

УДК: 535.33/34:539.194:547.455

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ ОКСИМЕТИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ  
В  $\beta$ -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДАХ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИЧНОСТЬ**© 2008 М.В. Королевич<sup>1\*</sup>, В.Н. Пиоттух-Пелецкий<sup>2\*</sup>, М.Р. Жбанкова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт физики им Б.И. Степанова НАН Беларуси<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Статья поступила 11 апреля 2007 г.

На основе полного расчета частоты, формы нормальных колебаний и абсолютной интенсивности ИК полос поглощения молекулы 4-О-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида и сопоставления полученных результатов и теоретической спектральной кривой поглощения этого соединения с соответствующими данными для метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида, 2,3-, 2,6- и 3,6-ди-О-нитрометил- $\beta$ -D-глюкопиранозида и 4-О-метил-2,3-ди-О-нитрометил- $\beta$ -D-глюкопиранозида исследована характеристичность спектроскопических признаков оксиметильной группы в метил- $\beta$ -D-глюкопиранозиде при введении дополнительного оксиметильного заместителя и выяснены спектро-аналитические возможности использования этих признаков.

**Ключевые слова:** глюкопиранозиды, ИК спектроскопия, анализ нормальных колебаний, абсолютные ИК интенсивности, интерпретация ИК спектра.

Интерес к исследованию физико-химических свойств углеводов и их производных усиливается в последнее время ввиду постоянно расширяющейся области применения этих соединений. Они применяются в медицине [1—3], косметологии [4], химической промышленности [5, 6], используются в качестве моделей при изучении ряда полимеров [7, 8], предлагаются в качестве лигандов для создания никелевых комплексов в водно-органических средах [9] и т.д. Одним из самых распространенных методов структурного анализа углеводов остается, бесспорно, колебательная спектроскопия. Она дает возможность устанавливать спектро-структурные корреляции, которые позволяют решать задачи идентификации соединений, разрабатывать методы контроля и диагностики состояния веществ в технологических процессах, оценки качества готовых изделий.

Систематическое исследование в рамках одного метода большого ряда соединений одного класса с постепенно усложняющейся структурой молекул является весьма эффективным средством установления закономерностей, связывающих колебательные спектры со строением молекул. Такие исследования, проводимые на основе корректно построенной теоретической модели, приводят не только к адекватной интерпретации имеющихся экспериментальных данных, но и позволяют предсказывать спектро-структурные свойства соединений.

В работе [10] мы представили комплексное экспериментальное и теоретическое исследование ИК спектра метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида в области 1500—800 см<sup>-1</sup> и выявили две группы спектроскопических признаков оксиметильного заместителя гидроксильной группы у атома C<sub>(1)</sub> в глюкопиранозиде: 1) полосы поглощения средней интенсивности, обусловленные характеристическими колебаниями заместителя (структурного фрагмента O—CH<sub>3</sub>); 2) сильные полосы, вызванные своеобразным "взаимодействием" многих структурных фрагментов.

\* E-mail: korolevi@dragon.bas-net.by, piottukh@nioch.nsc.ru

Цель данной работы — исследовать характеристичность выявленных спектроскопических признаков оксиметильной группы в метил-β-D-гликопиранозиде при введении дополнительного оксиметильного заместителя и выяснить спектро-аналитические возможности использования этих признаков.

Поставленная задача состояла в проведении полного теоретического расчета частот нормальных колебаний и интенсивностей ИК полос поглощения молекулы 4-О-метил-β-метил-D-гликопиранозиде и сопоставлении полученных результатов и теоретической спектральной кривой поглощения этого соединения с соответствующими данными для метил-β-D-гликопиранозиде, 2,3-, 2,6- и 3,6-ди-О-нитрометил-β-D-гликопиранозиде и 4-О-метил-2,3-ди-О-нитрометил-β-D-гликопиранозиде. При выполнении поставленной задачи анализировались экспериментальные ИК спектры β-D-глюкозы [11], метил-β-D-гликопиранозиде [10], 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-гликопиранозиде [12] и 4-О-метил-2,3,6-три-О-нитрометил-β-D-гликопиранозиде [13]. Отсутствие в литературе экспериментальных данных по колебательным спектрам 4-О-метил-β-метил-D-гликопиранозиде и большая практическая значимость этого соединения определяют актуальность поставленной задачи. Теоретический расчет колебательных спектров 4-О-метил-β-D-гликопиранозиде и 4-О-метил-2,3-ди-О-нитрометил-β-D-гликопиранозиде выполнен впервые.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для полного расчета спектров указанных выше соединений применен комплекс программ [14, 15], реализующий комбинированный подход к моделированию колебательных спектров сложных органических соединений. Он сочетает расчет частот и форм нормальных колебаний молекулы классическим методом в приближении валентного силового поля с квантовохимической оценкой интенсивностей ИК полос поглощения.

Молекулярную геометрию исследуемых соединений моделировали с использованием структурных данных для молекул β-D-глюкозы [16] и тетра-нитрат-метил-β-D-гликопиранозиде [17]. Нумерация атомов в молекулах 4-О-метил-β-метил-D-гликопиранозиде и 4-О-метил-2,3-ди-О-нитрометил-β-D-гликопиранозиде показана на рис. 1.

