

УДК 541.64:543.422.25

## ПМР-СПЕКТРЫ ТАУТОМЕРНЫХ СТРУКТУР ДИАЛЬДЕГИДДЕКСТРАНА

**© 1994 г. Г. Н. Бондарев, С. Н. Дробченко, Л. С. Исаева-Иванова**

*Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук  
188350 Гатчина Ленинградской обл.*

Поступила в редакцию 06.09.93 г.

Экспериментально зарегистрировано различие ПМР-спектров растворов окисленных декстранов в кислых и щелочных средах. Это различие может быть объяснено преобладанием той или иной формы окисленного декстрина при определенном pH раствора. В продуктах окисления, выделенных из растворов с кислыми pH, примерно половина альдегидных групп находится в гидратированном состоянии, а другая часть образует полуацетальные структуры, причем, по-видимому, преимущественно между разными звеньями или цепями. В нейтральных и слабощелочных растворах предпочтительней становится циклическая внутриизвестная полуацетальная структура. В щелочных растворах в области 8.0 - 9.0 м. д. появляются сигналы, относящиеся к протонам двойной связи енольной структуры диальдегиддекстрина.

Ранее нами было отмечено [1], что УФ- и ИК-спектры диальдегиддекстранов, выделенных из растворов с различным pH, отличаются друг от друга. Это позволило сделать предположение о структуре таутомерных форм диальдегиддекстрина и их взаимных переходах. Однако на основании приведенных данных нельзя было сказать что-нибудь о количественных соотношениях таутомерных структур.

Настоящая работа представляет попытку оценить соотношение изомеров диальдегиддекстрина в растворах с различным pH с помощью ПМР-спектроскопии.

Использовали неразветвленный декстрин марки "Полиглюкин" с  $M = 6 \times 10^4$ .

Диальдегиддекстрины из растворов с pH 3.0 и 7.0 выделяли как описано в работе [1]. Степень окисления, составляющую 60%, определяли иодометрически.

ПМР-спектры измеряли на приборе "Bruker AC-200" в D<sub>2</sub>O на частоте 200.13 МГц. ИК-спектры водных растворов диальдегиддекстрина (0.15 мг вещества в 2 мл D<sub>2</sub>O) определяли на приборе "Specord M-71". Толщина слоя 15 мкм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ПМР-спектры окисленных декстранов, выделенных соответственно из растворов с pH 3.0 и 7.0. Эти спектры отличаются от спектров исходного декстрина появлением значительного числа сигналов в области 4.3 - 6.0 м. д. Прямая корреляция сигналов с определенной химической структурой затруднительна, однако сравнивая ПМР-спектры окисленных декстранов, выделенных из растворов с указан-

ными выше величинами pH, между собой и с ИК-спектрами водных растворов (рис. 2), можно по крайней мере некоторые из пиков с достаточной достоверностью отнести к определенным химическим структурам.

Нетрудно видеть, что характер ПМР-спектров окисленных декстранов, выделенных из растворов с различными pH, в области 3.6 - 6.0 м. д. практически идентичен. Пока не будем рассматривать область более 6.0 м. д. Количество пиков в спектрах одинаково, однако соотношения их интенсивностей при разных pH раствора различны. В спектре окисленного декстрина, выделенного из раствора с pH 3.0 (таблица), интегральная интенсивность пика 5.7 м. д. значительно больше соответствующего пика ПМР-спектра окисленного декстрина, выделенного из раствора с pH 7.0. В то же время интегральная интенсивность пиков 5.05 и 5.15 м. д. в декстрине при pH 3.0 примерно на ту же величину меньше, чем в декстрине при pH 7.0. При этом интегральная интенсивность пика 5.05 м. д. больше интегральной интенсивности пика 5.15 м. д. в спектре декстрина (pH 3.0), а в спектре декстрина (pH 7.0) более интенсивный пик 5.15 м. д. В ИК-спектре водного раствора окисленного декстрина (pH 3.0) в области 1800 - 1500 см<sup>-1</sup> наблюдается только одна полоса 1734 см<sup>-1</sup> (рис. 2). В УФ-спектре такого декстриана [1] присутствует поглощение альдегидной группы с  $\lambda_{\max} = 271$  нм, которое при подщелачивании смещается до  $\lambda_{\max} = 239$  нм. На основании УФ- и ИК-спектров окисленных декстранов было сделано предположение, что в кислых pH наблюдается свободная альдегидная группа, которая при переходе в нейтральные и щелочные pH образует полуацетальные или енольные структуры. В ПМР-спектрах водных растворов окисленных

