

09

## О характеристике водородных связей в D-глюкозе

© В.И. Иванов-Омский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: ivanov.ivom@mail.ioffe.ru

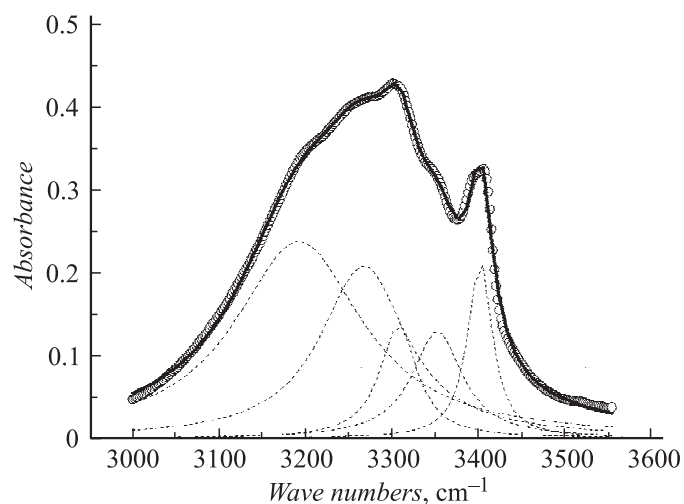
Поступило в Редакцию 7 апреля 2014 г.

Исследован колебательный спектр кристаллической глюкозы в области частот поглощения гидроксильными группами. Показано, что измеренный спектр может быть подвергнут деконволюции на 5 лоренцевых контуров по числу гидроксильных групп с величиной среднего квадратичного отклонения 0.99. Измерен частотный сдвиг контуров деконволюции относительно частоты поглощения гидроксильной группой, не охваченной водородной связью, и использован для оценки ее длины и энергии образования. Произведено сравнение различных корреляционных соотношений для длин водородных связей и их энергий с частотой поглощения гидроксильными группами на примере D-глюкозы.

Настоящее сообщение посвящено практике применения приближенных методов оптической диагностики параметров водородной связи (Н-связи) в органических полимерах на примере глюкозы. Известно, что молекулы глюкозы представляют собой фундаментальный строительный блок многих важных природных веществ растительного и животного происхождения. Простейшим примером служит целлюлоза, которая вместе со своими производными составляет важный класс природных макромолекул и представляет собой сборку молекул глюкозы, скрепленных водородными связями. Наряду с этими межмолекулярными Н-связями молекула глюкозы содержит гидроксильные группы (ОН-группы), охваченные внутримолекулярными Н-связями, и все они вместе делают ее интересным объектом исследования этого типа химической связи, важного в живой природе и не только. Одним из наиболее эффективных методов исследования Н-связи в сложных молекулах, в частности сахаридов, является ИК-Фурье-спектроскопия [1]. Именно колебательные частоты ОН-групп, лежащие в ИК-области спектра, оказываются наиболее чувствительными к возникновению Н-связи, которая обуславливает сдвиг их собственной частоты на величину, определяемую энергией ее образования.

