

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕКСТРАНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

*В. П. Комар, К. П. Жомяков, А. Д. Вирник,
Р. Г. Жбанков, З. А. Роговин*

За последние годы все более широкое внимание исследователей привлекает синтез новых производных декстрана [1—4], который широко применяется в настоящее время в качестве кровезаменителя [5]. Некоторые производные декстрана предложено использовать для получения физиологически активных соединений.

Ранее [6—8] был описан синтез диальдегиддекстрана, дикарбоксилдекстрана, продуктов взаимодействия диальдегиддекстрана с новокаином (диэтиламиноэтиловым эфиром *n*-аминобензойной кислоты) и тубазидом (гидразидом изоникотиновой кислоты), а также сложного эфира декстрана и пелентановой кислоты (ди-4-оксикумаринил-3) уксусной кислоты). Состав

**Декстрин и его производные, исследованные методом
ИК-спектроскопии, и их химическая характеристика**

	Препарат	Характеристика
1	Декстрин	—
2	Диальдегиддекстрин	Содержание альдегидных групп — 6,3% ($\gamma = 34$)
3	То же	Содержание альдегидных групп — 13,0% ($\gamma = 68$)
4	Натриевая соль дикарбоксилдекстрана	Получена путем окисления препарата 2 хлоритом натрия. Содержание карбоксильных групп — 9,45% ($\gamma = 34$)
5	Кислая натриевая соль дикарбоксилдекстрана	Получена путем обработки препарата 4 соляной кислотой
6	Натриевая соль дикарбоксилдекстрана	Получена путем окисления хлоритом натрия препарата 3. Содержание карбоксильных групп — 18,8% ($\gamma = 68$)
7	Продукт взаимодействия диальдегиддекстрана (препарата 2) с новокаином	Содержание остатков новокаина — 16,4%
8	Продукт взаимодействия диальдегиддекстрана (препарата 2) с тубазидом	Содержание остатков тубазида — 12,4%
9	Продукт взаимодействия диальдегиддекстрана (препарата 2) с тубазидом	Содержание остатков тубазида — 18,1%
10	Эфир декстрана и пелентановой кислоты	Содержание остатков пелентановой кислоты — 61% ($\gamma = 87$)

