

УДК 541.64:543.422.4:547.458

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДЕКСТРАНА

*Киселев В. П., Комар В. П., Скорняков И. В.,  
Фирсов С. П., Вирник А. Д., Жбанков Р. Г.*

Изучены спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) в области 700—1000  $\text{см}^{-1}$  и комбинационного рассеяния (КР) в области 200—1600  $\text{см}^{-1}$  кристаллического и аморфного декстрана. На основании спектров МНПВО и спектров КР различных структурных модификаций декстрана сделан вывод о возможных конформациях ангидро-D-глюкопиранозных звеньев в макромолекулах декстрана. В аморфном декстрране элементарные звенья находятся в конформации C1. При кристаллизации декстрана путем нагрева полимера выше температуры стеклования с последующим медленным охлаждением конформация элементарных звеньев макромолекул декстрана не изменяется. В макромолекулах декстрана, закристаллизованного при обработке аморфного декстрана пластифицирующей жидкостью (вода, ДМСО, формамид) с последующим медленным ее испарением, ангидро-D-глюкопиранозные звенья находятся в конформации C1, а также в конформации C1, искаженной в направлении B1 и ZB, что обусловлено, по-видимому, изменением взаимного пространственного расположения элементарных звеньев при кристаллизации. Высказано предположение о причинах различной реакционной способности кристаллических модификаций декстрана при этерификации в гетерогенной среде, основанное на анализе полученных спектроскопических данных.

Декстран и его производные находят в настоящее время все возрастающее применение [1]. Ранее [2] рентгенографическим и термомеханическим методами было показано, что при кристаллизации декстрана в зависимости от условий обработки можно получить несколько кристаллических модификаций, каждая из которых характеризуется определенной совокупностью межплоскостных расстояний и отличается температурой плавления.

Наличие той или иной структурной модификации отражается на способности декстрана растворяться и кинетике растворения в различных растворителях (вода, формамид), а также на их реакционной способности при этерификации в гетерогенной среде [2, 3]. Существенный интерес представляет изучение различных структурных модификаций декстрана спектроскопическими методами.

Условия получения различных структурных модификаций декстрана приведены в табл. 1 [2].

Исследование ИК-спектров образцов аморфного и кристаллического декстрана, приготовленных по обычной методике прессования таблеток полимера с бромистымカリем, показало, что эта методика приготовления образцов не пригодна для сравнительного изучения различных структурных модификаций декстрана, так как при размоле кристаллического декстрана до частиц размером в 5 мкм, необходимых для получения таблеток, используемых при измерении спектров пропускания, происходит полная аморфизация полимера. Вследствие этого по ИК-спектрам пропускания невозможно судить об особенностях кристаллической структуры полимера. Применение спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) дало возможность получить спектры препаратов аморфного и кристаллического декстрана.

Таблица 1

## Условия получения различных структурных модификаций декстрана

Препарат декстрана, №	Обработка	Состав смеси		Условия обработки		Условия сушки		Фазовое состояние полимера	Тип кристаллической модификации
		декстрон, г	жидкость, мл	T, °C	время, часы	T, °C	время, часы		
1	Быстрое осаждение из водного раствора в метанол	1	10	—	—	20	12	Аморфный	—
2	Нагрев аморфного декстрана (образца 1)	—	—	180	20	—	—	Кристаллический	I
3	Нагрев аморфного декстрана в присутствии формамида с последующей сушкой	1	1	80	2	40	1600	»	I
4	То же, в присутствии воды	1	1	80	2	20	240	»	II
5	То же, в присутствии ДМСО	1	1	80	2	40	300	»	Промежуточная
6	Выдерживание аморфного декстрана в присутствии воды с последующей сушкой	1	10	20	2	20	240	»	
7	Нагрев аморфного декстрана в присутствии воды с последующей сушкой	1	1	80	2	20	12	Аморфный	—
8	То же, что № 6	1	10	20	2	20	12	»	—

ского декстрана без предварительного изменения их структуры. Спектры МНПВО записаны на спектрофотометре Perkin — Elmer-180 с приставкой, в которой использована призма из кристалла KRS-5 с двугранным углом 45°. Спектры МНПВО измерены в области 1000—700  $\text{см}^{-1}$ , поскольку этот спектральный интервал чувствителен к изменению взаимного расположения групп СН в элементарных звеньях полисахаридов и может быть использован для исследования конформационных переходов ангидро-D-глюкопиранозных звеньев в полисахаридах [4].