При построении валентно-силового поля молекулы 4-О-метил-β-метил-D-гликопиранозиде использованы силовые постоянные метил-β-D-гликопиранозиде [10]. Для нитратных групп в молекуле 4-О-метил-2,3-ди-О-нитрометил-β-D-гликопиранозиде силовые постоянные перенесены из силового поля тетра-нитрат-метил-β-D-гликопиранозиде [18]. Для расчетов спектров ряда моносахаридов и их производных применяли модель силового поля метил- [10] и нитропроизводных [12] гликопиранозиде. Она обладает переносимостью в гомологическом ряду этих соединений и позволяет проводить предсказательные расчеты спектров избирательно замещенных гликопиранозидов [10, 12, 13, 18, 19]. Результаты расчетов, основанных на ис-

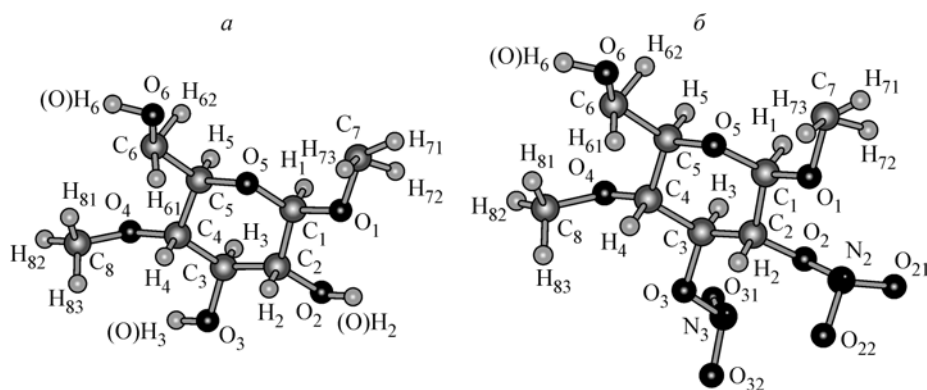


Рис. 1. Схематическое изображение структуры и нумерация атомов молекул 4-О-метил-β-метил-D-гликопиранозиде — а и 4-О-метил-2,3-ди-О-нитрометил-β-D-гликопиранозиде — б

пользовании данного силового поля и выполненных с применением программ [ 14, 15 ], хорошо согласуются с экспериментальными данными, имеют большие предсказательные возможности и позволяют получить необходимые для практики спектро-структурные зависимости. К примеру, установленная зависимость колебательных частот  $\nu_{as}(\text{ONO}_2)$  и  $\nu(\text{N—O})$  в нитратах моносахаридов от места локализации нитрогрупп в пиранозном цикле открывает возможность экспериментального определения места локализации нитрогрупп по отдельным составляющим компонентам сложной полосы поглощения в области  $1700\text{—}1600\text{ см}^{-1}$  и  $900\text{—}800\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре [ 18 ].

Не останавливаясь подробно на алгоритме расчета, который описан в [ 10 ], перейдем далее к рассмотрению конкретных результатов выполненного исследования.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [ 10 ] к первой группе признаков оксиметильного замещения в  $\beta$ -D-глюкозе у атома  $\text{C}_{(1)}$  мы отнесли характеристические деформационные колебания оксиметильной группы с расчетными частотами  $1502, 1462, 1430$  и  $1141\text{ см}^{-1}$ . Они характеризуются аддитивностью проявления в спектре. Первые три из них в совокупности с внутренним деформационным колебанием оксиметиленовой группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  и смешанными колебаниями  $\text{COH}$ ,  $\text{CCH}$  и  $\text{OCH}$ , лежащими в этом же диапазоне частот, формируют наблюдаемый контур в интервале  $1500\text{—}1420\text{ см}^{-1}$  в спектре метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида (рис. 2, *a*). Колебание с частотой  $1502\text{ см}^{-1}$  образует высокочастотное крыло рассматриваемого контура, а колебание с частотой  $1462\text{ см}^{-1}$  соответствует полосе при  $1464\text{ см}^{-1}$ . Последнее колебание из рассматриваемой группы ( $\nu = 1141\text{ см}^{-1}$ ) попадает в область проявления колебаний  $\text{CO}$  и соответствует плечу средней интенсивности широкой мультиплетной полосы в диапазоне  $1150\text{—}950\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2, *a*).

Ко второй группе признаков оксиметильного замещения у атома  $\text{C}_{(1)}$  относятся возникновение интенсивных пиков на частотах  $1401$  и  $1222\text{ см}^{-1}$  и усложнение структуры контура сложной мультиплетной полосы в диапазоне  $1150\text{—}950\text{ см}^{-1}$ , обусловленной колебаниями  $\text{CO}$ , в сравнении со спектром  $\beta$ -D-глюкозы. Наличие оксиметильной группы приводит к появлению выступов на высокочастотном крыле полосы, высокочастотному сдвигу самой интенсивной компоненты полосы и выделению узкого интенсивного пика при  $992\text{ см}^{-1}$ , имеющего плечи на частотах  $1002$  и  $961\text{ см}^{-1}$ . Высокочастотное крыло полосы формируется рассмотренным выше в первой группе признаков характеристическим деформационным колебанием оксиметильной группы. Изолированная интенсивная низкочастотная компонента полосы вызвана большим участием в смешанных валентных колебаниях связей  $\text{C—O}$  оксиметильной группы.

Полученные результаты расчета частот нормальных колебаний и интенсивностей ИК полос поглощения 4-O-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида представлены в табл. 1, где они сопоставлены с данными