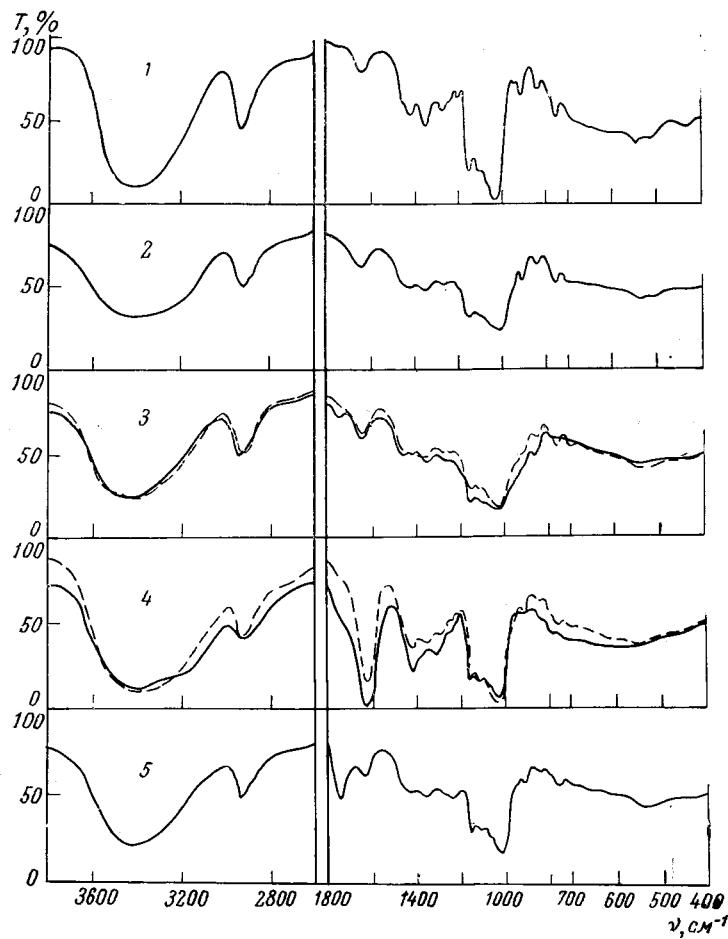


Рис. 1. Спектры декстрана (пленка на KRS-5) (1), того же декстрина, запрессованного в КВг (2), диальдегиддекстрина, $\gamma = 34$ и $\gamma = 68$ (3) — соответственно штриховая и сплошная кривые, натриевой соли дикарбоксилдекстрина, $\gamma = 34$ (штриховая кривая 4), $\gamma = 68$ (сплошная кривая 4) и кислой натриевой соли дикарбоксилдекстрина, $\gamma = 68$ (5) в области $400—1800\text{ cm}^{-1}$, $2700—3800\text{ см}^{-1}$

этих производных декстрина был определен методами химического анализа.

До настоящего времени методы ИК-спектроскопии совершенно недостаточно применялись для изучения декстрина. В работах [9—10] изучены спектры декстрина в области $700—950\text{ см}^{-1}$. Спектры декстрина в области $400—3600\text{ см}^{-1}$ приведены в работах [11—12]. Однако авторами не было произведено отнесение основных частот. Совершенно отсутствуют данные по ИК-спектрам производных декстрина.

Целью данной работы является изучение декстрина и указанных выше его производных методом ИК-спектроскопии.

В настоящей работе был использован декстрин с молекулярным весом 38 500, синтезированный посредством штамма *Leuconostoc mesenteroides* и подвергнутый частичному гидролизу. Характеристика исследованных производных декстрина приведена в таблице.

Образцы готовили запрессовкой их в КВг и формованием пленок на пластинках кристалла KRS-5 по описанной ранее методике [13, 14].

Как следует из рис. 1 (кривые 1 и 2), структура спектра декстрина в случае получения тонких пленок на пластинках KRS-5 проявляется

лучше, чем при запрессовке в КВг. Однако для некоторых производных декстрана получение пленок на пластинках кристалла KRS-5 не представляется возможным, поэтому для приготовления образцов производных декстрана применялся метод запрессовки в КВг. В спектре декстрана широкие полосы 3100—3600 и 2850—2950 см^{-1} , полосы 1650, 1420 см^{-1} следует однозначно отнести к валентным колебаниям OH- и CH-групп, деформационным колебаниям молекул адсорбированной влаги и внутренним деформационным колебаниям CH₂.

Поглощение в области 1200—1400 см^{-1} может быть обусловлено внешними деформационными колебаниями групп CH₂ и CH, а также плоскостными колебаниями гидроксильных групп [13].

В области 1200—950 см^{-1} лежат колебания C—O и C—C кольцевых структур и внешние деформационные колебания группы CH₂ [13]. Наиболее сильные полосы в этой области относят к колебаниям связей C—O [13—14].

Широкое размытое поглощение в области 400—700 см^{-1} , по аналогии с производными целлюлозы, может быть обусловлено внеплоскостными деформационными колебаниями гидроксильных групп и обертонами самих водородных связей.

