
26. Z. Csüros, Gy. Deák, I. Gyurkovics, S. Holly, M. Haraszthy-Papp, A. Török-Kalmar, E. Zará-Kaczian, Там же, 55, 347 (1968).
27. Z. Csüros, Gy. Deák, I. Gyurkovics, M. Haraszthy-Papp, E. Zará-Kaczian, Там же, 67, 93 (1971).
28. Y. Avny, R. Rahman, A. Zilkha, J. Macromolec. Sci., A6, 1427 (1972).
29. B. Capon, D. Thacker, J. Chem. Soc., 1967, 1010.
30. E. Pacsu, Ber., 61, 137, 1508 (1928).
31. E. Pacsu, J. Am. Chem. Soc., 52, 2568, 2571 (1930).
32. E. Pacsu, Methods in Carbohydrate Chem., 2, 376 (1963).
33. R. E. Reeves, L. W. Mazzeno, J. Am. Chem. Soc., 76, 2219 (1954).
34. B. Lindberg, Acta Chem. Scand., 2, 426, 534 (1948).
35. B. Lindberg, Там же, 3, 1153, 1350, 1355 (1949).
36. B. Lindberg, Там же, 5, 340 (1951).
37. I. J. Goldstein, W. J. Whelen, J. Chem. Soc., 1963, 4264.
38. D. Thacker, T. L. V. Ulbricht, Там же, 1968, 333.
39. P. M. Collins, W. G. Overend, B. A. Rauner, Carbohydr. Res., 31, 1 (1973).
40. R. U. Lemieux, W. P. Shyluk, Canad. J. Chem., 33, 120 (1955).
41. T. D. Audichya, T. R. Ingle, I. L. Rose, Indian. J. Chem., 41, 704 (1973).
42. G. Wagner, E. Fickweiler, Arch. Pharm., 298, 62 (1965).
43. G. Schmidt, J. Farkas, Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 4442 (1966).
44. Б. Н. Степаненко, Э. М. Казьмина, З. С. Дубинкина, Успехи химии, 42, 1121 (1973).
45. B. E. Tilley, D. W. Porter, R. W. Gracy, Carbohydr. Res., 27, 289 (1973).
46. S. Kolka, J. Sokolowski, Roczn. Chem., 48, 439 (1974).
47. Р. У. Лемье, в кн. Методы химии углеводов, «Мир», М., 1967, стр. 125.
48. W. A. Bonner, J. Am. Chem. Soc., 80, 3372 (1958).
49. E. Pacsu, F. V. Rich, Там же, 57, 587 (1935).
50. L. J. Haynes, F. H. Newth, Adv. Carbohydr. Chem., 10, 207 (1955).
51. W. Korytnyk, J. A. Mills, J. Chem. Soc., 1959, 636.
52. G. Zemplén, A. Gerecs, Ber., 64, 1545 (1931).
53. I. Johansson, B. Lindberg, O. Theander, Acta Chem. Scand., 17, 2019 (1963).
54. P. L. Durett, L. Hough, A. C. Richardson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, 97.
55. R. U. Lemieux, C. Brice, Canad. J. Chem., 30, 295 (1952).
56. R. U. Lemieux, Adv. Carbohydr. Chem., 9, 1 (1954).
57. R. U. Lemieux, Canad. J. Chem., 29, 1079 (1951).
58. R. U. Lemieux, C. Brice, Там же, 33, 109 (1955).
59. I. Farkas, M. Menyhart, R. Bognár, H. Gross, Chem. Ber., 98, 1419 (1965).
60. H. Gross, I. Farkas, Там же, 93, 95 (1960).
61. H. Gross, J. Gloede, Там же, 96, 1387 (1963).
62. S. Allen, T. G. Bonner, E. J. Bourne, N. M. Saville, Chem. and Ind. 1958, 630.
63. T. G. Bonner, E. J. Bourne, S. McNally, J. Chem. Soc., 1960, 2929.
64. T. G. Bonner, N. M. Saville, Там же, 1960, 2851.
65. Л. Хаф, Р. С. Теобальд, в кн. Методы химии углеводов, «Мир», М., 1967, стр. 110.