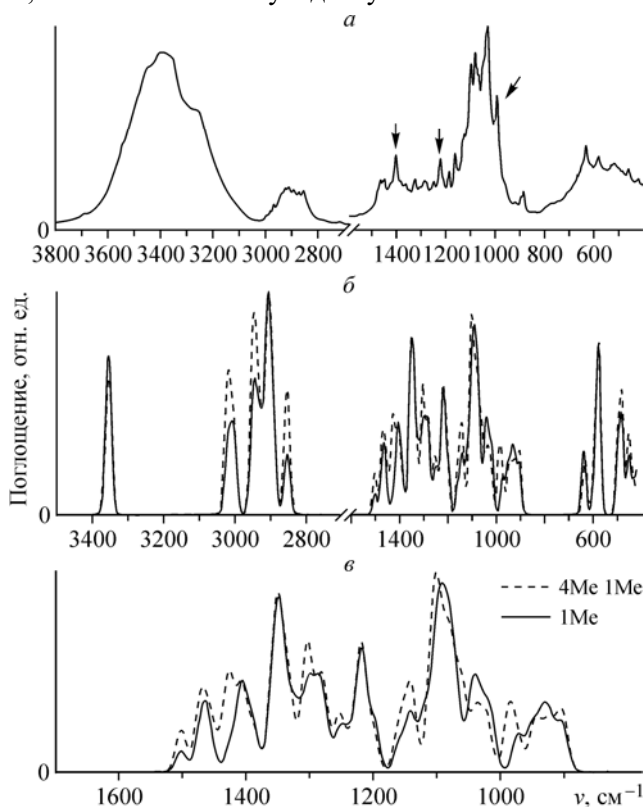


Рис. 2. Экспериментальный ИК спектр поглощения метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида в области  $3600\text{—}450\text{ см}^{-1}$  — *a*, теоретические ИК спектры поглощения метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида (1Me) и 4-O-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида (4Me1Me) в областях  $3600\text{—}450\text{ см}^{-1}$  — *b* и  $1700\text{—}800\text{ см}^{-1}$  — *c*

Т а б л и ц а 1

Наблюдаемые  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и рассчитанные  $\nu_i$ ,  $\nu_j$  ( $\text{см}^{-1}$ ) частоты, РПЭ<sub>*i*</sub> (%) нормальных колебаний и абсолютные интенсивности  $A_i^{\text{расч}}$ ,  $A_j^{\text{расч}}$  ( $10^{16} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) полос поглощения в ИК спектрах 4-О-метил-β-метил-D-глюкопиранозиды и метил-β-D-глюкопиранозиды в области 3600—800  $\text{см}^{-1}$

Метил-β-D-глюкопиранозид				4-О-метил-β-метил-D-глюкопиранозид <sup>a</sup>			
$\nu^{\text{эксп}}$	$A_j^{\text{расч}}$	<i>j</i>	$\nu_j$	<i>i</i>	$\nu_i$	РПЭ <sub><i>i</i></sub>	$A_i^{\text{расч}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
3600 –	1,25	1	3355				
3000	3,74	2	3355	1	3355	84 O <sub>3</sub> H, 15 O <sub>2</sub> H	2,47
	8,51	3	3355	2	3355	84 O <sub>2</sub> H, 15 O <sub>3</sub> H	7,37
	3,84	4	3355	3	3355	99 O <sub>6</sub> H	6,78
				4	3020	73 C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 17 C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 8 C <sub>8</sub> H <sub>81</sub>	10,79
	10,65	5	3019	5	3019	73 C <sub>7</sub> H <sub>71</sub> , 17 C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 8 C <sub>7</sub> H <sub>73</sub>	10,60
2994	15,36	6	3003	6	3003	48 C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 46 C <sub>6</sub> H <sub>61</sub>	15,50
2969	3,20	7	2951	7	2952	31 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 27 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 17 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 11 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 6 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	2,37
2937	9,63	8	2947	8	2947	29 C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 28 C <sub>8</sub> H <sub>81</sub> , 21 C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 20 C <sub>8</sub> H <sub>82</sub>	7,90
				9	2947	29 C <sub>8</sub> H <sub>81</sub> , 28 C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 21 C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 20 C <sub>7</sub> H <sub>72</sub>	16,23
	2,59	9	2942	10	2942	28 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 28 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 19 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 18 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	2,65
2925	15,62	10	2930	11	2930	35 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 31 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 28 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	16,51
	1,64	11	2916	12	2917	29 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 23 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 22 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 18 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,67
2910	76,15	12	2907	13	2907	34 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 33 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 15 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 11 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	76,89
2893	21,91	13	2894	14	2894	48 C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 45 C <sub>6</sub> H <sub>61</sub>	19,84
2873				15	2853	40 C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 33 C <sub>8</sub> H <sub>81</sub> , 25 C <sub>8</sub> H <sub>83</sub>	10,13
2855	9,14	14	2853	16	2853	40 C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 33 C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 25 C <sub>7</sub> H <sub>71</sub>	9,20
				17	1502	46 H <sub>82</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 20 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 7 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 5H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub>	0,63
	1,05	15	1502	18	1502	46 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 20 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 7 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>71</sub>	1,62
	1,49	16	1474	19	1474	32 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 29 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 28 H <sub>61</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 7 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> H	1,76
1464	2,73	17	1464	20	1471	15 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 15 H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 10 H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 9 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 8 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H, 5 C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 5 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	3,36
	1,54	18	1462	21	1462	35 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 23 H <sub>72</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 18 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>71</sub> , 5 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub>	0,86
				22	1459	39 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H, 14 H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 7 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 7 H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 6 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,36
1448	0,10	19	1451	23	1450	24 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 16 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H, 10 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 7 H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 6 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 6 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	1,30
	0,10	20	1430	24	1430	33 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 11 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 11 H <sub>72</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 10 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 7 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>81</sub>	1,17
				25	1429	35 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>81</sub> , 15 H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 14 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 8 H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 7 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub>	6,21
	1,50	21	1421	26	1422	14 C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 12 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 11 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H, 7 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 7 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 6 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	2,75
1401	16,15	22	1406	27	1406	48 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 32 O <sub>5</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 6 C <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	15,95
1382 пл.	5,08	23	1389	28	1388	21 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 11 C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 9 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 5 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3,93
1362	9,57	24	1359	29	1359	23 C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 13 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 12 C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 10 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 7 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H	6,69
1352	30,27	25	1349	30	1350	10 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 9 O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 9 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 8 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 7 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 7 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 7H <sub>61</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 6 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 5 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H	37,92
	4,64	26	1342	31	1340	18 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H, 17 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 15 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 12 O <sub>5</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 12 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 8 C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	4,95
1325	5,93	27	1330	32	1331	39 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> H, 10 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H, 6 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 5 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 5 C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 5 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 5 H <sub>61</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub>	8,02