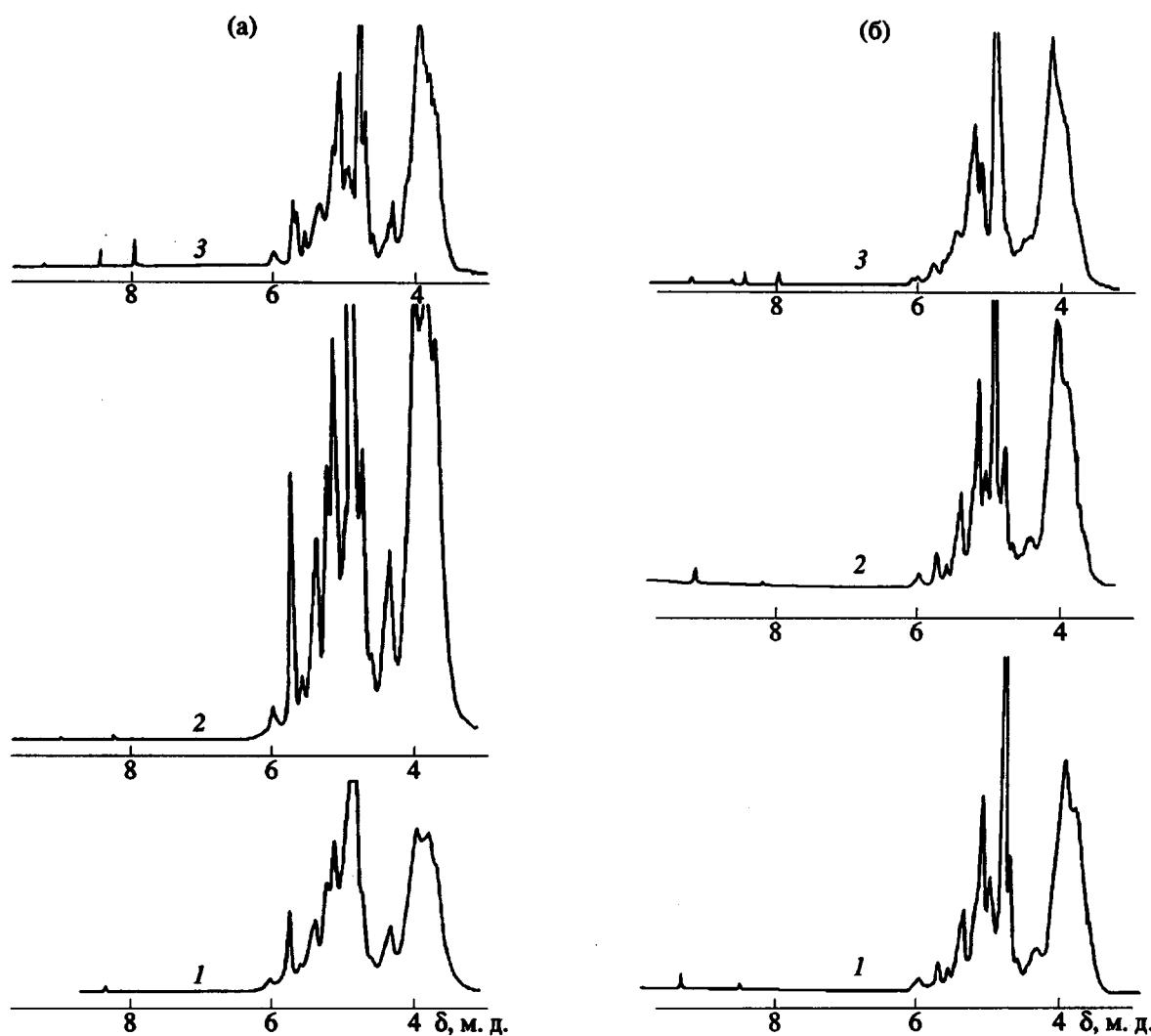


Рис. 1. ПМР-спектры диальдегиддекстрана, выделенного из раствора с pH 3.0 (а) и 7.0 (б). 1 – в  $D_2O$ ; 2 – с добавлением  $DCl$ ; 3 – с добавлением  $NaOD$ .

декстранов практически нет сигналов альдегидной группы в области 9.5 м. д.

Для контроля измеряли ПМР-спектр уксусного альдегида в воде. Протон альдегидной группы дает характерный квартет в области 5.3 м. д. Известно, что в воде альдегидная группа уксусного альдегида в значительной степени находится в гидратированном состоянии [2]. Это позволяет отнести сигнал 5.7 м. д. в окисленном декстратне (pH 3.0) к гидратированной альдегидной группе.

Из ПМР-спектров окисленных декстранов видно, что из двух альдегидных групп, образующихся в окисляемом звене полисахарида, в гидратированном состоянии в кислой среде находится одна группа, а другая образует, по-видимому, полуацетальную связь, причем с альдегидной группой другой молекулы окисленного декстрапана. Об этом свидетельствует и очень медленная растворимость окисленного декстрапана (pH 3.0) в воде,

которая значительно ускоряется при подщелачивании раствора.

При подщелачивании, вероятно, происходит разрыв межмолекулярных полуацетальных связей и образование полуацетального цикла в окисленном звене. Интегральная интенсивность сигналов протонов у углеродных атомов C(2) и C(4), связанных полуацетальной связью, в этом случае должна возрасти в 2 раза в окисленном декстрапане (pH 7.0) по сравнению с окисленным декстрапаном pH (3.0).

