

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 10

УДК 547.917 + 678.01 : 53

О СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ГРУПП CH_2OH ПОЛИУГЛЕВОДОВ И ИХ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Р. Г. Жбанков, Н. В. Иванова, В. П. Комар

Различная реакционная способность первичных гидроксильных групп полиуглеводов и более простых соединений — моно- и дисахаридов — свидетельствует о зависимости свойств этих групп от расположения ближайших структурных элементов. Выяснение этой зависимости неоднократно привлекало внимание исследователей [1]. Интересные возможности в изучении свойств групп CH_2OH полиуглеводов и их модельных соединений открывают методы ИК-спектроскопии. В качестве примера можно сослаться на значительное различие спектров природной целлюлозы и гидратцеллюлозы в области поглощения групп CH_2OH .

Как было показано на примере самых разнообразных целлюлозных материалов [2—4], для спектра гидратцеллюлозы характерно, в частности, резкое уменьшение интенсивности полосы внутренних деформационных колебаний групп CH_2 — 1430 см^{-1} . Аналогичное явление наблюдалось и в процессе размоля целлюлозы [5], на основании чего авторами был сделан недостаточно обоснованный вывод о «кристаллическом» происхождении полосы 1430 см^{-1} , хотя характерные отличительные признаки гидратцеллюлозы и природной целлюлозы особенно отчетливо видны в спектрах наиболее упорядоченных образцов [6].

В работе [7] на основании изучения спектров целлюлозы, гидратцеллюлозы и ряда модельных соединений в области частот метиленовых групп была высказана гипотеза, согласно которой спектры природной целлюлозы и гидратцеллюлозы различаются спецификой поворотных изомеров группы CH_2OH . Эта точка зрения нашла подтверждение и в работах чехословацких ученых [8]. Для принципиального доказательства существования поворотных изомеров группы CH_2OH был произведен расчет * потенциальной функции внутреннего вращения, состоящей из энергии ориентации связи и энергии стерического взаимодействия [12]. На рис. 1 приведены зависимости потенциальной функции внутреннего вращения группы CH_2OH для *a-d*-глюкозы от углов вращения. По оси ординат отложены значения угла вращения вокруг связи $\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$ (φ_2), по оси абсцисс — значение угла вращения вокруг связи $\text{C}_{(6)}-\text{O}_{(6)}$ (φ_1). Отсчет φ_2 производился по часовой стрелке от *цикло*-положения атомов $\text{O}_{(6)}$ и $\text{C}_{(4)}$, φ_1 — от *транс*-положения атомов $\text{H}_{(6)}$ и $\text{C}_{(5)}$ (рис. 2). Из рис. 1 видно, что возможные конформации группы CH_2OH определяются не только вращением вокруг связи $\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$, но и вращением вокруг связи $\text{C}_{(6)}-\text{O}_{(6)}$. Для молекулы *a-d*-глюкозы возможны 3 устойчивых положения CH_2OH при $\varphi_2 = 80, 177$ и 300° . Устойчивое положение группы CH_2OH при $\varphi_2 = 177^\circ$ может реализоваться, например, лишь при значениях $\varphi_1 = 0, 115, 240^\circ$.

* Расчет выполнен К. М. Грушецким и А. Ф. Бесценным.