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5	6	7	8
1305 пл.	5,16	28	1317	33	1306	32 O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 27 C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 8 O <sub>5</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 6 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 6 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	12,76
1285	15,38	29	1301	34	1301	27 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 11 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 9 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 8 O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 6 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	9,47
1280 пл.	9,69	30	1285	35	1283	19 C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 18 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 12 O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 7 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 6 O <sub>5</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 6 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 6 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 5 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	9,31
	3,13	31	1277	36	1277	19 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 18 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 16 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 9 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 8 O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 8 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 7 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 6 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	3,76
	3,08	32	1255	37	1254	25 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 22 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> H, 20 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 14 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 8 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub>	7,24
1240	3,09	33	1240	38	1237	30 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 19 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H, 17 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 10 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 6 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 5 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	1,62
1222	35,97	34	1219	39	1219	49 C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> , 10 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 9 H <sub>72</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 5 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>71</sub> , 5 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub>	38,31
1187	5,72	35	1199	40	1201	45 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , 11 H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 9 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 8 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 7 H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub>	3,97
1162	1,93	36	1159	41	1158	40 C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> , 21 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 14 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 5 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	5,82
1140 пл.	7,99	37	1141	42	1141	23 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 17 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 13 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 11 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 7 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 6 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>81</sub>	7,86
				43	1140	20 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 19 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>81</sub> , 12 H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 12 H <sub>82</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 7 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 6 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 5 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	2,06
				44	1109	31 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 10 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 9 C <sub>3</sub> C <sub>6</sub> , 5 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	7,96
1124 пл.	9,03	38	1119	45	1103	52 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 28 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> , 8 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 6 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	5,05
1098	33,65	39	1100	46	1100	38 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 14 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 11 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 10 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 8 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 6 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub>	23,65
	3,95	40	1090				
1081	12,45	41	1087	47	1088	18 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>71</sub> , 17 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 13 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 12 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 12 H <sub>72</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 10 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 6 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub>	12,77
	22,89	42	1076	48	1077	29 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> , 15 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 10 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>71</sub> , 8 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 7 C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> , 7 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 6 H <sub>72</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub>	23,27
1053 пл.	2,47	43	1065	49	1062	22 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 18 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 13 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 13 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , 12 H <sub>81</sub> C <sub>8</sub> H <sub>82</sub> , 7 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 5 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>81</sub>	6,59
1030	13,43	44	1044	50	1057	30 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 14 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 12 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> , 8 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 6 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 6 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H	2,85
	7,13	45	1031	51	1038	21 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 19 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 17 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 13 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 6 C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 5 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub>	8,55
1002 пл.	7,70	46	1016	52	1021	27 C <sub>7</sub> O <sub>1</sub> , 11 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 9 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 6 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 6 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>83</sub> , 5 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> , 5 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 5 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , 5 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub>	6,53
992	3,05	47	973	53	986	45 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> , 34 C <sub>7</sub> O <sub>1</sub> , 6 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 6 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	8,91
				54	973	16 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> , 10 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> , 7 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 6 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 5 C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> , 5 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 5 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 5 O <sub>5</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	2,24
961 пл.	1,78	48	953	55	947	14 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> , 13 C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> , 12 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> , 12 C <sub>7</sub> O <sub>1</sub> , 10 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 10 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 10 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 7 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	3,13
919	3,94	49	929	56	924	23 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> , 17 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 12 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 10 C <sub>7</sub> O <sub>1</sub> , 9 O <sub>4</sub> C <sub>8</sub> , 8 C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> , 7 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 5 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	2,32
898	3,49	50	901	57	901	26 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> , 25 C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> , 24 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 9 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> , 6 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> O <sub>5</sub>	5,11

<sup>a</sup> Н<sub>71</sub> обозначен атом Н метильной группы, который практически лежит в плоскости C<sub>(1)</sub>—O<sub>(1)</sub>—C<sub>(7)</sub> и находится в *транс*-положении по отношению к связи C<sub>(7)</sub>(O)—C<sub>(1)</sub> (угол между плоскостями C<sub>(1)</sub>—O<sub>(1)</sub>—C<sub>(7)</sub> и O<sub>(1)</sub>—C<sub>(7)</sub>—H<sub>71</sub> равен -179,71°). Н<sub>72</sub> и Н<sub>73</sub> обозначены два других атома Н группы СН<sub>3</sub>, расположенные по обе стороны от плоскости C<sub>(1)</sub>—O<sub>(1)</sub>—C<sub>(7)</sub>. Пространственное расположение атома Н<sub>83</sub> в оксиметильной группе ОС<sub>(8)</sub>Н<sub>3</sub> аналогично расположению атома Н<sub>71</sub> относительно группы ОС<sub>(7)</sub>Н<sub>3</sub>.

расчета колебательного спектра метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида. В табл. 1 для нумерации колебаний 4-O-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида и метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида использованы индексы  $i$  и  $j$  соответственно. Приведенные в этой таблице данные позволяют проанализировать устойчивость проявления спектроскопических признаков оксиметильного замещения в  $\beta$ -D-глюкозе.

**В области 3020—2820  $\text{см}^{-1}$**  лежат высокохарактеристичные частоты СН валентных колебаний метильных групп  $\text{CH}_3$ , оксиметиленовой группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  и боковых групп СН глюкозидного остова. Наличие в молекуле двух одинаковых структурных элементов  $\text{CH}_3$  проявляется в аддитивном увеличении интенсивностей принадлежащих этим элементам полос (см. рис. 2, б). Частоты колебаний метильных групп лежат в высокочастотном и низкочастотном диапазонах рассматриваемой области.

**В области 1500—800  $\text{см}^{-1}$** , как показывает сопоставление результатов теоретического анализа спектров 4-O-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида и метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида, дополнительное замещение гидроксильной группы у атома  $\text{C}_{(4)}$  не приводит к существенному изменению полос поглощения, отнесенных к первой группе спектральных признаков структурного фрагмента  $\text{O}-\text{CH}_3$ , за исключением одной из них, полосы при 1430  $\text{см}^{-1}$ . Наличие двух оксиметильных групп в молекуле 4-O-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида приводит к удвоению соответствующих деформационных колебаний этой группы. Частоты деформационных колебаний фрагментов  $\text{O}-\text{CH}_3$ , локализованных у атомов  $\text{C}_{(1)}$  и  $\text{C}_{(4)}$ , имеют одинаковые значения. Их интенсивность, за исключением колебания с частотой 1430  $\text{см}^{-1}$ , возрастает пропорционально количеству оксиметильных групп.