66. Т. Г. Боннер, Е. Дж. Бурн, Там же, стр. 113.
67. B. Pettersson, O. Theander, Acta Chem. Scand., B-28, 29 (1974).
68. F. R. Seymour, Carbohydr. Res., 30, 327 (1973).

69. G. J. F. Chittenden, Там же, 31, 127 (1973).
70. А. Ф. Павленко, Н. И. Белогорцева, А. И. Калиновский, Ю. С. Оводов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1593.
71. I. O. Mastronardi, S. M. Elematti, J. O. Deferrari, E. G. Gross, Carbohydr. Res., 3, 177 (1966).
72. E. G. Gros, E. M. Gruneiro, Carbohydr. Res., 23, 148 (1972).
73. A. N. de Belder, Adv. Carbohydr. Chem., 20, 220 (1965).
74. Х. Т. Флетчер, в кн. Методы химии углеводов, «Мир», М., 1967, стр. 161.
75. О. Т. Шмидт, Там же, стр. 162.
76. A. L. Raymond, E. F. Schroeder, J. Am. Chem. Soc., 70, 2785 (1948).
77. W. L. Glen, G. S. Myers, G. A. Grant, J. Chem. Soc., 1951, 2568.
78. H. B. Wood, H. W. Diehe, H. G. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., 79, 1986 (1957).
79. R. W. Jeanlos, D. A. Jeanlos, Там же, 79, 2579 (1957).
80. S. H. Dorcheus, D. G. Williams, J. Org. Chem., 28, 775 (1963).
81. J. Pacák, M. Cerny, Coll. Czech. Chem. Commun., 28, 541 (1963).
82. K. L. Matla, E. A. Z. Johnson, J. J. Barlow, Carbohydr. Res., 32, 396 (1974).
83. J. G. Buchanan, R. M. Saunders, J. Chem. Soc., 1964, 1796.
84. B. Coxon, H. G. Fletcher Jr., J. Org. Chem., 26, 2892 (1961).
85. C. S. Hudson, D. H. Brauns, J. Am. Chem. Soc., 37, 2736 (1915).
86. F. B. Cramer, E. Pacsu, Там же, 59, 1148 (1937).
87. R. Bärker, J. Org. Chem., 25, 1670 (1960).
88. Э. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», М., 1972, стр. 316.
89. K. S. Tsou, A. M. Seligman, J. Am. Chem. Soc., 74, 5605 (1952).
90. C. S. Hudson, J. M. Johnson, Там же, 37, 1276 (1915).
91. C. S. Hudson, H. O. Parker, Там же, 37, 1589 (1915).
92. F. Micheel, H. Runkopf, F. Suckfüll, Ber., 68, 1523 (1935).
93. F. Micheel, H. Runkopf, Там же, 70, 850 (1937).
94. F. Micheel, R. Böhm, Chem. Ber., 98, 1655, 1659 (1965).
95. J. C. Goodwin, J. E. Hodge, Carbohydr. Res., 28, 213 (1973).
96. R. L. Whistler, L. W. Donner, Там же, 15, 391 (1970).
97. M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 75, 3020 (1953); 76, 2329 (1954).
98. J. B. McKelvey, R. R. Benerito, R. J. Berni, J. Appl. Polym. Sci., 9, 191 (1965).
99. Е. Ф. Шаркова, А. Д. Вирник, Э. А. Роговин, Высокомол. соед., 8, 1450 (1966).
100. А. И. Жемайтйтис, Д. И. Зданавичус, сб. Химия и технология производных целлюлозы, Владимир, 1971, стр. 253.
101. А. Д. Предводителев, М. С. Бакшеева, Ж. прикл. химии, 45, 857 (1972).
102. F. Schmidt, Angew. Chem., 64, 536 (1952).
103. А. И. Поляков, В. В. Смагин, Высокомол. соед., 14A, 1278 (1972).