Как видно из табл. 2, спектры МНПВО декстрана, закристаллизованного в различных условиях, отличаются друг от друга и от спектра аморфного декстрана. В области 1000—700  $\text{см}^{-1}$  спектр аморфного декстрана имеет три полосы средней интенсивности — 912, 844 и 758  $\text{см}^{-1}$ . Как показано в [4], наличие в спектрах полисахаридов полос поглощения

Таблица 2  
Полосы поглощения в спектрах различных структурных модификаций декстрана

Препарат № (по табл. 1)	Полосы поглощения, наблюдающиеся в ИК-спектрах МНПВО декстрана в области 1000—700 $\text{см}^{-1}$ *					
	>925	925—885 (AA)	885—860 (AE)	855—825 (EA)	825—790 (EE)	<790 $\text{см}^{-1}$
1	—	912	—	844	—	758
2	—	910	—	838	—	760
3	948	915, 900	885	855, 844	—	756
4	945	915, 905	882	844, 835	—	753
5	948	915	865	847	—	760
6	945	914	879	852, 843	—	758
7	—	912	—	850	—	768
8	—	914	—	845	—	760

\* Для удобства анализа конформационных изменений в элементарных звеньях полисахарида область 1000—700  $\text{см}^{-1}$  разделена на интервалы, соответствующие определенным положениям соседних СН-групп.

в области 825—790  $\text{см}^{-1}$  может свидетельствовать о присутствии в элементарных звеньях экваториально-экваториальных (EE) сочетаний соседних групп СН. Для экваториально-аксиальных (EA), аксиально-экваториальных (AE) и аксиально-аксиальных (AA) сочетаний групп СН характерны полосы в интервалах 855—825; 885—860 и 925—885  $\text{см}^{-1}$  соответственно. В спектре аморфного декстрана имеются полосы, характерные для EA и AA сочетаний групп СН (844 и 912  $\text{см}^{-1}$ ) и нет полос в областях 885—860 и 825—790  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об отсутствии аксиально-экваториального и экваториально-экваториального расположения соседних групп СН пиранозного кольца. Следовательно, для элементарного звена аморфного декстрана схема расположения групп СН будет ЕАААА, что соответствует конформации C1 пиранозного кольца (порядок записи букв в схеме соответствует принятой нумерации атомов углерода в пиранозном кольце). Спектр препарата 2 имеет полосы 910, 838 и 760  $\text{см}^{-1}$ , т. е. этот кристаллический образец декстрана отличается от аморфного только незначительным сдвигом максимумов полос. Следовательно, элементарные звенья макромолекул кристаллического препарата 2 находятся в конформации C1. Можно предположить, что сдвиги частот колебаний обусловлены воздействием электрического поля кристаллической решетки на колебания атомов пиранозных колец.

Для спектров декстрана, закристаллизованного в жидких средах, характерны следующие полосы: препарат 3 — 948, 915, 900, 885, 855, 844 и 756  $\text{см}^{-1}$ ; препарат 4 — 945, 915, 905, 882, 844, 835, 753  $\text{см}^{-1}$ ; препарат 5 — 948, 915, 865, 847, 760  $\text{см}^{-1}$ ; препарат 6 — 945, 914, 879, 852, 843, 758  $\text{см}^{-1}$ . Следовательно, в спектрах всех этих препаратов декстрана наблюдается незначительный сдвиг полос, характерных для аморфного декстрана (758, 844 и 912  $\text{см}^{-1}$ ) и появление новых полос: 948, 900, 885

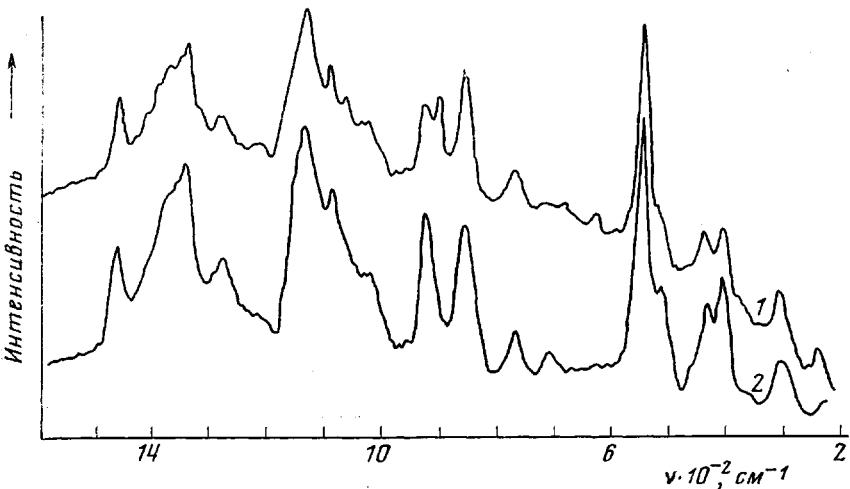
и  $855\text{ см}^{-1}$  (препарат 3);  $945$ ,  $905$ ,  $882$  и  $835\text{ см}^{-1}$  (препарат 4);  $948$ ,  $865\text{ см}^{-1}$  (препарат 5);  $945$ ,  $879$  и  $852\text{ см}^{-1}$  (препарат 6). Наличие в спектрах этих образцов новых (по сравнению со спектром аморфного декстрана) полос может быть обусловлено иным, чем для аморфного декстрана, взаимным расположением групп СН(ОН) в элементарных звеньях вследствие искажения конформации С1 ангидро-D-глюкопиранозных звеньев макромолекул в кристаллических областях полимера. По-видимому, искажение первоначальной конформации пиранозного кольца обусловлено изменением взаимного расположения элементарных звеньев и конформации макромолекулы в целом. Появление новых полос в спектрах кристаллического декстрана 3–6 в области  $885$ – $860\text{ см}^{-1}$  и сохранение полос в областях  $855$ – $825$  и  $925$ – $885\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о возникновении нового аксиально-экваториального сочетания групп СН, наряду с прежними ЕА и АА сочетаниями. Отсутствие в спектрах этих препаратов полос в области  $825$ – $790\text{ см}^{-1}$  и наличие полосы около  $760\text{ см}^{-1}$  указывает на то, что в элементарных звеньях не имеется двух рядом расположенных экваториальных групп СН (сочетание ЕЕ). Таким образом, в структуре декстрана, закристаллизованного в присутствии воды, формамида и диметилсульфоксида, имеются одновременно АА, АЕ и ЕА сочетания групп СН. Такие сочетания реализуются для конформаций глюкопиранозных звеньев С1, В1 и ЗВ (схемы расположения СН-групп ЕАААА, АЕААА и ААААЕ). Следовательно, результаты спектроскопических исследований позволяют предположить, что при кристаллизации декстрана в жидких средах вследствие изменения упаковки макромолекул в кристаллических областях полимера, по-видимому, происходит искажение конформации «кресла» С1 ангидро-D-глюкопиранозных звеньев в направлении конформации «ванны» В1 и ЗВ. Возможно, что полимерные цепи в кристаллических областях полимера содержат ангидро-D-глюкопиранозные кольца в искаженной конформации, а в аморфных – в прежней конформации С1.

Как видно из табл. 2, препараты декстрана 2 и 3, принадлежащие, как это было показано рентгенографическим методом, к одной и той же кристаллической модификации I, имеют разные спектры. Это позволяет предположить, что макромолекулы декстрана в одинаковых элементарных кристаллических ячейках расположены по-разному (разная конформация макромолекул). Следует отметить, что спектры декстрана кристаллической модификации II (препарат 4) и кристаллической модификации I (препарат 3) имеют аналогичную форму полос в области  $950$ – $880\text{ см}^{-1}$  и отличаются положением минимума этой группы полос: для кристаллической модификации I –  $900\text{ см}^{-1}$ , для модификации II –  $905\text{ см}^{-1}$ . Вероятно, такое смещение частоты нормальных колебаний вызвано силовым полем кристаллической решетки, зависящим от ее типа, а сходство спектров обусловлено близостью конформаций макромолекул и элементарных звеньев в обоих типах кристаллических решеток. По-видимому, сходство молекулярных структур в кристаллических областях полимера обусловлено одинаковым способом кристаллизации – обработкой аморфного декстрана пластифицирующей жидкостью (вода, формамид) с последующим медленным ее испарением.

В работе [2] при изучении растворимости в воде различных структурных модификаций декстрана был отмечен несколько необычный факт: аморфные по рентгенографическим данным препараты декстрана 7 и 8, полученные путем быстрого высушивания водных растворов декстрана, предварительно выдержаных при  $80^\circ$  (препарат 7) и  $20^\circ$  (препарат 8), растворялись в воде значительно медленнее, чем декстран кристаллической модификации I (препараты 2 и 3). Как видно из табл. 2, спектры препаратов 7 и 8 имеют соответственно полосы  $912$ ,  $850$ ,  $768$  и  $914$ ,  $845$ ,  $760\text{ см}^{-1}$ , т. е. для их спектров характерно некоторое смещение полос по сравнению со спектром аморфного декстрана, не дающее, однако, основа-

ния для вывода об изменении конформации элементарных звеньев. Эти спектральные особенности, возможно, связаны с изменением системы межмолекулярных водородных связей вследствие поворота гидроксильных групп.