Рассмотрим подробнее спектральную кривую метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида в диапазоне 1500—1420  $\text{см}^{-1}$ . Она имеет два максимума средней интенсивности на частотах 1464 и 1448  $\text{см}^{-1}$ , которые обусловлены семью колебаниями с расчетными частотами  $\nu_j = 1502, 1474, 1464, 1451, 1430, 1421 \text{ см}^{-1}$  ( $j = 15, \dots, 21$ ). Колебания с частотами 1502 ( $j = 15$ ), 1462 ( $j = 18$ ) и 1430 ( $j = 20$ )  $\text{см}^{-1}$  являются деформационными колебаниями оксиметильной группы у атома  $\text{C}_{(1)}$ . Накладываясь аддитивным образом на деформационное колебание оксиметиленовой группы ( $\nu_{j=16} = 1474 \text{ см}^{-1}$ ) и смешанные колебания  $\text{C}-\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{O}-\text{C}$ , лежащие в этом же диапазоне частот, они приводят, в полном соответствии с экспериментом, к увеличению интенсивности спектрального контура в максимуме при 1464  $\text{см}^{-1}$  и его высокочастотном крыле при переходе от  $\beta$ -D-глюкозы к метил- $\beta$ -D-глюкопиранозиду. Низкочастотное колебание оксиметильной группы  $\nu_{j=20} = 1430 \text{ см}^{-1}$  рассматриваемого диапазона спектра не проявляется из-за его очень малой интенсивности, что также соответствует эксперименту.

В молекуле 4-O-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида, наряду с колебанием оксиметильной группы у атома  $\text{C}_{(1)}$  с частотой 1430  $\text{см}^{-1}$  ( $i = 24$ ), имеет место аналогичное колебание ( $i = 25$ ) оксиметильной группы, локализованной у атома  $\text{C}_{(4)}$ . Это колебание имеет такую же частоту, но интенсивность его в 6 раз превосходит интенсивность колебания оксиметильной группы, локализованной у атома  $\text{C}_{(1)}$ . В экспериментальном спектре это может проявиться в появлении полосы на частоте 1430  $\text{см}^{-1}$ .

Рассматриваемое деформационное колебание оксиметильной группы аналогичным образом проявляет чувствительность не только к появлению еще одного оксиметильного заместителя, но и к наличию нитратных заместителей у соседних углеродных атомов. Так, при замещении двух гидроксильных групп в молекулах метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида и 4-O-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида группами  $\text{ONO}_2$  это колебание сохраняет свою характеристичность по частоте и форме при увеличении его интенсивности (табл. 2).

Вышесказанное иллюстрируют рис. 3 и 4. На рис. 3 изображены экспериментальный и теоретический ИК спектры поглощения 2,3-ди-O-нитрометил- $\beta$ -D-глюкопиранозида, а также сопоставлены теоретические спектральные кривые поглощения метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида, 4-O-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида, 2,3-ди-O-нитрометил- $\beta$ -D-глюкопиранозида и 4-O-метил-2,3-ди-O-нитрометил- $\beta$ -D-глюкопиранозида. На рис. 4 представлены теоретические спектральные кривые 2,3-, 2,6- и 3,6-ди-O-нитрометил- $\beta$ -D-глюкопиранозидов.

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ) частоты, РПЭ<sub>i</sub> (%) и абсолютные интенсивности  $A$  ( $10^{16} \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) нормальных колебаний  $\beta$ -D-гликопиранозидов, соответствующие ИК полосам поглощения в диапазоне  $1450\text{—}1400 \text{ см}^{-1}$  и полосе поглощения около  $1220 \text{ см}^{-1}$