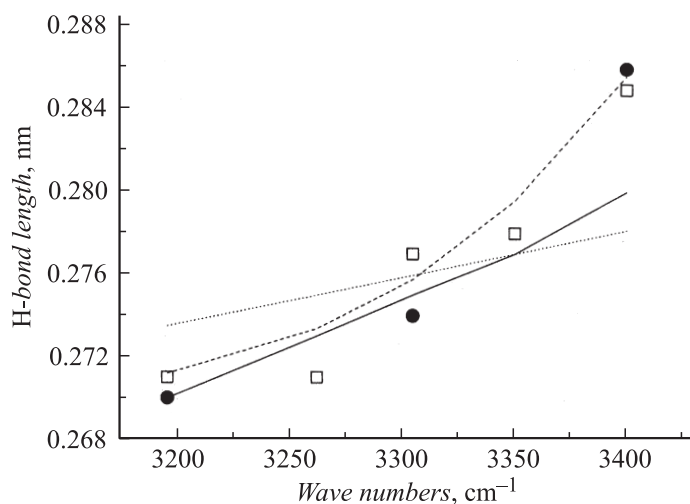
Многочисленные работы минской группы Р.Г. Жбанкова и его учеников по исследованию ИК-спектров сахаридов внесли весомый вклад в их интерпретацию благодаря совместному использованию для этих целей результатов эксперимента и развитых методов расчета колебательных спектров (см., например, [2]). Фундаментальное значение такого подхода не исключает, однако, и более простых методов диагностики водородных связей на основе применения эмпирических корреляционных соотношений, которыми так наполнена литература. Наиболее часто для оценки длин и энергий водородных связей используются их корреляции со сдвигом колебательных частот под влиянием образования Н-связей. Обзор некоторых из них приводится в работе [3]. Воспользуемся тем, что для кристаллической D-глюкозы известны точные величины длины Н-связей [4,5], и проведем проверку встречающихся в литературе эмпирических корреляционных соотношений на предмет их соответствия экспериментальным данным для D-глюкозы. Целью предлагаемой работы является уточнение соотношения длин и энергий Н-связей с частотой поглощения охваченных ими гидроксильных групп. Ограничимся случаем слабых Н-связей, характерным для многих природных полимеров типа целлюлозы и продуктов на ее основе.

ИК-спектры пропускания кристаллической D-глюкозы были исследованы при комнатной температуре в характерном для собственных колебаний гидроксильных групп диапазоне частот. Использовались коммерческие препараты мелкокристаллической глюкозы (Sigma-Aldrich  $\geq 99.5\%$  (GC)), впрессованные по стандартной методике в KBr. Измерения выполнялись с помощью фурье-спектрометра Shimadzu FTIR-8400S с разрешением  $4\text{ cm}^{-1}$  при 20–40 сканах. Пропускание образцов вне полосы поглощения составляло 99.1%, что позволило не учитывать рассеяния при расчете поглощения. На рис. 1 представлен фрагмент типичного спектра поглощения D-глюкозы в области поглощения гидроксильными группами вместе с результатами его доконволюции на лоренцевы контуры. Результирующий лоренцев контур, как нетрудно убедиться, практически идеально описывает экспериментальную полосу с величиной среднего квадратичного отклонения  $R^2 = 0.99$ . Число контуров деконволюции полосы поглощения гидроксильными группами D-глюкозы совпадает с числом гидроксильных групп в ее молекуле. Каждый контур деконволюции может быть поставлен в соответствие с одной из гидроксильных групп, а его параметры ассоциированы с параметрами протонных осцилляторов отдельных гидроксильных



**Рис. 1.** Фрагмент спектра глюкозы в области поглощения гидроксильными группами: кружки — эксперимент, пунктир — лоренцевы контуры деконволюции, сплошная линия — огибающая контуров деконволюции.

групп. Частотный сдвиг контура деконволюции относительно частоты поглощения изолированной гидроксильной группой  $\omega_0 = 3592 \text{ cm}^{-1}$  [3] позволяет согласно корреляционному соотношению [3] вычислить длины Н-связей, которыми охвачены гидроксильные группы. На рис. 2 вычисленные длины Н-связей в D-глюкозе представлены совместно с экспериментальными величинами длин Н-связей по данным рентгеновской [4] и нейтронной дифракции [5]. Видно, что длины, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии с помощью корреляционных соотношений [3], в среднем правильно отражают изменение длин связей, за исключением ее слабых компонент. В то же время альтернативное корреляционное соотношение [6], часто используемое в литературе по целлюлозе и подобным полимерам [7], значительно менее адекватно эксперименту. Можно сделать вывод, что корреляционное соотношение, полученное первоначально для минеральных соединений, вполне удовлетворительно описывает длины Н-связей в D-глюкозе и соответственно в полимерах на ее основе. Однако для узкого диапазона