Такой рост интенсивности наблюдали для сигнала 5.15 м. д. (таблица). Сигнал 5.15 м. д. можно с достаточным основанием отнести к сигналам протонов углеродных атомов C(2) и C(4) окисленных звеньев, связанных полуацетальной связью как внутримолекулярной, так и межмолекулярной.

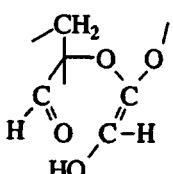
Сигнал 5.05 м. д. относится к аномерному протону у C(1) атома неокисленного звена [3]. Инте-

гральной интенсивность этого сигнала несколько больше, чем следует из расчета при 60%-ной степени окисления декстрана. Возможно, это связано с недостаточным разрешением пиков 5.05 и 5.15 м. д., так как в свою очередь интенсивность пика 5.15 м. д. несколько меньше, чем следует из расчетов.

Группа сигналов в области 5.4 м. д. может быть отнесена к протонам C(1) углеродного атома окисленного звена декстрана, находящихся в различных конформационных состояниях. Каких-либо дополнительных доказательств, кроме того, что интегральная интенсивность их соответствует примерно рассчитанной величине, и литературных данных, что сигнал гликозидного протона в разветвленных 1 - 4, 1 - 3, 1 - 2 декстранах расположен в области 5.4 м. д. [3], получить не удалось.

Плохо разрешаемые сигналы в области 4.3 м. д., по-видимому, относятся к протонам C(5) углеродного атома окисленного звена. Имеющиеся в литературе данные о том, что эти сигналы относятся к протонам C(1) углеродного атома окисленного звена [4] кажутся маловероятными.

Теперь рассмотрим слабые сигналы в области >6 м. д. Как видно из спектров и таблицы, в образцах, выделенных при pH 3.0, сигналы в области 8.5 - 9.0 м. д. отсутствуют в воде и в кислоте, а в образце, выделенном при pH 7.0, - только в кислоте. Известно, что реакция енолизации карбонильных соединений катализируется щелочью. Это дает основание отнести указанные сигналы к протонам енольной группы. Связать появление сигналов с изменениями в концевых звеньях окисленных декстранов нельзя, так как суммарная интегральная интенсивность этих сигналов (таблица) в несколько раз выше, чем следует из расчетов. Известно, что в данной области находятся сигналы протонов формиатной группы. Однако появление трех сигналов (рис. 1), а также исчезновение всех сигналов в этой области при восстановлении боргидридом натрия подтверждает правильность отнесения сигналов к протонам енольной группы.



Кроме того, исчезновение сигналов в области 8.5 - 9.0 м. д. в образце (pH 7.0) при подкислении и появление этих сигналов при подщелачивании в образце (pH 3.0) свидетельствует о том, что мы имеем дело с обратимой реакцией, зависимой от pH раствора. Это характерно для альдоенольного равновесия.

При исследовании енольной структуры карбонильной группы 3-формилкамфоры авторы

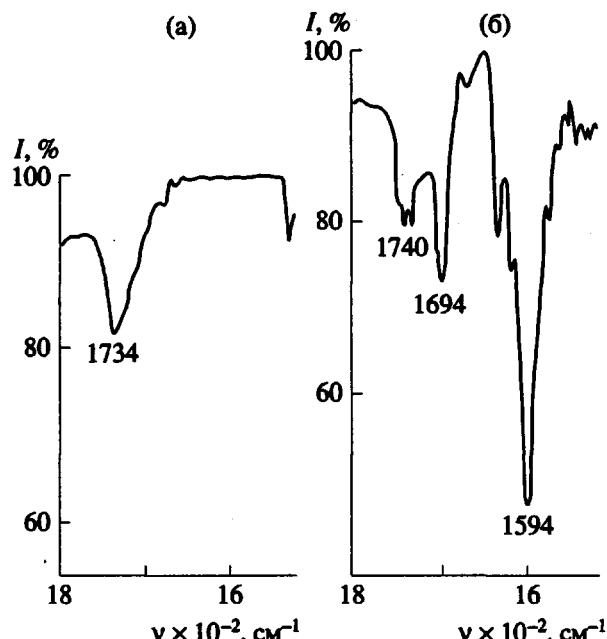


Рис. 2. ИК-спектры водных растворов диальдегиддекстрана, выделенного из раствора с pH 3.0 (а) и 7.0 (б).

работы [5] наблюдали сигнал протонов двойной связи енольной группы в области 8.5 м. д.

Бромное титрование по Майеру [6] указывало, что около 9% альдегидных групп в декстранине (pH 7.0) находилось в енольной форме, а из спектров ПМР получалась величина около 11% при подщелачивании окисленного декстрана (pH 3.0).

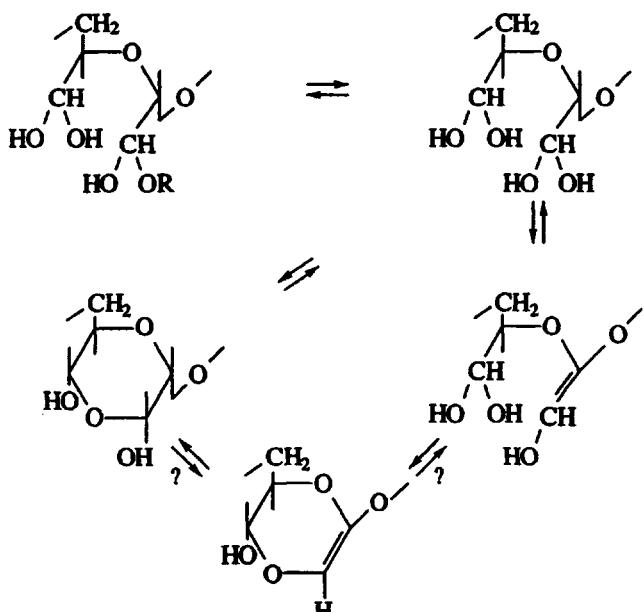
Относительная интегральная интенсивность пиков в спектрах ПМР диальдегиддекстранов, выделенных из растворов с pH 3.0 и 7.0

