

УДК 541.64.535.5:547.458.8

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И КОНФОРМАЦИЯ ПИРАНОЗНОГО ЦИКЛА МАКРОМОЛЕКУЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ЭФИРОВ

© 1993 г. Н. А. Федякова*, Г. Р. Рахманбердиев**

*Научно-исследовательский институт химии при Саратовском государственном университете
410026 Саратов, Астраханская, 83

**Научно-исследовательский институт химии и технологии хлопковой целлюлозы
700170 Ташкент, пр. Горького, 1а

Поступила в редакцию 22.03.93 г.

Методом дисперсии оптического вращения изучены растворы производных целлюлозы, *d*-глюкозы, целлобиозы и целлюлозы в разных растворителях: воде, уксусной кислоте, кадоксене и тетрахлорэтане. Рассчитаны вращательные константы. Показана качественная связь между оптической активностью исследуемых растворов и конформацией пиранозного цикла макромолекул.

Явление оптической активности молекул известно еще с прошлого века, но применительно к целлюлозе и ее эфирам оно изучено мало. Экспериментального материала недостаточно для получения, например, четких представлений о причинах, вызывающих изменение оптической активности растворов производных целлюлозы в процессе полимераналогичных превращений и при их растворении в разных растворителях.

Для выяснения причин изменения оптической активности растворов производных целлюлозы при замене в пиранозном цикле макромолекулы целлюлозы одних функциональных групп другими и растворении их в разных растворителях методом дисперсии оптического вращения (ДОВ)

были изучены растворы производных целлюлозы, *d*-глюкозы, целлобиозы и целлюлозы в разных растворителях; по данным ДОВ рассчитаны вращательные константы.

Из табл. 1 видно, что соединения одного функционального состава и растворенные в одном растворителе резко отличаются по величине и знаку удельного вращения $[\alpha]_t^{\lambda}$, где t – температура исследуемого раствора, λ – длина волны падающего света. Одно и то же соединение, растворенное в разных растворителях, может отличаться по величине и знаку удельного вращения.

Различие оптической активности углеводов одного функционального состава – глюкозы, целлобиозы и целлюлозы (растворенных в одном

Таблица 1. Удельные вращения растворов

Соединение	Растворитель	Удельное вращение (град/дм) при длине волны, нм					
		579	546	495	435	414	400
Глюкоза	Кадоксен	4	2	2	2	3	3
Целлобиоза	»	-6	-8	-11	-18	-19	-21
Целлюлоза	»	-44	-54	-66	-84	-95	-100
α -Пентаацетил- <i>d</i> -глюкоза	Трихлорэтан	21	26	-	50	-	-
α -Октаацетилцеллобиоза	»	10	11	-	21	-	-
Триацетилцеллюлоза	»	-4	-6	-	-10	-	-
Глюкоза	Уксусная кислота	82	90	118	148	171	176
Целлобиоза	»	44	49	64	78	80	82
Триацетилцеллюлоза	»	-6	-8	-11	-15	-20	-22
Глюкоза	Вода	51	57	72	94	109	114
Целлобиоза	»	31	39	52	67	72	78
Ацетилцеллюлоза	»	0	-2	-5	-19	-21	-29
Аминоацетат целлюлозы	»	3	4	4	3	2	2
Ацетофталат целлюлозы	»	-14	-15	-24	-39	-49	-54

растворителе) можно объяснить тремя наиболее вероятными причинами: пространственным положением функциональных групп, конформацией пиранозных циклов и поворотной изомерией.

Так как дифференцированно оценить вклад каждого из этих факторов в оптическую активность затруднительно, положение функциональных групп и конформацию пиранозных циклов целесообразно представить в виде понятия "конформационное состояние пиранозного цикла". В этом случае оптическая активность будет определяться только двумя факторами – конформационным состоянием пиранозного цикла и поворотной изомерией. Однако для целлюлозы поворотная изомерия исключена, а для целлобиозы и целлюлозы по общепринятым представлениям она одинакова – пиранозные циклы повернуты относительно друг друга на 180° . Поэтому можно заключить, что оптическая активность растворов в рассматриваемом ряду определяется, вероятнее всего, конформационным состоянием пиранозного цикла. В работах [1, 2] на основании данных методов рентгенографии и ИК-спектроскопии делается заключение, что конформация пиранозных циклов глюкозы, целлобиозы и целлюлозы различна.

Для более убедительного доказательства роли конформации пиранозного цикла в оптической активности растворов рассматриваемых систем были рассчитаны вращательные константы A и λ_0 по методике [3]. Константа A ответственна за стереохимическое состояние макромолекулы, а λ_0 характеризует вклад функциональных групп в оптическое вращение.

Данные табл. 2 показывают, что вращательная константа A для ряда углеводов одного функционального состава – глюкозы, целлобиозы и целлюлозы (растворенных в одном растворителе) – оказывается различной.

Для производных целлюлозы разного функционального состава константа A также различается по величине и знаку. Константа же λ_0 имеет практически одинаковые значения для всех исследуемых систем.

Близкие значения λ_0 для соединений одинакового и разного функционального состава показывают, что изменение соотношения функциональных групп существенно не влияет на удельное вращение, и наоборот, широкий интервал изме-

Таблица 2. Вращательные константы

Соединение	Растворитель	$A \times 10^{-5}$	λ_0 , нм
Глюкоза	Кадоксен	-8	392
Целлобиоза	»	-21	321
Целлюлоза	»	-113	383
Триацетат целлюлозы	Уксусная кислота	-20	327
Диацетат целлюлозы	»	2	369
Глюкоза	Вода	150	361
Ацетилцеллюлоза	»	11	343
Аминоацетат целлюлозы	»	125	369
Ацетофталат целлюлозы	»	33	327

нений константы A для соединений как одного, так и разного функционального состава может свидетельствовать о большом различии стереорегулярности исследуемых соединений.

В табл. 1 показано, что оптическая активность одного и того же соединения в разных растворителях различна. Поскольку растворители никаких изменений в соединениях (кроме перераспределения электронной плотности в цикле, а следовательно, изменения его конформации) вызвать не могут, различия оптической активности исследуемых систем подтверждают взаимосвязь между оптической активностью и конформацией пиранозного цикла.

На основании полученных данных можно заключить, что наряду с замещением в пиранозном цикле макромолекулы целлюлозы одними функциональными группами другими происходят конформационные изменения, которые и определяют оптическую активность их растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цванкин Д.Я. Докл. АН СССР. Сер. физика. 1958. № 190. С. 1076.
2. Химия и физика полиацеталей / Под ред. Иванова В.И. Фрунзе: Илим, 1974.
3. Клабуновский Е.И., Шварцман М.И., Петров Ю.И. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 9. С. 1579.

Optical Activity and Conformation of Pyranose Rings in Macromolecules of Cellulose and Its Esters

N. A. Fedyakova* and G. R. Rakhmanberdiev**

*Research Institute of Chemistry, Saratov State University, ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410026 Russia

**Research Institute of Cotton Cellulose Chemistry and Technology,
Pr. Gor'kogo 1a, Tashkent, 700170 Uzbekistan

Abstract – Solutions of cellulose derivatives, *d*-glucose, cellobiose, and cellulose in various solvents (water, acetic acid, cadoxene, and tetrachloroethane) were investigated using optical rotation dispersion. Optical rotation constants were calculated. Qualitative relations between the optical activity of the studied solutions and conformation of the pyranose ring in the macromolecules were revealed.