Для более полного выявления спектроскопических характеристик аморфного и кристаллического декстрана были изучены спектры комбинационного рассеяния (КР). Спектры КР декстрана кристаллической модификации II (препарат 4) и аморфного декстрана (препарат 1) записаны на спектрофотометре «Ramalog-4». Для возбуждения использовалась



Спектры комбинационного рассеяния кристаллического (1) и аморфного декстрана (2)

зеленая линия ( $514,5 \text{ нм}$ ) аргонового ионного лазера. Как видно из рисунка, спектры КР кристаллического и аморфного декстрана также имеют различия. В области  $200\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$  аморфный декстранный имеет линии  $240, 308, 405, 435, 518, 542, 710, 770, 850, 920, 1020, 1082, 1130, 1280, 1340, 1468 \text{ см}^{-1}$ , а кристаллический — линии  $240, 308, 405, 435, 520, 542, 625, 850, 895, 920, 1020, 1082, 1128, 1280, 1340, 1468 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, в спектре кристаллического декстрана частоты нормальных колебаний  $518$  и  $1130 \text{ см}^{-1}$  смещаются до  $520$  и  $1128 \text{ см}^{-1}$  соответственно, линия  $710 \text{ см}^{-1}$  отсутствует и имеются новые две линии  $625$  и  $895 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, различия в фазовом состоянии препаратов 1 и 4 оказывают влияние на характер КР-спектров.

В работе [3] было показано, что при этерификации в гетерогенной среде аморфный декстранный обладал большей реакционной способностью, чем кристаллический. Из двух препаратов декстрана, принадлежащих к кристаллической модификации I, декстранный, закристаллизованный в результате нагрева аморфного декстрана при  $180^\circ$  с последующим медленным охлаждением (препарат 2), обладал большей реакционной способностью, чем препарат 3. Из результатов спектроскопических исследований следует, что элементарные звенья декстрана в препарате 2 находятся в конформации C1, а в препарате 3 элементарные звенья находятся не только в конформации C1, но и в конформации C1, искаженной в направлении B1 и 3B. При конформации C1 гидроксильные группы элементарного звена макромолекулы декстрана у C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> расположены экваториально, а при конформации B1 гидроксильная группа у C<sub>2</sub> аксиальна. Известно [5], что скорость этерификации экваториальных групп выше, чем гидроксильных групп, занимающих аксиальное положение. Более высокая (по сравнению с препаратом 3) реакционная способность пре-

парата 2, по-видимому, обусловлена различиями в конформации элементарных звеньев макромолекул этих двух препаратов декстрана, принадлежащих к кристаллической модификации I. Кроме того, препарат 2 имеет более низкую степень кристалличности (15,0%), чем препарат 3 (28,7%) \*.

Декстран кристаллической модификации II (препарат 4) при меньшей степени кристалличности обладал более низкой реакционной способностью, чем препарат 3 кристаллической модификации I (степень кристалличности препарата 4 — 23,2%) [3]. Вероятно, это связано с особенностями структуры данной полиморфной модификации. Как было показано выше, элементарные звенья в декстрране кристаллической модификации II (препарат 4) и кристаллической модификации I (препарат 3) находятся в одинаковых конформациях С1, В1 и 3В, однако численное соотношение элементарных звеньев, находящихся в указанных конформациях (и соответственно количество экваториальных и аксиальных гидроксильных групп), а также взаимное пространственное расположение элементарных звеньев, вероятно, различно, что и оказывает влияние на реакционную способность. В пользу высказанного предположения свидетельствует различное положение полос в интервале 844—915 см<sup>-1</sup> в спектрах препаратов 3 и 4 (табл. 2).

Московский текстильный институт  
Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию  
7 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Вирник, К. П. Хомяков, И. Ф. Скокова, Успехи химии, 44, 1279, 1975.
2. В. П. Киселев, И. Ю. Царевская, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек соед., А18, 234, 1976.
3. В. П. Киселев, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б18, 372, 1976.
4. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры и структура углеводов, «Наука и техника», 1972, стр. 56, 183, 203.
5. G. Aspinel, E. Zweifel, J. Chem. Soc., 1957, 2271.

---

\* Определение степени кристалличности декстрана выполнено совместно с Ф. А. Фазлыевым, которому авторы выражают благодарность.