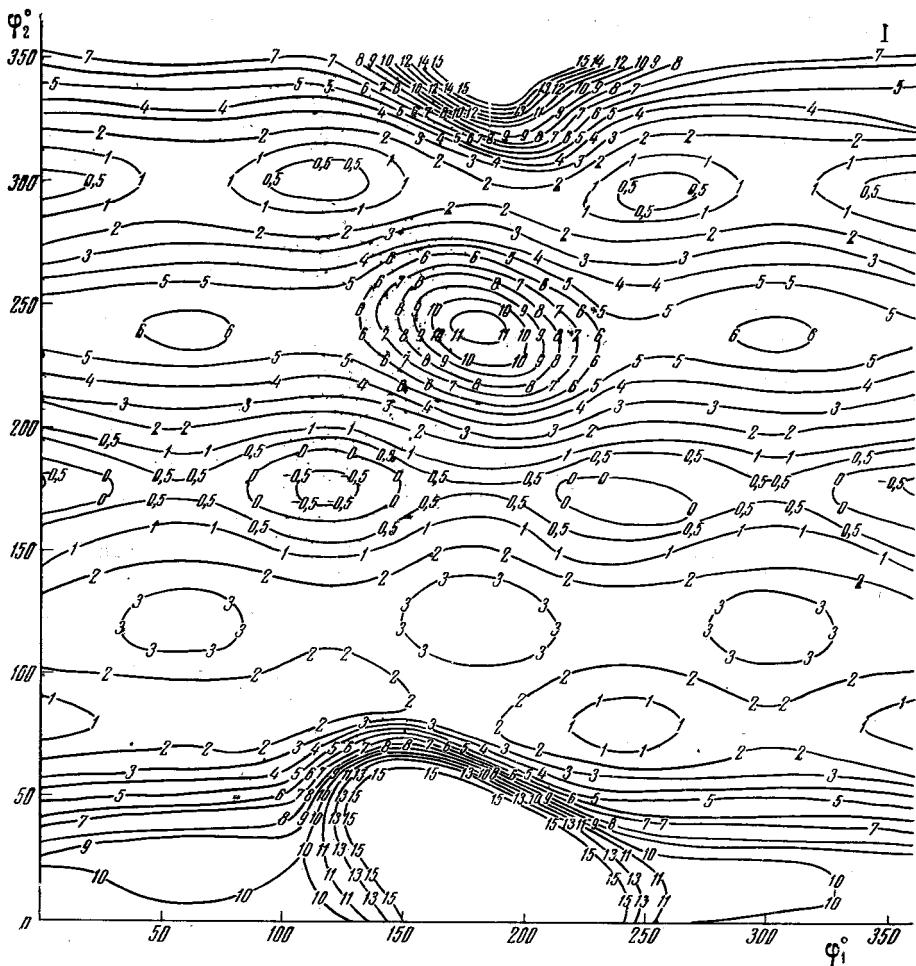


Рис. 1. Зависимость потенциальной функции внутреннего вращения группы CH_2OH α - d -глюкозы от углов вращения Φ_2 (поворот вокруг связи C_5-C_6) и Φ_1 (поворот вокруг связи C_6-O_6).

Числа на кривых — значения энергии, $\text{kcal}/\text{моль}$. Валентные углы — тетраэдрические

В данной работе проведено дальнейшее исследование особенностей группы CH_2OH путем изучения низкотемпературных спектров, поскольку при резком понижении температуры следует ожидать изменения соотношения между различными типами поворотных изомеров и нарушения системы межмолекулярных взаимодействий.

На рис. 3 приведены полученные при температуре жидкого азота спектры целлобиозы и целлюлозы. Обращает на себя внимание более заметный низкотемпературный сдвиг полос поглощения 1405 , 1425 и 1485 cm^{-1} (целлобиоза) и полосы 1430 cm^{-1} (целлюлоза). Как известно, в области 1400 — 1500 cm^{-1} лежат частоты внутренних деформационных колебаний метиленовых групп. Полосы 1430 cm^{-1} в спектре целлобиозы и 1425 cm^{-1} в спектре целлюлозы следует однозначно