104. А. И. Поляков, Л. А. Полякова, Н. А. Лапина, Авт. свид. СССР № 362845; 1970; Бюлл. изобр., 1973, № 3.
105. Р. И. Сарыбаева, Л. С. Щелохова, В. А. Афанасьев, I Всесоюзн. конф. по химии и физике целлюлозы, т. 1, Химия, «Зинатне», Рига, 1975, стр. 125.
106. Р. И. Сарыбаева, Л. С. Щелохова, авт. свид. СССР № 523109 (1975); Бюлл. изобр., 1976, № 28.
107. G. P. Ellis, J. Honeyman, Adv. Carbohydr. Chem., 10, 95 (1955).
108. M. L. Wolfrom, A. Thompson, J. Am. Chem. Soc., 56, 880, 1804 (1934).
109. C. D. Hurd, W. A. Bonner, J. Org. Chem., 11, 50 (1946).
110. B. J. Conchie, G. A. Levvy, C. A. Mrach, Adv. Carbohydr. Chem., 12, 157 (1957).
111. R. J. Ferrier, R. W. Hay, N. A. Vethaviasar, Carbohydr. Res., 27, 55 (1973).
112. Э. Я. Лукевиц, А. Е. Заблוצкая, И. И. Соломенникова, Успехи химии, 43, 370 (1974).
113. B. Helferich, K. Weiss, Chem. Ber., 89, 314 (1956).
114. B. Helferich, J. Zirner, Там же, 95, 2604 (1962).
115. P. W. Kent, Research (London), 3, 427 (1950).
116. B. Helferich, A. Doppstadt, G. A. Gottschlich, Naturwiss., 40, 441 (1953).
117. R. Kuhn, W. Kirschenlohr, Chem. Ber., 86, 1331 (1953).
118. N. K. Kochetkov, A. Khorlin, A. F. Bochkov, Tetrahedron Letters, 1964, 289.
119. N. K. Kochetkov, A. Khorlin, A. F. Bochkov, Tetrahedron, 23, 693 (1967).
120. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, А. Ф. Бочков, ДАН СССР, 162, 104 (1965).
121. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, А. Ф. Бочков, Ж. общ. химии, 37, 338 (1967).
122. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, А. Ф. Бочков, Л. Б. Демушкина, И. О. Золотухин, Там же, 37, 1272 (1967).
123. А. Ф. Bochkov, Ya. V. Voznyi, Carbohydr. Res., 32, 1 (1974).
124. А. Ф. Bochkov, V. M. Kalinevitch, Там же, 32, 9 (1974).
125. А. Я. Хорлин, А. Ф. Бочков, Н. К. Кочетков, Химия и обмен углеводов, Материалы III Всесоюзн. конф. по проблеме «Химия и обмен углеводов», Наука, М., 1965, стр. 58.
126. N. K. Kochetkov, A. Ja. Khorlin, A. F. Bochkov, I. G. Jazlovetsky, Carbohydr. Res., 1, 84 (1966).

127. Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, И. Г. Язловецкий, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1872.
128. Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, И. Г. Язловецкий, В. И. Сняtkова, Там же, 1968, 1802, 1812, 1818.
129. Ю. Л. Погосов, Э. А. Роговин, Успехи химии, 30, 1215 (1961).
130. В. В. Коршак, О. П. Голова, В. А. Сергеев, Н. М. Мерлис, Высокомолек. соед., 3, 477 (1961).
131. F. Micheel, O.-E. Brodde, K. Reinking, J. Lieb. Ann. Chem., 1974, 127.
132. W. H. Lindenberg, C. Schuerch, J. Polym. Sci., 11, 1225 (1973).
133. E. O'Brien, E. E. Lee, P. S. O'Colla, U. Egan, Carbohydr. Res., 32, 31 (1974).
134. Н. К. Кочетков, Е. М. Климов, Б. М. Кислов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2900.
