

УДК 678.544.621.384.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

B. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Р. А. Малахов

Ранее [1] были изучены ИК-спектры нитратов целлюлозы (НЦ) различных степеней замещения и ряда модельных соединений в области частот валентных колебаний групп ОН и СН и сделано отнесение полос поглощения. Данная работа посвящена исследованию ИК-спектров растворов НЦ различных степеней этерификации с целью более детального изучения природы внутри- и межмолекулярных взаимодействий в НЦ и их влияния на его структурные свойства.

Известно лишь несколько работ по изучению растворов НЦ методом ИК-спектроскопии. В [2–4] исследовалось взаимодействие НЦ с СО_{(CH₃)₂}, (C₂H₅)₂O + C₂H₅OH и некоторыми видами пластификаторов. Авторами было установлено образование межмолекулярных водородных связей НЦ с рассматриваемыми типами растворителей. Спектры растворов НЦ привлекались также для определения числа нитроэфирных групп [5, 6]. К сожалению, до последнего времени практически отсутствуют работы по изучению спектров растворов НЦ с целью анализа структурных, в том числе конформационных, характеристик этого важного полимера.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили стандартные образцы нитратов целлюлозы с содержанием азота 9,69; 10,06; 1024; 1042; 11,09; 12,15 и 13,3%.

Кроме того, были исследованы НЦ с содержанием азота 13,85% и модельное соединение — октанитрат β-целлобиозы (ОНβЦ), полученные по способам, описанным в [1].

В качестве растворителей использовали тетрагидрофуран (т. кип. 65,4°), нитрометан (т. кип. 101,25°), хлороформ (т. кип. 61,25°). Для удаления примесей влаги растворители непосредственно перед употреблением подвергали очистке по следующим методикам.

Тетрагидрофуран (ТГФ) сушили над КОН 2–3 суток и подвергали перегонке в атмосфере азота под небольшим разряжением. Перегнанный ТГФ дополнитель но сушили над металлическим натрием.

Нитрометан и хлороформ сушили над свежепрокаленным CaCl₂ и перегоняли. Отбирали фракции, кипящие в пределах температур 100,8–101,1° (нитрометан) и 61,0–61,5° (хлороформ), которые вновь сушили над P₂O₅ и подвергали перегонке.

Степень очистки ТГФ и CHCl₃ контролировали по отсутствию поглощения в их спектрах в областях 1800–1600 и 3700–3200 см⁻¹, а степень очистки CH₃NO₂ — по отсутствию поглощения в области 3700–3300 см⁻¹. Кроме того, было проведено специальное исследование влияния следов влаги в растворителях на ИК-спектры растворов НЦ, что позволило выбрать оптимальные концентрации разбавленных растворов полимера (0,05 г·моль/л).

Запись спектров свежеприготовленных растворов производили на двухлучевом ИК-спектрофотометре UR-10 по стандартным программам [1]. Толщина поглощающего слоя используемых кювет — 240, 490 и 1000 мк; материал окошеч — флюорит (CaF₂).

На рис. 1, 2 воспроизведены записи спектров НЦ и их растворов в области частот валентных колебаний гидроксильных групп. Как видно из рис. 2, а, спектры растворов НЦ в ТГФ характеризуются наличием широкой, размытой полосы с основным максимумом ~3500 см⁻¹. В спектрах

образцов с содержанием азота до 12% наблюдается также наличие двух выступов ~ 3610 и $3350-3380 \text{ см}^{-1}$ (последний наиболее отчетлив в образцах со средними степенями замещения). Положение основного максимума полосы гидроксильных групп сохраняется неизменным.

Спектры растворов НЦ в нитрометане существенно отличны от спектров растворов в ТГФ (рис. 2). В этом случае основной максимум рассмат-

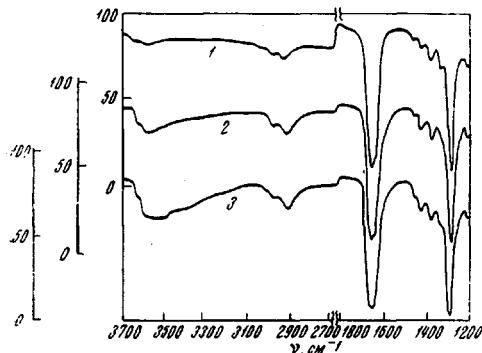


Рис. 1. Спектры НЦ различных степеней этерификации, N : 1 — 13,3; 2 — 12,15; 3 — 9,6%

На оси ординат — пропускание, %

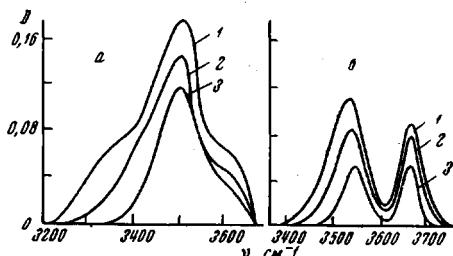


Рис. 2. Спектры растворов ($c = 0,05$ г-моль/л) НЦ в ТГФ (а) и в нитрометане (б). N , %: 1 — 11,09; 2 — 12,15; 3 — 13,3

риваемой полосы расположен в области 3550 см^{-1} . Кроме того в спектрах растворов в нитрометане всех рассмотренных образцов НЦ наблюдается наличие относительно интенсивной полосы 3670 см^{-1} .

С увеличением степени этерификации интенсивность этой полосы уменьшается в меньшей степени по сравнению с полосой 3550 см^{-1} ; в спектрах растворов НЦ, содержащих 13,3% азота, интенсивность полос 3550 и 3670 см^{-1} примерно одинакова. Не наблюдалось сколько-нибудь значительных изменений спектра в зависимости от концентрации НЦ (рис. 3). Существенно отметить также, что в спектрах растворов НЦ в ТГФ интенсивность полос в области $3400-3600 \text{ см}^{-1}$ значительно выше, чем в спектрах НЦ в нитрометане.

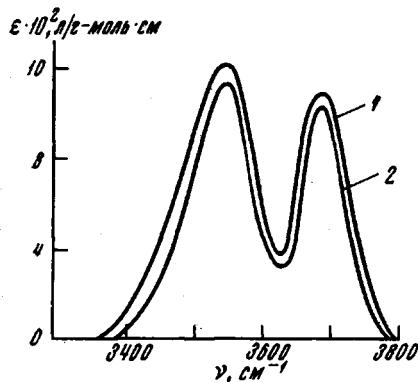


Рис. 3. Спектры растворов НЦ ($N = 12,15\%$) в нитрометане. Концентрация, г-моль/л: 1 — 0,005; 2 — 0,05

На рис. 4 приведены спектры растворов НЦ в ТГФ и в нитрометане в области $1600-1700 \text{ см}^{-1}$. В спектре растворов НЦ в СН₃NO₂ на фоне интенсивной полосы поглощения NO₂-групп нитрометана проявляется выступ около 1645 см^{-1} , обусловленный поглощением нитратных групп НЦ. В спектрах растворов НЦ в ТГФ полоса антисимметричных валентных колебаний групп NO₂ расположена в области $1650-1670 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса по сравнению со спектрами НЦ в твердом состоянии имеет значительно более симметричный вид [7]. При увеличении числа нитроэфирных групп наряду с увеличением интенсивности этой полосы наблюдается ее коротковолновое смещение. В работе были подсчитаны мольные экстинкции и коэффициенты интегрального поглощения полосы $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ с учетом аппаратурных искажений [8] для различных НЦ. Полуширины полос $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ в спектрах поглощения растворов НЦ с различными степенями этерификации имеют близкие значения ($\sim 30-35 \text{ см}^{-1}$).

На рис. 4 приведены спектры растворов НЦ в ТГФ и в нитрометане в области $1600-1700 \text{ см}^{-1}$. В спектре растворов

Обсуждение результатов

Как уже упоминалось, при растворении НЦ в ТГФ и нитрометане в его спектрах наблюдается смещение основного максимума полосы поглощения групп OH соответственно с 3570 до 3500 и 3550 см^{-1} . Это можно объяснить образованием межмолекулярных водородных связей между непроэтерифицированными гидроксилами НЦ и молекулами растворителей. Проводя корреляцию между величиной смещения частоты основного максимума полосы валентных колебаний OH-групп и энергией водородной связи [9], можно полагать, что наиболее прочные водородные связи образуются меж-

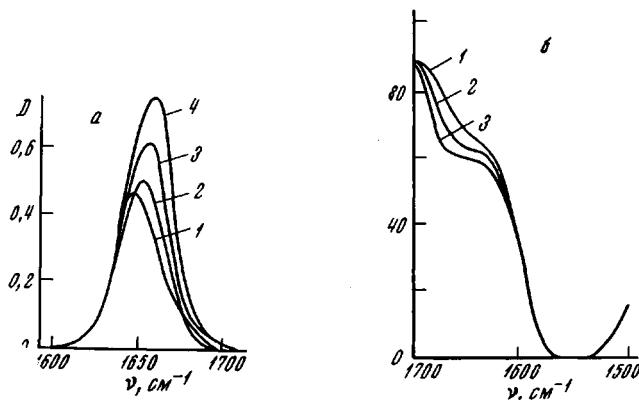


Рис. 4. Спектры растворов НЦ в ТГФ (а) и нитрометане (б):
N, %: а: 1 — 9,69; 2 — 11,09; 3 — 12,15; 4 — 13,3; б: 1 — 11,09; 2 — 12,15; 3 — 13,3. На оси ординат — пропускание, %

ду молекулами НЦ и ТГФ. Молекулы нитрометана образуют с OH-группами НЦ лишь слабые водородные связи.

Особый интерес представляет появление в спектрах растворов НