

4. E. Schulek, R. V. Villecz, *Analyt. Chem.* **76**, 81, 1929.
 5. Г. Х. Камай, Б. Д. Чернокальский, Реакция и методы исследования органических соединений, изд-во «Химия», 1967, № 13, стр. 7.
 6. Б. Д. Чернокальский, В. С. Гамаюрова, Г. Х. Камай, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 6, 959, 1965.

УДК 544.6:678.54

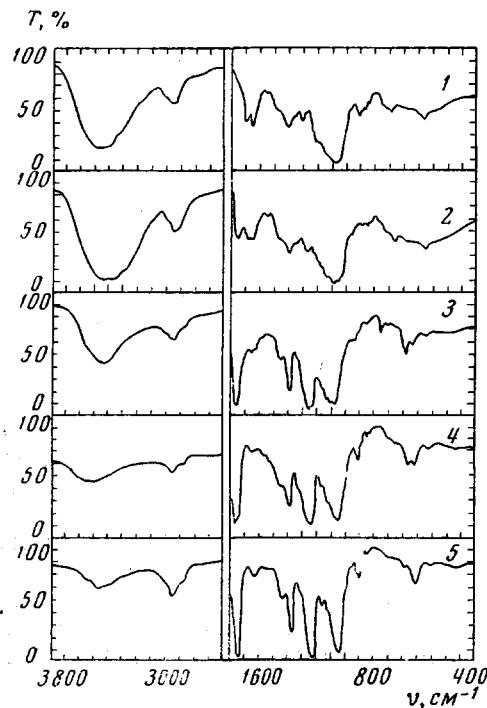
ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТАТОВ 5,6-ЦЕЛЛЮЛОЗЕЕНА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, Д. Г. Димитров,
Л. С. Галльрайх, З. А. Роговин*

Ранее сообщалось о получении на основе целлюлозы методом ионного присоединения к двойной C=C-связи 5,6-целлюзозена (I) некоторых смешанных полисахаридов, содержащих элементарные звенья 5-O-ацетилизорамнонозы (II), 2, 3, 5-три-O-ацетилизорамнонозы (III) и 2, 3, 5, 6-тетра-O-ацетилглюконозы (IV) [1].

Целью настоящего сообщения являлось подтверждение методом ИК-спектроскопии правильности сделанных ранее выводов о строении полученных продуктов [1] и определение характерных областей и полос поглощения в ИК-спектрах ацетатов целлюлозы и некоторых смешанных полисахаридов, полученных на ее основе, содержащих ацетильные группы в необычных положениях элементарного звена макромолекулы (в положении 5, 2, 3, 5 и 2, 3, 5, 6).

На рисунке приведены спектры 5, 6-целлюзозена (I), продуктов его взаимодействия с уксусной кислотой и уксусным ангидрилом (II, III, IV) и для сравнения спектр обычной триацетилцеллюлозы, содержащей 62,4% связанный уксусной кислоты. Как видно из сопоставления спектров полученных продуктов, в области 3000—3700 cm^{-1} наблюдается заметное уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний гидроксильных групп, причем максимум полосы смещается от 3400 cm^{-1} (продукт I) до 3450 cm^{-1} (продукт III) и 3500 cm^{-1} (продукт IV). Одновременно возникают новые полосы поглощения 1730 cm^{-1} (кривая 2), 1750 (кривая 3), 1760 (кривая 4) cm^{-1} , 720 cm^{-1} (кривая 2) и 1240, 905, 840, 625 cm^{-1} и 605 cm^{-1} (кривые 3, 4), сильно возрастает интенсивность полосы 1380 cm^{-1} и наблюдается постепенное исчезновение полос погло-

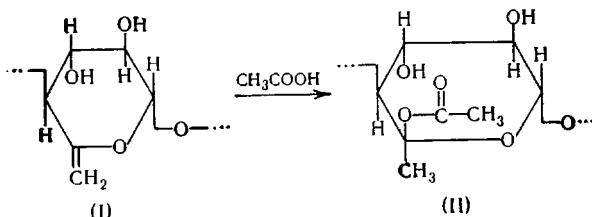


ИК-спектры:

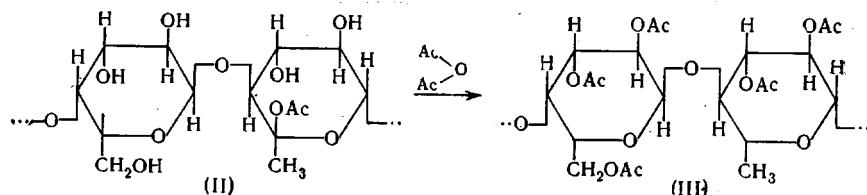
1 — 5,6-целлюзозен (I); 2 — продукт взаимодействия I с уксусной кислотой (II); 3 — продукт ацетилирования II (III); 4 — продукт взаимодействия I с уксусным ангидрилом (IV); 5 — триацетилцеллюлоза (V)

щения 1660 и 1620 cm^{-1} , интенсивных в спектре 5, 6-целлюзозена, а также исчезновение менее интенсивной полосы 1520 cm^{-1} . Значительно изменяется также характер спектра в области 1200—700 cm^{-1} .

Появление полосы 1730 cm^{-1} , обусловленной валентными колебаниями групп C=O [2—4], полос поглощения ацетильных групп 1240, 1060 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 600 cm^{-1} (OCOCH₃) (слабая полоса) [2, 5, 6] и уменьшение поглощения в области 1600—1660 cm^{-1} , обусловленного валентными колебаниями связей C=C [3, 4, 7], подтверждает предположение о том, что препарат II получается присоединением уксусной кислоты по ионному механизму к двойной связи C=C по схеме [1]:



При дальнейшей обработке продукта II уксусным ангидридом [1] происходит исчерпывающее ацетилирование гидроксильных групп с образованием смешанного полисахарида III:

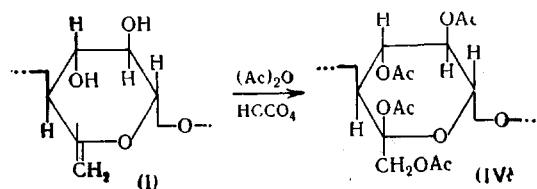


В макромолекуле III содержатся как звенья 2, 3, 6-три-O-ацетилглюкозы, так и звенья 2, 3, 5-три-O-ацетилизоманнозы.

Спектр этого соединения приближается к спектру триацетата целлюлозы (кривая 5) с наличием, однако, ряда специфических особенностей — появлением новых полос поглощения 720, 625 cm^{-1} и слабого выступа в области 1150 cm^{-1} . Кроме того, полосы в областях 600 и 900 cm^{-1} значительно менее интенсивны, чем в спектре обычного триацетата целлюлозы. Аналогичное уменьшение интенсивности полос 600 и 900 cm^{-1} наблюдалось в спектрах ацетатов стереоизомеров целлюлозы, различающихся конфигурацией ацетильных групп у C₍₂₎ и C₍₃₎ [8]. Различия в спектрах ацетата целлюлозеена, содержащего ацетильную группу только у C₍₆₎ (препарат II) и триацетата целлюлозеена (препарат III), содержащего ацетильные группы у C₍₆₎, C₍₂₎ и C₍₃₎, свидетельствуют о чувствительности частот и интенсивностей колебаний ацетильных групп к их пространственному расположению, что представляет интерес для тонкого структурного анализа. Особенно чувствительны к изменению взаимного пространственного расположения ацетильных групп полосы 600 и 900 cm^{-1} , интенсивность которых уменьшается при наличии аксиально расположенных групп OCOCH₃.

Полоса 625 cm^{-1} отсутствует в спектре ацетата целлюлозеена, содержащего ацетильную группу только у C₍₆₎, поэтому естественно предположить, что она обусловлена колебаниями ацетильных групп, связанных со вторым и третьим атомами углерода пиранозного кольца. Вероятно, вследствие взаимодействия этих групп между собой и ацетильной группой

у C₍₅₎ они ориентируются определенным образом, что приводит к изменению правил отбора. В спектре тетраацетата целлюлозеена, полученного обработкой I уксусным ангидридом в определенных условиях [1] по схеме:



(кривая 4), полосы 900 и 600 cm^{-1} имеют относительные интенсивности, сравнимые с относительными интенсивностями аналогичных полос у триацетата целлюлозы (V); однако наличие полосы 625 cm^{-1} в спектре тетраацетата целлюлозеена и сдвиг полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ до 1760 cm^{-1} существенно отличают спектры этих соединений. По-видимому, основной вклад в интенсивность полосы 600 cm^{-1} вносят колебания ацетильных групп у углеродного атома, находящегося в элементарном звене в положении 6.

Выводы

1. Впервые исследованы ИК-спектры ацетилпроизводных целлюлозеена, содержащих ацетильные группы у C₍₆₎; C₍₅₎, C₍₂₎ и C₍₃₎; C₍₆₎, C₍₅₎, C₍₃₎, C₍₂₎. Подтверждено, что синтез ацетата целлюлозеена протекает по механизму раскрытия в элементарном звене двойных связей C₍₅₎ — C₍₆₎.

2. Показано влияние пространственного расположения ацетильных групп на спектры рассматриваемых соединений (особенно в области 600—625 cm^{-1} и 900 cm^{-1}), что может быть использовано для тонкого структурного анализа.

Институт физики АН БССР
Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
25 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Г. Димитров, В. Б. Ачвал, Л. С. Антонюк, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., A10, 1372, 1968.
- Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Изд-во «Наука и техника», 1964.
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
- К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
- Р. Г. Жбанков, Р. В. Зуева, П. В. Козлов, Л. В. Савельева, Высокомолек. соед., 2, 1270, 1960.
- Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, М. И. Родионова, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 8, 157, 1966.
- В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, Д. Г. Димитров, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., A10, 671, 1968.
- В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, Т. Е. Колосова, Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., B9, 231, 1967.