Хим. сдвиг пиков δ, м. д.	Относительная интегральная интенсивность, %					
	pH 3.0			pH 7.0		
	D₂O	DCl	NaOD	D₂O	DCl	NaOD
3.6 - 3.9	57	59	62	62	63	61
4.3	9	9	6	7	6	6
5.05	10	10	18	8	6	7
5.15	8	7		14	15	15
5.3 - 5.5	9	7	7	6	6	7
5.6		1	1	1	0.9	0.8
5.7	6.0	5.8	4.2	1.7	1.7	1.9
6.0	1.4	1.2	1.4	1.0	0.9	0.8
8.0	-	-	0.6	-	-	0.3
8.2	<0.1	<0.1	-	-	0.1	-
8.5 - 8.6	-	-	0.3	<0.1	-	0.2
8.7	-	-	-	-	-	0.2
9.2	-	-	<0.2	0.3	0.3	0.2

и 7% при подщелачивании окисленного декстрана (рН 7.0).

На наличие двойной связи в модифицированном звене указывала и полоса 1594 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре водного раствора окисленного декстрана (рН 7.0) (рис. 2б).

Анализ ПМР-спектров окисленного декстрана позволил внести некоторую коррекцию в схему тautомерных переходов, предложенную нами ранее [1], в растворе в зависимости от рН последнего



(R – другая молекула окисленного декстрана).

В кислых средах в окисленном декстроне примерно половина альдегидных групп находится в свободном состоянии в гидратированной форме. Вторая половина, по-видимому, связана полуацетальными межмолекулярными связями. При повышении рН межмолекулярные связи разрушаются и гемдиольные альдегидные группы образуют преимущественно полуацетальные циклические структуры между двумя альдегидными группами окисленного звена. При этом возможен отрыв молекулы воды от атомов С(1) и С(2) с образованием енольной структуры. Замыкается ли эта предполагаемая енольная структура в насыщенный оксазеновый цикл, и связаны ли циклические структуры взаимными переходами, пока остается неясным.

Авторы благодарят Г.И. Красоцкую, А.И. Грушко и Е.В. Энейскую за помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дробченко С.Н., Исаева-Иванова Л.С., Грачев С.А., Бондарев Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 254.
2. Михайлов С.Н., Яковлев Г.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 1. С. 40.
3. Pasika W.M., Cragg L.N. // Canad J., Chem. 1963. V. 41. P. 293.
4. Perlin A.S. // Canad J., Chem. 1966. V. 44. P. 1757.
5. Garbisch E.W. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 11. P. 1696.
6. Meyer K.M. // Ann. 1911. V. 380. P. 212.

## PMR Spectra of Tautomeric Structures of Dialdehydedextrane

G. N. Bondarev, S. N. Drobchenko, and L. S. Isaeva-Ivanova

Konstantinov Institute of Nuclear Physics, Russian Academy of Sciences,  
Gatchina, Leningrad oblast', 188350 Russia

**Abstract** – The difference of PMR spectra of oxidized dextrans in acidic and alkaline media was experimentally observed. This difference can be explained with predominant forming of one or another form of oxidized dextrane as a function of solution acidity. In the oxidation products isolated from acidic solutions approximately half of the aldehyde groups is in the hydrated state, while another half form semiacetal structures. Apparently, semiacetal structures are formed primarily between groups of different macromolecules or separated segments. In neutral or mildly alkaline solutions the cyclic intrasegmental semiacetal structure becomes a prevailing one. In alkaline solutions PMR signals appear in the region of 8.0 - 9.0 ppm, which correspond to the protons at double bond of the enol structure of dialdehydedextrane.