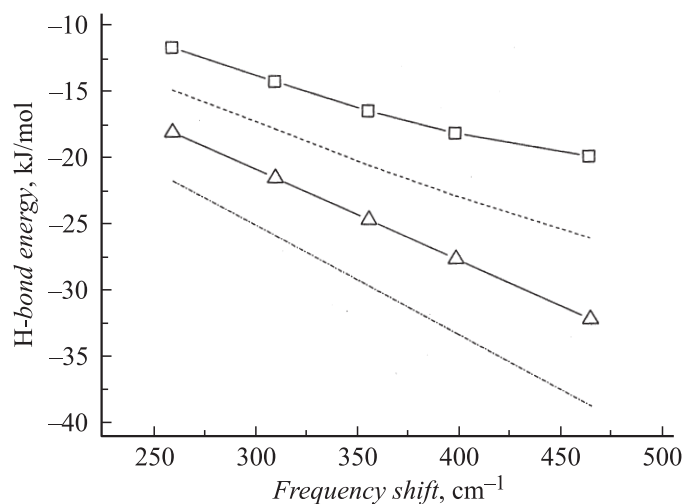
**Рис. 2.** Сравнение корреляционных соотношений для длин Н-связей и эксперимента в D-глюкозе: сплошная линия — соотношение [3], точки — соотношение [7], пунктир — равенство (1); квадратики и кружки — экспериментальные данные по длинам Н-связей соответственно [5] и [4].

частот 3200–3400 см<sup>-1</sup>, в котором оказываются частоты поглощения гидроксильными группами глюкозы, для определения длин Н-связей в природных и используемых в технике полимеров, можно рекомендовать другое эмпирическое соотношение, опирающееся на экспериментальные данные для глюкозы:

$$d_{HB}(\text{nm}) \simeq 8.4 \cdot 10^{-2} \left( 4.19 - \left( 1 + \exp\left(\frac{\nu - 3530}{92.3}\right) \right)^{-1} \right). \quad (1)$$

Здесь  $\nu$  — частота поглощения гидроксильной группой в см<sup>-1</sup>. Как можно видеть на рис. 2, соотношение (1) лучше, чем [3], описывает экспериментальные данные для глюкозы.

Наблюдаемый сдвиг частоты гидроксильных групп под действием Н-связей позволяет оценить и энергию их образования с помощью другой группы корреляционных соотношений. Одно из них получено для жидкой воды полуэмпирическим методом [8] и для прямых водородных



**Рис. 3.** Энергии Н-связи в D-глюкозе согласно корреляционным соотношениям: квадратики [8], треугольники [10] и штрихпунктир [14]. Пунктир — соотношение (4).

мостиков может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon_{HB} = & -0.07\Delta\nu + 0.000104\Delta\nu^2 - 0.493 \cdot 10^{-6}\Delta\nu^3 \\ & + 0.1224 \cdot 10^{-8}\Delta\nu^4 - 0.828 \cdot 10^{-12}\Delta\nu^5, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\varepsilon_{HB}$  — энергия в kJ/mol и  $\Delta\nu$  — частотный сдвиг в  $\text{cm}^{-1}$ . Результат применения соотношения (2) к глюкозе представлен на рис. 2. Эту оценку энергий образования Н-связи в глюкозе можно сравнить с ее величиной в жидкой воде, равной 10.4 kJ/mol [9], и видно, что Н-связь в глюкозе в среднем сильнее, чем в жидкой воде. Альтернативное линейное соотношение достаточно часто встречается в литературе [10]:

$$\varepsilon_{HB}(\text{kJ}) = 2.49 \cdot \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0}, \quad (3)$$

где  $\nu_0$  — частота поглощения свободной гидроксильной группой, а  $\nu$  — наблюдаемая частота поглощения гидроксильной группой,