135. Р. И. Сарыбаева, Канд. дисс., ИОХ АН КиргССР, Фрунзе, 1969.
136. В. И. Иванов, В. А. Афанасьев, Р. И. Сарыбаева, ДАН СССР, 192, 1043 (1970).
137. Т. В. Василькова, Р. И. Сарыбаева, А. С. Сунтанкулова, Материалы XX научно-техн. конф. Фрунзенского политехн. ин-та, Фрунзе, июнь 1974 (в печати).
138. Р. И. Сарыбаева, Т. В. Василькова, А. С. Султанкулова, М. С. Кожанова, В. А. Афанасьев, I Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы, т. 1, Химия, Рига, «Зинатне», 1975, стр. 116.
139. Р. И. Сарыбаева, В. А. Афанасьев, В. И. Иванов, Н. Т. Яценко, Изв. АН Киргизской ССР, 1972, № 5, 61.
140. Р. И. Сарыбаева, Н. Т. Яценко, В. И. Иванов, сб. Перспективы использования природных ресурсов Киргизии для развития химических производств, «Илим», Фрунзе, 1973, стр. 70.
141. Р. И. Сарыбаева, Т. В. Василькова, А. С. Султанкулова, Высокомол. соед., 27 (Б), 541 (1975).
142. W. Schneider, J. Sepp, Ber., 49, 2054 (1916).
143. W. Schneider, J. Sepp, O. Stiehler, Там же, 51, 220 (1918).
144. W. Schneider, R. Gille, K. Eisfeld, Там же, 61, 1205 (1937).
145. J. W. Green, E. Pacsu, J. Am. Chem. Soc., 59, 1205 (1937).
146. Е. Паксу, в кн. Методы химии углеводов, «Мир», М., 1967, стр. 184.
147. E. Hardegger, E. Schreier, Z. el Heweihi, Helv. Chim. Acta, 33, 1159 (1950).
148. Z. el Heweihi, Chem. Ber., 86, 781, 862 (1953).
149. H. Zinner, A. Koine, H. Nimz, Там же, 93, 2705 (1960).
150. M. L. Wolfrom, Z. Yosizawa, B. O. Juliano, J. Org. Chem., 24, 1529 (1959).
151. E. Pacsu, J. W. Green, J. Am. Chem. Soc., 58, 1823 (1936).
152. M. L. Wolfrom, Z. Yosizawa, Там же, 81, 3474 (1959).
153. J. W. Green, E. Pacsu, Там же, 60, 2056 (1938).
154. M. L. Wolfrom, P. McWain, R. Pagnucco, A. Thompson, J. Org. Chem. 29, 454 (1964).
155. E. Pacsu, N. Ticharich, Ber., 1939, 3008.
156. E. Pacsu, J. Am. Chem. Soc., 60, 2277 (1938); 61, 1671 (1939).
157. M. L. Wolfrom, D. I. Weisblat, Там же, 62, 878 (1940).
158. M. L. Wolfrom, D. I. Weisblat, A. R. Hanze, Там же, 62, 3246 (1940); 66, 2065 (1944).
159. J. W. Green, E. Pacsu, Там же, 60, 2288 (1938).
160. M. L. Wolfrom, Там же, 51, 2188 (1929); 52, 2464 (1930).
161. M. L. Wolfrom, S. W. Weisbrot, Там же, 60, 854 (1938).
162. T. H. Haskell, S. Hanessian, J. Org. Chem., 28, 2604 (1963).
163. S. Hanessian, Carbohydr. Res., 1, 178 (1965).
164. P. A. J. Gorin, Canad. J. Chem., 40, 275 (1962).
165. C. D. Hurd, W. A. Bonner, J. Am. Chem. Soc., 67, 1664, 1759, 1977 (1945).
166. W. A. Bonner, Adv. Carbohydr. Chem., 6, 251 (1951).
167. Ю. А. Жданов, Успехи химии, 25, 1165 (1956).

Институт органической химии АН Киргизской ССР  
Институт химической физики АН СССР