$\nu$	РПЭ	$A$	$\nu$	РПЭ	$A$
4-О-метил-2,3-ди-О-нитрометил- $\beta$ -D-гликопиранозид			4-О-метил- $\beta$ -метил-D-гликопиранозид		
1453	20 $\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_5$ , 20 $\text{H}_{81}\text{C}_8\text{H}_{83}$ , 9 $\text{H}_{81}\text{C}_8\text{H}_{82}$ , 8 $\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_5$ , 8 $\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{83}$	0,19	1450	24 $\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_5$ , 16 $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}$ , 10 $\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_5$ , 7 $\text{H}_{81}\text{C}_8\text{H}_{83}$ , 6 $\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_4$ , 6 $\text{O}_5\text{C}_5\text{H}_5$	1,30
1430	18 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 15 $\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{81}$ , 6 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{72}$ , 6 $\text{H}_{72}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 5 $\text{H}_{71}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 5 $\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{82}$ , 5 $\text{H}_{81}\text{C}_8\text{H}_{83}$	3,32	1430	33 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 11 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{72}$ , 11 $\text{H}_{72}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 10 $\text{H}_{71}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 7 $\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{81}$	1,17
1429	22 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 16 $\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{81}$ , 8 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{72}$ , 8 $\text{H}_{72}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 6 $\text{H}_{71}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 6 $\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{82}$ , 6 $\text{H}_{81}\text{C}_8\text{H}_{82}$	1,02	1429	35 $\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{81}$ , 15 $\text{H}_{81}\text{C}_8\text{H}_{82}$ , 14 $\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{82}$ , 8 $\text{H}_{81}\text{C}_8\text{H}_{83}$ , 7 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{73}$	6,21
1425	13 $\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_4$ , 12 $\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{81}$ , 10 $\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_4$ , 8 $\text{H}_{81}\text{C}_8\text{H}_{82}$ , 6 $\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_3$ , 6 $\text{C}_4\text{C}_3\text{H}_3$ , 5 $\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{82}$	16,93	1422	14 $\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_4$ , 12 $\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_4$ , 11 $\text{C}_3\text{O}_3\text{H}$ , 7 $\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_2$ , 7 $\text{O}_3\text{C}_3\text{H}_3$ , 6 $\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_5$	2,75
1407	40 $\text{O}_1\text{C}_1\text{H}_1$ , 28 $\text{O}_5\text{C}_1\text{H}_1$ , 7 $\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_2$	12,46	1406	48 $\text{O}_1\text{C}_1\text{H}_1$ , 32 $\text{O}_5\text{C}_1\text{H}_1$ , 6 $\text{C}_1\text{O}_1$	15,95
...			...		
1219	49 $\text{C}_1\text{O}_1$ , 10 $\text{C}_1\text{O}_5$ , 9 $\text{H}_{72}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 5 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{71}$ , 5 $\text{H}_{71}\text{C}_7\text{H}_{73}$	24,07	1219	49 $\text{C}_1\text{O}_1$ , 10 $\text{C}_1\text{O}_5$ , 9 $\text{H}_{72}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 5 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{71}$ , 5 $\text{H}_{71}\text{C}_7\text{H}_{73}$	38,31
2,3-ди-О-нитрометил- $\beta$ -D-гликопиранозид			Метил- $\beta$ -D-гликопиранозид		
1457	40 $\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_5$ , 15 $\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_5$ , 8 $\text{O}_5\text{C}_5\text{H}_5$ , 7 $\text{C}_4\text{C}_3\text{H}_3$	183,80	1451	28 $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}$ , 25 $\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_5$ , 10 $\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_5$ , 7 $\text{O}_5\text{C}_5\text{H}_5$	0,10
1430	41 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 15 $\text{H}_{72}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 14 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{72}$ , 12 $\text{H}_{71}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 5 $\text{O}_1\text{C}_1\text{H}_1$	11,37	1430	40 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 14 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{72}$ , 14 $\text{H}_{72}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 12 $\text{H}_{71}\text{C}_7\text{H}_{73}$	0,10
1424	16 $\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_4$ , 15 $\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_4$ , 11 $\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_3$ , 10 $\text{C}_4\text{C}_3\text{H}_3$	17,18	1421	14 $\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_4$ , 13 $\text{C}_3\text{O}_3\text{H}$ , 13 $\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_4$ , 9 $\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_2$ , 8 $\text{O}_3\text{C}_3\text{H}_3$	1,50
1407	41 $\text{O}_1\text{C}_1\text{H}_1$ , 29 $\text{O}_5\text{C}_1\text{H}_1$ , 6 $\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_2$	12,38	1406	49 $\text{O}_1\text{C}_1\text{H}_1$ , 33 $\text{O}_5\text{C}_1\text{H}_1$ , 6 $\text{C}_1\text{O}_1$	16,15
...			...		
1219	50 $\text{C}_1\text{O}_1$ , 10 $\text{C}_1\text{O}_5$ , 9 $\text{H}_{72}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 5 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{71}$ , 5 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{72}$	85,15	1219	51 $\text{C}_1\text{O}_1$ , 9 $\text{C}_1\text{O}_5$ , 9 $\text{H}_{72}\text{C}_7\text{H}_{73}$ , 5 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{71}$ , 5 $\text{O}_1\text{C}_7\text{H}_{72}$ , 5 $\text{H}_{71}\text{C}_7\text{H}_{73}$	35,97

В наблюдаемых ИК спектрах 2,3-ди-О-нитрометил- $\beta$ -D-гликопиранозид и тетра-О-нитрометил- $\beta$ -D-гликопиранозид [ 12 ] полоса при  $1430 \text{ см}^{-1}$  практически незаметна. В спектре 4-О-метил-2,3,6-три-О-нитрометил- $\beta$ -D-гликопиранозид имеется слабый выступ около  $1432 \text{ см}^{-1}$  [ 13 ]. Отсутствие выступа на данной частоте в спектре 2,3-ди-О-нитрометил- $\beta$ -D-гликопира-

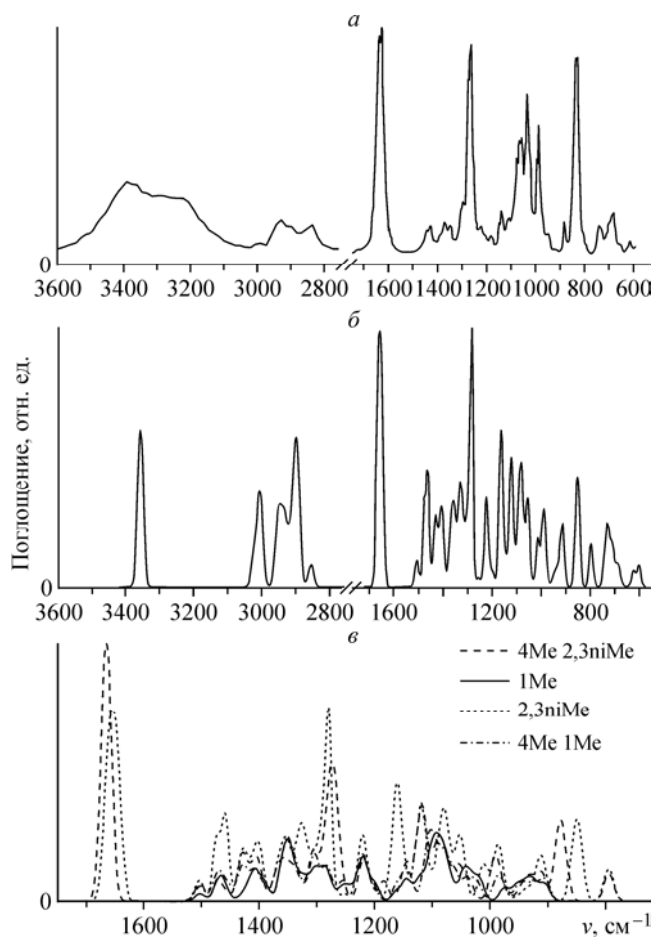


Рис. 3. Экспериментальный — *а* и теоретический — *б* ИК спектры поглощения 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида в области 3600—600 см<sup>-1</sup> и теоретические — *в* ИК спектры поглощения 4-О-метил-β-метил-D-глюкопиранозида (4Me1Me), метил-β-D-глюкопиранозида (1Me), 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида (2,3niMe), 4-О-метил-2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида (4Me2, 3niMe) в области 1700—800 см<sup>-1</sup> — *в*