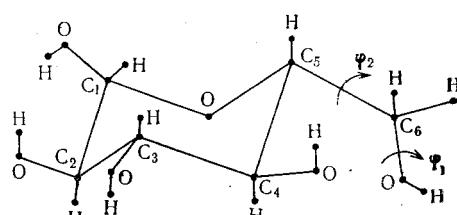


Рис. 2. Геометрия молекулы α - d -глюкозы

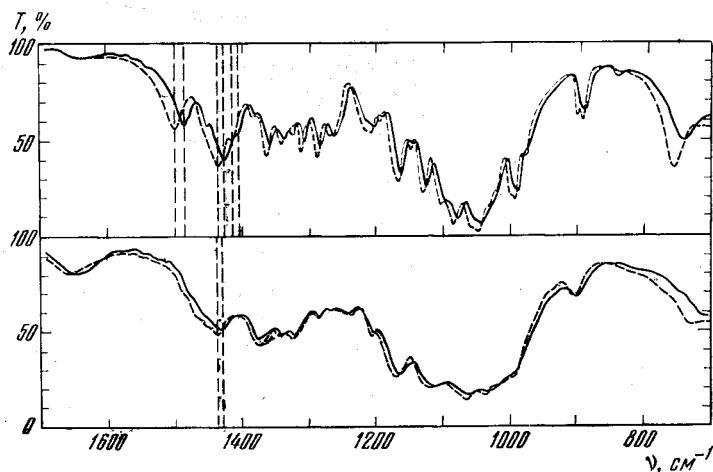


Рис. 3. Спектры целлобиозы и целлюлозы. Пунктир — при температуре жидкого азота

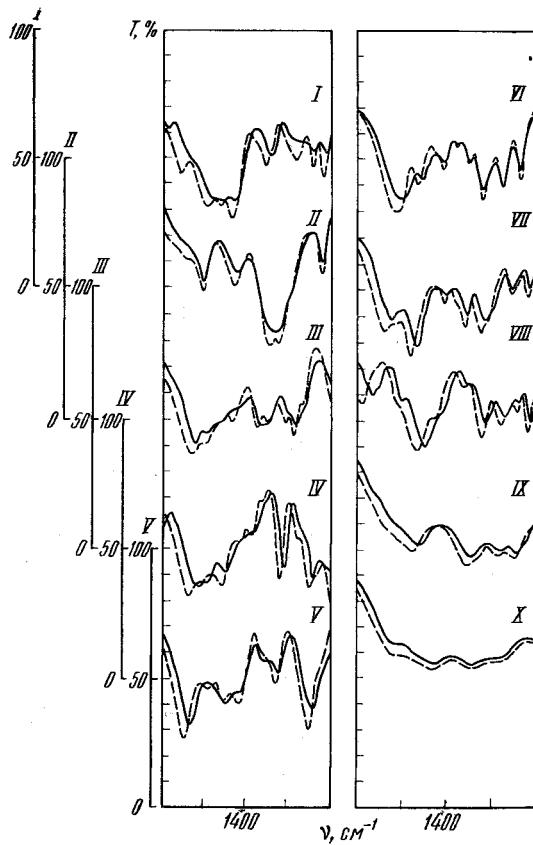


Рис. 4. Спектры моно-, ди- и полисахаридов в области $1300-1500\text{ см}^{-1}$: α-*d*-галактозы (*I*), β-*d*-глюкозы (*II*), α-*d*-глюкозы (*III*), β-*d*-маннозы (*IV*), α-*d*-талозы (*V*), лактозы (*VI*), мальтозы (*VII*), целлобиозы (*VIII*), целлюлозы (*IX*) и амилозы (*X*). Пунктир — при температуре жидкого азота

отнести к группам CH_2 . Примерно одинаковая температурная зависимость полос 1405, 1425 и 1485 cm^{-1} в спектре целлобиозы свидетельствует об определенной общности их происхождения и может быть отнесена за счет различных поворотных изомеров групп CH_2OH . Группы CH_2 в структуре рассматриваемых соединений находятся лишь в составе групп CH_2OH .

На рис. 4 приведены для сопоставления низкотемпературные спектры рядаmono-, ди- и полисахаридов. Для всех рассмотренных соединений характерны относительно более высокие спектроскопические изменения в области $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$.

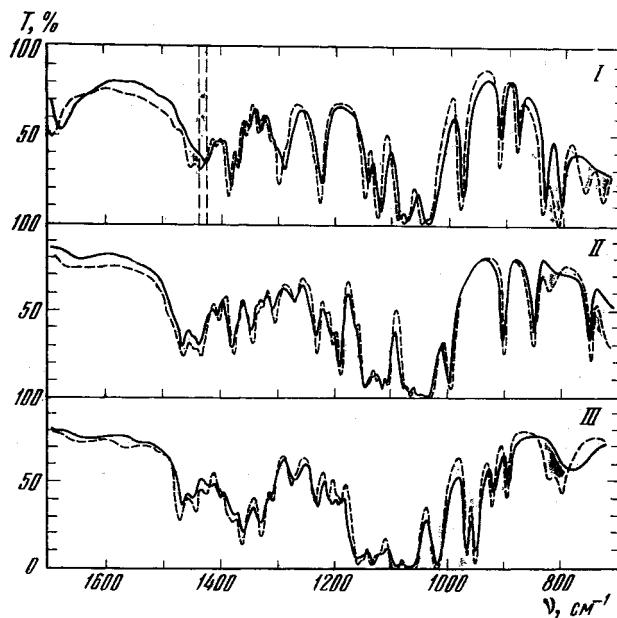


Рис. 5. Спектры рамнозы (I), метил- α -, d -глюкозида (II), 2,3-диметилглюкозы (III). Пунктир — при температуре жидкого азота

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Наибольшую роль в системе внутри- и межмолекулярных взаимодействий с участием групп CH_2OH играют, несомненно, первичные гидроксили. По своему расположению они имеют наиболее благоприятные возможности к образованию межмолекулярных водородных связей [4, 6].

