

УДК 547.599.4/546.273-325

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРИ(БОРНАНИЛ-2-)БОРАТА*

А. В. Гаврилова, Ю. Н. Митрасов

ГОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический
университет им. И. Я. Яковлева»

Установлено, что борилирование изоборнеола возможно осуществить как прямой реакцией с борной кислотой, так и при переэтерификации с триалкилборатами.

It was established that the borilation of isoborneol can be made in the reaction with boric acid and in the process of reetherification with trialkylborate as well.

Ключевые слова: изоборнеол, триметилборат, три(борнанил-2-)борат, лабораторная всхожесть, энергия прорастания.

В настоящее время наблюдается тенденция к увеличению потребления бора. Это касается не только неорганических соединений, но и органических производных борной кислоты. Эфиры борной кислоты находят широкое применение как катализаторы многих химических реакций, например, селективного окисления алифатических углеводородов в спирты, ароматических – в фенолы, эпексидирования и полимеризации олефинов, изомеризации ненасыщенных спиртов [3].

Эфиры борной кислоты вследствие их высокой реакционной способности могут быть исходными веществами для получения различных органических соединений.

К настоящему времени синтезировано значительное число эфиров борной кислоты. Для их получения наиболее часто используется реакция этерификации с алифатическими, алициклическими и ароматическими спиртами. Повышенный интерес представляют эфиры спиртов изопреноидного ряда и борной кислоты, что обусловлено высокой биологической активностью обоих структурных фрагментов.

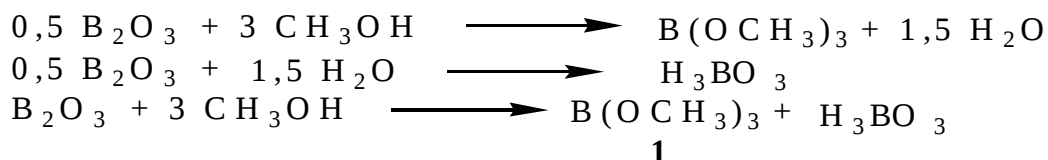
Вышесказанное подтверждает актуальность исследования в направлении синтезов бициклических эфиров борной кислоты. В связи с этим целью работы явились разработка методов синтеза изоборниловых эфиров борной кислоты, изучение их структуры, свойств и выявление путей их практического применения.

Методика исследований. Для достижения поставленной цели была проведена серия опытов, которая включала синтез триметилбората, исследование реакции переэтерификации между ним и изоборнеолом, последующее изучение структуры образующихся соединений методами ИК спектроскопии, элементного анализа и тонкослойной хроматографии, выявление биологической активности три(борнанил-2-)бората путем определения энергии про-

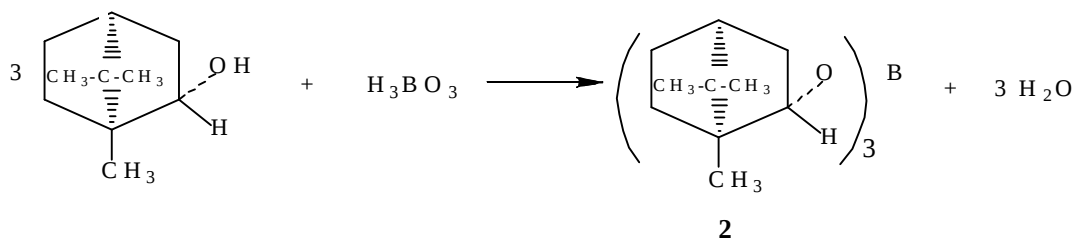
* Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)», проекты № 2.1.1/1979 и 2.2.2.3/9011.

растания и лабораторной всхожести семян бобовых культур, а также определение количественного содержания хлорофилла в листьях гороха.

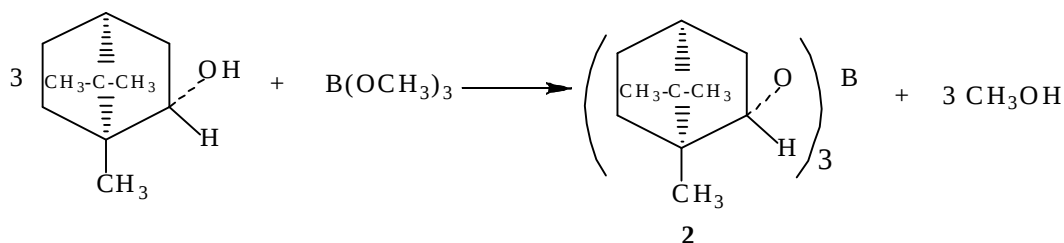
Результаты исследований и их обсуждение. На первой стадии, по известной методике, взаимодействием оксида бора с метанолом в мольном соотношении 1:4 получили триметилборат **(1)** [2].



Вторая стадия заключалась в синтезе три(борнанил-2-)-бората **(2)**. Последний был получен при взаимодействии борной кислоты с борнан-2-олом в среде абсолютного бензола с азеотропной отгонкой выделяющейся воды. Мольное соотношение реагентов составило 1:3.



Эфир **(2)** был получен так же при проведении реакции переэтерификации триметилбората с изоборнеолом. Процесс проводили при мольном соотношении реагентов 1:3 и температуре 65–70°C.



Эфир **(2)** представляет собой твердое вещество с характерным запахом, которое мало растворяется в воде.