нозида можно объяснить малой интенсивностью деформационного колебания группы O—CH<sub>3</sub> у атома C<sub>(1)</sub> с частотой 1430 см<sup>-1</sup> в молекуле 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида по сравнению с интенсивностью соседних по частоте колебаний в диапазоне 1450—1400 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что валентные СН и деформационные колебания, присущие структурной группе O—CH<sub>3</sub>, высокохарактеристичны по частоте и форме. Для них имеет место аддитивность интенсивностей при проявлении в спектре. О появлении метильной группы у атома C<sub>(4)</sub> можно судить по увеличению интенсивности полосы СН валентных колебаний в интервале 3020—2820 см<sup>-1</sup> и появлению полосы

около 1430 см<sup>-1</sup>, обусловленной деформационными колебаниями фрагмента O—CH<sub>3</sub>.

Вторая группа признаков оксиметильного замещения, в которую мы включаем сложные колебания, не являющиеся собственными колебаниями групп O—CH<sub>3</sub>, проявляется более заметно. К ним относятся интенсивные узкие полосы при 1401 и 1222 см<sup>-1</sup> и очень интенсивный пик при 992 см<sup>-1</sup> в спектре метил-β-D-глюкопиранозида, указанные стрелками на рис. 2, *а*. Анализ полученных данных для 4-О-метил-β-метил-D-глюкопиранозида приводит к выводу об устойчивости спектральных признаков этой группы к появлению дополнительного заместителя одинаковой структуры, а также соседних заместителей другого типа.

В работе [10] показано, что возникновение интенсивных полос на частотах 1401 и 1222 см<sup>-1</sup> является следствием замещения гидроксильного водорода группой CH<sub>3</sub> в молекуле β-D-глюкозы. Эти полосы в спектре метил-β-D-глюкопиранозида обусловлены колебаниями с расчетными частотами 1406 и 1219 см<sup>-1</sup>, интенсивность которых, как и в наблюдаемом спектре, на порядок превосходит интенсивность остальных полос, лежащих в диапазонах 1500—1400 и 1300—1200 см<sup>-1</sup>. Колебание с частотой 1406 см<sup>-1</sup> (*j* = 22) локализуется у атома C<sub>(1)</sub> и вы-

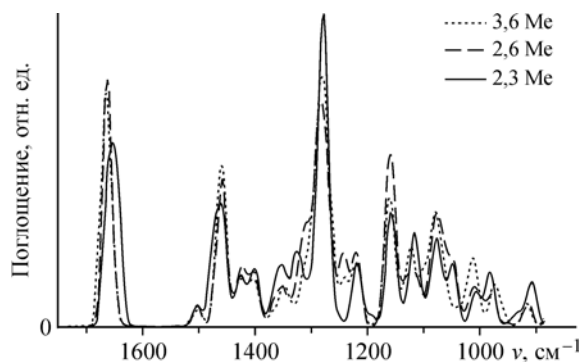


Рис. 4. Теоретические спектральные кривые ИК поглощения 2,3-(2,3niMe), 2,6-(2,6niMe) и 3,6-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида (3,6niMe) в области 1700—900 см<sup>-1</sup>



звано деформацией углов  $O_{(1)}C_{(1)}H_{(1)}$  и  $O_{(5)}C_{(1)}H_{(1)}$  и растяжением связи  $C_{(1)}-O_{(1)}$ , вклады которых в РПЭ данного колебания составляют 49, 33 и 6 % соответственно. Данное колебание сохраняет свою частоту, РПЭ и интенсивность в молекуле 4-О-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида (см.  $i = 27$  в табл. 1). Аналогичным образом сохраняет свое постоянство и колебание с частотой  $1219 \text{ см}^{-1}$  ( $j = 34$ ,  $i = 39$ ). В молекуле 4-О-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида оно также локализуется у атома  $C_{(1)}$  и обусловлено колебанием молекулярного фрагмента  $C_{(1)}O_{(1)}CH_3$  с участием связи  $C_{(1)}-O_{(5)}$  пиранозного кольца (49 %  $C_{(1)}O_{(1)}$ , 14 %  $HC_{(7)}H$ , 10 %  $C_{(1)}O_{(5)}$ , 5 %  $O_{(1)}C_{(7)}H$ ). Указанное колебание высокохарактеристично и аналогичным образом происходит в молекулах 2,3- [19], 2,6- и 3,6-ди-О-нитрометил- $\beta$ -D-глюкопиранозидов [13].

Иначе реагируют на появление метильной группы у  $C_{(4)}$  колебания метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида, которые отвечают за выделение в спектре этого соединения на полосе колебаний СО в диапазоне  $1150-950 \text{ см}^{-1}$  узкого интенсивного пика около  $992 \text{ см}^{-1}$ . Рассматриваемому пику ( $1002$  (пл.),  $992$ ,  $961$  (пл.)  $\text{см}^{-1}$ ) соответствуют три колебания молекулы метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида ( $j = 46, 47, 48$ ), являющиеся колебаниями смешанного типа  $C-O$  и  $C-C$  с наибольшими вкладами связей  $C-O$  оксиметильной группы у атома  $C_{(1)}$ . В спектре 4-О-метил- $\beta$ -метил-D-глюкопиранозида полоса поглощения в данном интервале обусловлена совокупностью четырех колебаний ( $i = 52, 53, 54, 55$ ), аналогичных указанным выше колебаниям ( $j = 46, 47, 48$ ) молекулы метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида. В них одновременно участвуют оксиметильные группы у атомов  $C_{(1)}$  и  $C_{(4)}$ . Суммарная интенсивность этих колебаний существенно превосходит суммарную интенсивность соответствующих колебаний в молекуле метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида.

Полученные в данной работе результаты дают основание сделать следующее заключение о возможности применения для анализа оксиметильного замещения в  $\beta$ -D-глюкозе спектральных признаков второй группы, наиболее заметно проявляющихся в спектре. К ним относятся узкие интенсивные полосы около  $1401$  и  $1222 \text{ см}^{-1}$  и очень интенсивный пик при  $992 \text{ см}^{-1}$ , которые не связаны с характеристическими колебаниями заместителя. Они устойчивы к появлению дополнительных заместителей другого типа. Полосы около  $1401$  и  $1222 \text{ см}^{-1}$  могут служить распознавательным признаком оксиметильного замещения у атома  $C_{(1)}$  в  $\beta$ -D-глюкозе. Появление пика около  $992 \text{ см}^{-1}$  обусловлено наличием оксиметильного заместителя как у атома  $C_{(1)}$ , так и у атома  $C_{(4)}$ . Увеличение интенсивности этой полосы по сравнению со спектром метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида связано с дополнительным замещением гидроксильной группы у атома  $C_{(4)}$ . Для подтверждения и большей достоверности установления присутствия оксиметильной группы у атома  $C_{(4)}$  следует в дополнение к признакам второй группы проанализировать изменения характеристических полос в интервалах  $3020-2820$ ,  $1500-1450 \text{ см}^{-1}$  и появление выступа при  $1430 \text{ см}^{-1}$ .

Использование в аналитических целях признаков первой группы, включающих полосы поглощения в области  $1500-1420 \text{ см}^{-1}$ , которые обусловлены высокохарактеристическими колебаниями заместителя, затрудняется их слабой интенсивностью. Тем не менее, наиболее полное представление о строении исследуемого соединения с детализацией количества заместителей и их места локализации дает рассмотрение совокупности признаков первой и второй групп.

Отметим, что следует проявлять осторожность при использовании в качестве спектрального признака места локализации метильной группы у атома  $C_{(4)}$  появления полосы при  $1430 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной характеристическими деформационными колебаниями оксиметильной группы. Это связано с чувствительностью интенсивности данной полосы к присутствию нитрозаместителей у соседних углеродных атомов. Данное обстоятельство, а также то, что нитратные группы, как известно, вызывают появление очень интенсивных характеристических полос в определенных частотных интервалах, приводят к необходимости при исследовании избирательного замещения анализировать весь диапазон ИК спектра, а не ограничиваться рассмотрением относительно узких диапазонов частот.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование позволило определить характер проявления спектроскопических признаков оксиметильного заместителя гидроксильной группы у атома C<sub>(1)</sub> в метил-β-D-глюкопиранозиде при переходе к 4-O-метил-β-метил-D-глюкопиранозиду; выявить признаки, по которым можно детализировать процесс избирательного замещения в β-D-глюкозе и судить о наличии дополнительного оксиметильного заместителя у атома C<sub>(4)</sub>; дать рекомендации по использованию выявленных спектральных признаков в практических спектро-структурных исследованиях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. www.med2000.ru, www.zoohall.com, www.health-ua.com
2. Hario S., Nobory O. // Tetrahedron Lett. – 1983. – **24**. – P. 495 – 498.
3. Fico G., Braca A., Bilia A.P. et al. // Planta Med. – 2001. – **67**. – P. 287 – 290.
4. www.creom.ru, www.golkom.ru
5. Rohrling J., Potthast A., Lange T. et al. // Carbohydr. Res. – 2002. – **337**. – P. 691 – 700.
6. www.smartech.gatech.edu
7. Lange T., Rosenan T., Kosma P. In 6-th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp., 3–7 Sept., Bordeaux. – 2002. – P. 551 – 554.
8. Rohrling J., Jager C., Pauli J. et al. Book of Abstracts, 223rd ACS National Meeting, FL, April 7–11, Orlando. – 2002. – P. 16.
9. Herdin S., Kettenbach G., Klufers P. // J. Chem. Sci. – 2004. – **59**. – P. 134 – 139.
10. Королевич М.В., Жбанкова М.Р. // Журн. приклад. спектроскоп. – 2006. – **73**. – С. 721 – 727.
11. Korolevich M.V. // J. Mol. Struct. – 1994. – **306**. – P. 261 – 268.
12. Korolevich M.V., Zhbakov R.G. // Ibid. – 1998. – **440**. – P. 247 – 263.
13. Королевич М.В., Жбанков Р.Г., Матусевич Л.В. и др. // Журн. приклад. спектроскоп. – 2001. – **68**. – С. 714 – 722.
14. Korolevich M.V., Zhbakov R.G. Spectroscopy of Biological Molecules: Modern Trends (Proc. 7-th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules) Eds. P. Carmona, R. Navarro, R. Hernanz. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997. – P. 569 – 570.
15. Zhbakov R.G., Korolevich M.V., Derendyaev B.G., Piottukh-Peletsy V.N. // J. Mol. Struct. – 2005. – **744**. – P. 937 – 945.
16. Chu S.S.C., Jeffrey G.A. // Acta Crystallogr. – 1968. – Sect. B, **24**. – P. 830 – 838.
17. Никитин А.В., Мясникова Р.М., Андрианов В.И. и др. // Кристаллография. – 1984. – **29**. – С. 489 – 493.
18. Korolevich M.V., Zhbakov R.G. // J. Mol. Struct. – 1999. – **474**. – P. 187 – 196.
19. Korolevich M.V., Zhbakov R.G. // Ibid. – 2000. – **556**. – P. 157 – 172.