Происходящее при резком понижении температуры изменение взаимного пространственного расположения молекул оказывает влияние на природу межмолекулярных водородных связей, что может привести к изменению угла φ_1 (рис. 2).

Вследствие взаимосвязи углов φ_1 и φ_2 должно произойти изменение угла φ_2 (поворот вокруг связи $\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$) устойчивых поворотных изомеров групп CH_2OH . Последнее и обуславливает сдвиг частоты внутренних деформационных колебаний метиленовых групп. Отсутствие у $\text{C}_{(6)}$ гидроксильных групп, водородные связи которых стабилизируют определенные конформации, должно облегчить возможность поворотов структурных элементов вокруг связи $\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$. Действительно, у рамнозы наблюдаются резкие изменения спектра в области внутренних деформационных колебаний метиленовых групп (рис. 5).

Все изложенное выше свидетельствует об относительно большой подвижности групп CH_2OH в структуре рассматриваемых соединений, о их высокой чувствительности к структурным изменениям. Избирательное изменение некоторых полос поглощения при изменении температуры от-

мечено авторами работ [9—11] и объяснено межмолекулярным взаимодействием. Эти данные свидетельствуют о перспективности использования температурных зависимостей ИК-спектров поглощения для изучения влияния межмолекулярного силового поля на внутримолекулярные колебания.

Высокая подвижность групп CH_2OH , возможность существования их различных поворотных изомеров с различной реакционной способностью дают основание сделать вывод о различных свойствах этих групп на разных стадиях этерификации (омыления) в процессе различных обработок рассматриваемых соединений.

Как уже упоминалось, весьма вероятно допустить, что природная целлюлоза и гидратцеллюлоза различаются спецификой поворотных изомеров групп CH_2OH . Известно, что гидратцеллюлозную модификацию можно получить омылением эфиров целлюлозы. Можно думать, что изменение природы поворотных изомеров групп CH_2OH происходит на определенных стадиях омыления.

Выводы

Рассматриваются особенности низкотемпературных спектров целлюлозы, целлобиозы и ряда других моно-, ди- и полисахаридов в области поглощения групп CH_2OH . Установлены относительно более резкие изменения спектров в области частот внутренних деформационных колебаний метиленовых групп 1400—1500 cm^{-1} . Высказывается предположение, что изменение межмолекулярных водородных связей OH-групп у C₍₆₎ при резком уменьшении температуры оказывает влияние на поворотные изомеры групп CH_2OH . Делается вывод об относительно высокой подвижности групп CH_2OH в структуре рассматриваемых соединений.

Институт физики
АН БССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина. Химия целлюлозы и ее спутников, М.—Л., 1953.
2. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, А. И. Скриган, А. М. Шишко. Изв. АН БССР, сер. физ.-тех., 4, 105, 1957.
3. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, А. Я. Розенберг, Докл. АН БССР, 1, 3, 1957; Ж. физ. химии, 33, 1907, 1959.
4. Р. Г. Жбанков. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Изд. Наука и техника, Минск, 1964.
5. R. T. O'Connell, E. T. Du Pre, D. Mitcham, Text. Res. J., 28, 5, 1958.
6. C. Y. Liang, R. H. Marchessault, J. Polymer Sci., 43, 71, 1960.
7. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, Р. Марупов, Высокомолек. соед., 3, 1633, 1961.
8. В. Schneider, J. Vodňanský, Collect. czechosl. chem. commun., 28, 2081, 1963.
9. П. А. Бажулин, В. Н. Смирнов, Оптика и спектроскопия, 6, 745, 1959.
10. М. П. Лисица, В. И. Маменко, Н. И. Халимонова, Оптика и спектроскопия, 7, 638, 1959.
11. М. П. Лисица, Ю. П. Цяшенко, Оптика и спектроскопия, 9, 488, 438, 1960.
12. Н. П. Борисова, М. В. Волькенштейн, Ж. спркт. химии, 2, 469, 1961.

TO THE QUESTION OF STRUCTURAL PECULIARITIES OF CH_2OH GROUPS OF POLYCARBONHYDRATES AND THEIR MODEL SYSTEMS

R. G. Zhbankov, N. V. Ivanova, V. P. Komar
Summary

It have been considered spectra of some mono- and di-polysaccharides at room and at liquid nitrogen temperatures. Basing on the higher low temperature shift of absorption bands of CH_2 groups it is concluded relatively high mobility of CH_2OH groups in considered compounds. The experimental data obtained are explained with influence of intermolecular hydrogen bonds of primary hydroxyls on character of rotary isomers of CH_2OH groups.