Из литературных источников [2] известно, что борорганические соединения и терпеноиды являются физиологически активными веществами. Бор поступает в растение в виде аниона борной кислоты – BO_3^{3-} , среднее содержание которого составляет 0,0001%. Бор усиливает рост пылевых трубок, прорастание пыльцы, увеличивает количество цветков и плодов. Бор играет роль в поддержании структуры мембран. Углеводы при борном голодании накапливаются в листьях, так как их отток резко тормозится. Это

вызывает нарушение синтеза нуклеиновых кислот, что приводит к отмиранию точек роста побегов, корней и конусов нарастания, клетки плохо дифференцируются. Бор необходим растениям в течение всего периода их развития.

Поэтому с целью оценки биологической активности повышенный интерес представляет изучение влияния водных растворов три(борнанил-2-)бората на энергию прорастания (ЭП) и лабораторную всхожесть (ЛВ) семян бобовых культур, а также определение концентрации хлорофилла в листьях. В качестве исследуемой культуры был использован горох сорта Спутник.

Определение энергии прорастания и лабораторной всхожести проводили согласно ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести».

Определение энергии прорастания и всхожести в опытных и контрольных пробах показало, что 0,001%–й водный раствор соединения (2) оказывает стимулирующее действие на прорастание семян бобовых культур, который по сравнению с контролем (вода) повышает ЭП и ЛВ на 9%. Ингибирующим действием обладает 0,01%–й раствор вещества (2) (диаграммы 1, 2).

Диаграмма 1

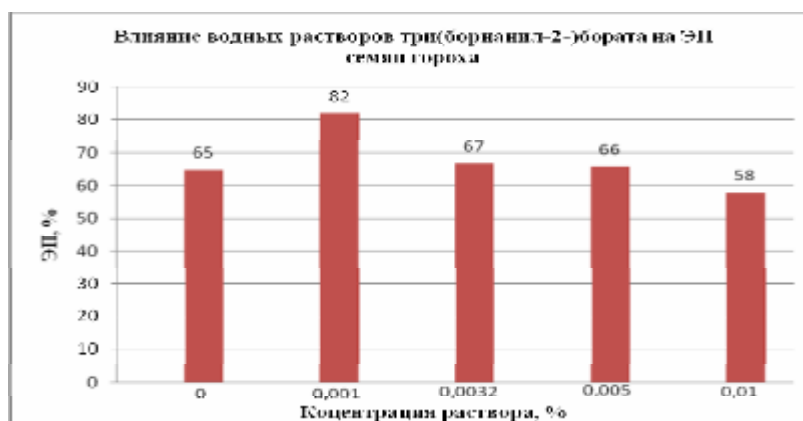


Диаграмма 2



По результатам дисперсионного анализа достоверность такого влияния составляет 95%, так как вычисленное значение F больше критического (табл. 1).

Таблица 1

Дисперсионный анализ

Источник вариации	SS	df	MS	F	P- значение	F критич.
Между группами	673,6	4	168,4	140,3333	2,54721E-05	5,19216777
Внутри группы	6	5	1,2	–	–	–
Итого	679,6	9	–	–	–	–

Количественное содержание хлорофилла, являющегося важнейшим компонентом фотосинтетического аппарата листьев, зависит от генетической природы растения и влияния внешних факторов. Поэтому оно может быть использовано как физиологический показатель, характеризующий онтогенетические, возрастные и генетические особенности растений. Количество пигмента отражает и реакцию растительного организма на условия произрастания. Нами показано, что в свежих листьях 15-дневных проростков гороха, семена которых были пророщены на 0,001%-ом растворе три(борнанил-2-)бората, содержание хлорофилла составила 0,65 мг/г, что по сравнению с контролем (вода) больше на 0,16 мг/г (диаграмма 3).

Диаграмма 3



Резюме. Изучено взаимодействие изоборнеола с триметилборатом и борной кислотой. Выявлено стимулирующее действие три(борнанил-2-)бората на энергию прорастания и лабораторную всхожесть семян бобовых культур.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрофотометре ИК Фурье ФСМ 1202 в диапазоне 400–4000 см⁻¹, призма – бромид калия.

Три(борнанил-2-)борат (2): а) В круглодонную колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, поместили 4,62 г изоборнеола, 0,62 г борной кислоты (мольное соотношение 3:1) и 50 мл абсолютного бензола. Затем кипятили смесь до прекращения выделения воды, отогнали растворитель и получили 3,75 г (80,8%) целевого продукта, т. пл. 166–168°C. Найдено, % : В 2,14. С₃₀Н₄₅О₃В. Вычислено, % : В 2,37.

б) Смесь 1,75 г триметилбората и 7,77 г изоборнеола нагревали в перегонной колбе при 100–110°C до прекращения отгонки метанола. Получили 6,4 г (82,1%) целевого эфира, т. пл. 166–167°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ващенко, М. И. Основы сельского хозяйства / И. М. Ващенко. – М. : Просвещение, 1987. – 572 с.
2. Несмеянов, А. Н. Методы элементарорганической химии / А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик. – М. : Наука, 1964. – 518 с.
3. Шварц, Е. М. Взаимодействие борной кислоты со спиртами и оксикислотами / Е. М. Шварц. – Рига : Зинатне, 1990. – 423 с.
4. Яновская, Л. А. Циклопропаны с функциональными группами. Синтез и применение / Л. А. Яновская. – М. : Наука, 1980 – 223 с.