охваченной Н-связью. Это соотношение широко используется в науке о целлюлозе [7,11–13]. Для удобства сравнения оценок энергий Н-связей по формулам (2) и (3) покажем их применение для случая D-глюкозы на рис. 3. Там же приводится и применение более старого соотношения [14]. Видно их значительное расхождение, по крайней мере для глюкозы. Заметим, что соотношение (2) для энергии Н-связи неплохо оправдывается экспериментальными данными для воды [8]. Можно предположить, что истина лежит посередине между (2) и (3), а соотношение в [14] отбросить как не подтвержденное последующими работами. Тогда усредненный результат показан на рис. 3 пунктиром и может быть представлен в виде квадратичной формы

$$\varepsilon_{HB}(\text{kJ/mol}) \simeq 5 - 0.1 \cdot \Delta\nu + 8 \cdot 10^{-5}(\Delta\nu)^2, \quad (4)$$

которая не сильно отличается от линейной.

В заключение отметим, что известные в литературе корреляционные соотношения длин Н-связей и частот колебаний охваченных ими гидроксильных групп дают для слабых по критериям [3] Н-связей близко совпадающие результаты, что указывает на их достоверность. Несмотря на то, что большинство данных, положенных в их основу, получены для минеральных соединений, они, как показывает пример глюкозы, могут быть использованы для органических соединений. Однако для ограниченного диапазона частот, определяемого частотным интервалом поглощения гидроксильными группами глюкозы, более адекватным оказывается соотношение (1). Можно думать, что это корреляционное соотношение применимо к целлюлозе и подобным полимерам, поскольку глюкоза является их структурно образующей компонентой.

Что касается другой группы соотношений по энергиям Н-связи, то их различие между собой оказывается более существенным. Но следует учесть, что соотношение (2), несмотря на свою полуэмпирическую природу, достаточно хорошо оправдывается в случае жидкой воды [8] и в сочетании с корреляционным соотношением (4), используемым для конденсированных фаз типа глюкозы, может быть рекомендовано для оценок энергии Н-связи в природных тканях растительного и животного происхождения типа древесины, бумаги и т. п.

**Список литературы**

- [1] *Brauer B., Pincu M., Bush V., Bar I., Simons J.P., Benny Gerber R.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 5859–5872.
- [2] *Korolevich M.V., Zhabankov R.G., Sivchik V.V.* // J. Mol. Structure. 1990. V. 220. P. 301–313.
- [3] *Libowitzky E.* // Monatshefte für Chemi. 1999. V. 130. P. 1047.
- [4] *McDonald T.R.R., Beevers C.A.* // Acta Cryst. 1952. V. 5. P. 654.
- [5] *Brown G.M., Levy H.A.* // Science. 1965. V. 147. P. 1038–1039.
- [6] *Pimentel G.C., Sederholm C.H.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 639–641.
- [7] *Ciolacu D., Kovac J., Kokal V.* // Carbohydrate Res. 2010. V. 345. P. 621–630.
- [8] *Ефимов Б.Я.* // ЖСХ. 2009. Т. 50(4). С. 729–738.
- [9] *Freda M., Piluso A., Santucci A., Sassi A.* // Appl. Spectrosc. 2005. V. 59(9). P. 1155.
- [10] *Struszczyk H., Macromol J.* // Sci-Chem. A. 1986. V. 23(8). P. 973–992.
- [11] *Petreus O., Bubulac T., Petreus I., Cazacu G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. P. 327–333.
- [12] *Simoneescu C.R., Butnaru R., Rozmarin G.H.* // Cellul. Chem. Technol. 1973. V. 7. P. 153.
- [13] *Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.I.* // Cellulose Chem. Technol. 2011. V. 45(1–2). P. 13–21.
- [14] *Мардилович П.П., Трохимец А.И.* // ЖПС. 1980. Т. 36(2). С. 258–264.