На рис. 1 приведены спектры препаратов 2—6. Спектр препаратов диальдегиддекстрана (рис. 1, кривые 3 и рис. 2, кривые 2 и 3) отличаются от спектра исходного продукта в основном появлением слабой полосы 1740 см^{-1} , которая может быть отнесена к карбонильной группе, и некоторым увеличением поглощения в области 900—950 см^{-1} . Кроме того, в спектре препарата 2 интенсивность полосы 760 см^{-1} уменьшается, а в спектре препарата 3 эта полоса практически полностью исчезает, что объясняется более высокой степенью окисления препарата 3. Необходимо отметить, что весьма слабое поглощение в области частот группы C=O, даже при значительном содержании альдегидных групп, а также увеличение поглощения в области 900 см^{-1} наблюдалось в спектре диальдегидцеллюлозы [16] и было объяснено связыванием альдегидных групп, например, за счет образования полуацетальных связей. Аналогичный характер спектров диальдегиддекстрана показывает, что в диальдегиддекстрane альдегидные группы находятся, по-видимому, так же как и в диальдегидцеллюлозе, в связанной форме. Уменьшение интенсивности полосы 760 см^{-1} в спектре препаратов диальдегиддекстрана с увеличением степени окисления подтверждает прямым путем сделанное в работе [9] отнесение этой полосы за счет пульсационных колебаний пиранозного кольца (рис. 2).

Для спектров препаратов дикарбоксилдекстрана в Na-форме (рис. 1, кривые 4) характерно наличие интенсивных полос в области 1620 и 1420 см^{-1} . Как известно, появление полос в области 1500—1650 и 1380—1450 см^{-1} наблюдалось у солей карбоксилсодержащих препаратов целлюлоз. Эти полосы были отнесены к асимметричным и симметричным валент-

ным колебаниям групп $\left(\text{C}\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}\right)^{-}$. Таким образом, спектр препаратов 4

и 6 подтверждает, что эти соединения являются натриевой солью дикарбоксилдекстрана и свидетельствует об аналогичных спектральных проявле-

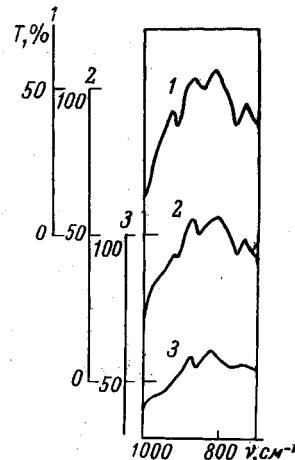


Рис. 2. Спектры декстрана (1), диальдегиддекстрана, $\gamma = 34$ (2) и диальдегиддекстрана, $\gamma = 68$ (3) в области 700—1000 см^{-1}

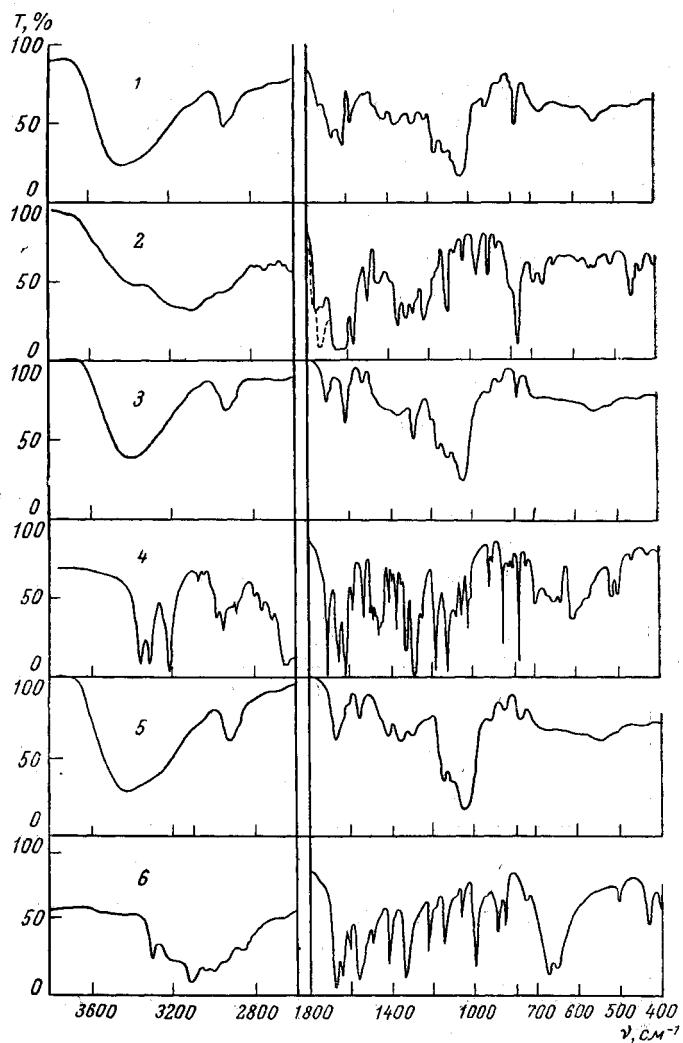


Рис. 3. Спектры препарата 10 (1), пелентановой кислоты (2) (полоса поглощения лактона пелентановой кислоты показана штриховой линией), препарата 7 (3), новокайна (4), препарата 8 (5) и тубазида (6) в области $400-1800\text{ см}^{-1}$, $2600-3800\text{ см}^{-1}$

ниях процесса солеобразования для карбоксилсодержащих производных декстрана и целлюлозы.

В спектре препарата 6 относительная интенсивность этих полос больше, чем в спектре препарата 4, что подтверждает данные химического анализа о составе полученных продуктов. В спектре препарата 5 (рис. 4, кривая 5), полученного при обработке препарата 4 соляной кислотой, интенсивность полосы 1620 и 1420 см^{-1} уменьшается и одновременно появляется полоса 1740 см^{-1} . Уменьшение интенсивности полос 1620 и 1420 см^{-1} свидетельствует о превращении части групп $-\text{COONa}$ в группы $-\text{COOH}$, что соответствует данным химического анализа.

На рис. 3 представлены спектры препаратов 7, 8, 10, а также спектры пелентановой кислоты, лактона пелентановой кислоты в области $1700-1800\text{ см}^{-1}$, новокайна и тубазида.

Спектр эфира декстрана и пелентановой кислоты (рис. 3, кривая 1) отличается от спектра декстрана появлением новых полос поглощения

в области 1730, 1670, 1620, 1570, 1495, 810 см^{-1} и увеличением поглощения в области 760 см^{-1} . Полосы 1730 и 1670 см^{-1} следует отнести соответственно к валентным колебаниям C = O, связанных с метиленовой группой с бензольным кольцом [17, 18], а полосы 1620 и 1570 — к валентным колебаниям C = C сопряженных колец. Полосы 1495, 810 и 760 см^{-1} характерны для спектра пелентановой кислоты.

Из сопоставления кривых 1 и 2 (рис. 3) видно, что в спектре пелентановой кислоты наблюдается наличие двух полос, характерных для карбонильной группы, сопряженной с метиленовой группой (1750 и 1730 см^{-1}), тогда как в спектре эфира декстрана и пелентановой кислоты полоса 1750 см^{-1} исчезает. Этот факт подтверждает участие карбоксильных групп пелентановой кислоты в образовании сложного эфира декстрана. Правильность отнесения полосы 1750 см^{-1} подтверждается отсутствием полосы 1750 см^{-1} в спектре лактона пелентановой кислоты (обозначен штриховой линией).

Спектр продукта взаимодействия диальдегиддекстрана с новокаином (рис. 3, кривая 3) характеризуется наличием новых полос 1710, 1610, 1530 см^{-1} ; полосы 1640 и 1580 см^{-1} , наблюдающиеся в спектре новокаина (рис. 3, кривая 4) отсутствуют. Полосы 1710, 1610, 1530 см^{-1} нужно отнести соответственно к колебаниям групп C = O и бензольных колец, а полосы 1640 и 1580 см^{-1} — к деформационным колебаниям групп $-\text{NH}_2$ новокаина.

Отсутствие полосы 1640 см^{-1} в спектре препарата 7 подтверждает, что молекулы новокаина присоединяются к макромолекуле диальдегиддекстрана через группы $-\text{NH}_2$.

Спектры продуктов взаимодействия диальдегиддекстрана с тубазидом (рис. 3, кривая 5) отличаются от спектра диальдегиддекстрана новыми полосами поглощения 1675, 1610, 1560 см^{-1} . Полосу 1675 см^{-1} следует отнести к колебаниям группы C = O тубазида, а полосы 1610 и 1560 см^{-1} — к колебаниям бензольных колец (C = C и C = N кольцевых структур). Отсутствие в спектрах препаратов 8 и 9 полосы 1640 см^{-1} (деформационные колебания $-\text{NH}_2$ групп), интенсивной в спектре тубазида (рис. 3, кривая 6), подтверждает, что присоединение молекул тубазида к макромолекуле диальдегиддекстрана происходит за счет $-\text{NH}_2$ -групп.

Выводы

1. Изучены ИК-спектры диальдегиддекстрана, дикарбоксилдекстрана, продуктов взаимодействия диальдегиддекстрана с новокаином и тубазидом, а также эфира декстрана и пелентановой кислоты. Проведена интерпретация основных полос поглощения в спектрах исследованных соединений.

2. На основании полученных результатов сделаны выводы о строении изученных соединений.

Институт физики
АН БССР
Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
15 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. P. E. Graupn, J. Research, 16, 73, 1938.
2. K. R. Shew, E. R. Eirich, Сб. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 323.
3. G. Mino, S. Kaiserhan, J. Polymer Sci., 31, 242, 1958.
4. П. Малек, И. Гофман, М. Герольд, Я. Колц, Антибиотики, 1958, № 1, 45.
5. Е. Л. Розенфельд, Успехи биологической химии, 1958, вып. 3, 366.
6. К. П. Хомяков, М. А. Пененжик, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1030, 1965.
7. К. П. Хомяков, А. Д. Вирник, С. Н. Ушаков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1035, 1965.

8. Р. П. Хомяков, А. Д. Вирник, С. Н. Ушаков, З. А. Роговин, Химия природн. соед., 1965, № 4, 245.
9. S. A. Barker, E. J. Bourne, M. Stasey, D. H. Whiffer, J. Chem. Soc., 1954, 171.
10. B. M. Pasika, L. H. Cragg, J. Polymer Sci., 57, 303, 1962.
11. D. A. R. Simmonds, Biochem. J., 84, 357, 1962.
12. Р. Г. Жбанков, Н. П. Кривошеев, Г. В. Рeutович, Докл. АН БССР, 6, 592, 1962.
13. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Наука и техника, Минск, 1964.
14. Р. Марупов, Диссертация, Минск, 1964.
15. А. М. Прима, Р. Г. Жбанков, Р. Марупов, Ж. структ. химии, 5, 845, 1964.
16. Р. Г. Жбанков, Диссертация, Минск, 1958; Р. Г. Жбанков, Оптика и спектроскопия, 4, 318, 1958.
17. Применение спектроскопии в химии (под ред. В. Веста), Изд. иностр. лит., 1959.
18. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.

**STUDYING OF DEXTRANE AND SOME OF ITS DERIVATIVES
BY MEANS OF INFRA-RED SPECTROSCOPY**

V. P. Komar, K. P. Khomyakov, A. D. Virnik, R. G. Zhbankov

Z. A. Rogorin

Summary

It were studied IR-spectra of dextrane, dialdehydedextrane and some products of its interaction with novocaine and hydrozide of isonicotinic acid, dicarboxy-dextrane and with the ester of dextrane and di-(4-oxycumarol-3)acetic acid. The interpretation of the main adsorbtion bands was carried out. It was shown that the spectroscopic data confirm the results of chemical analyses which were the basis of the preliminary proposed structure.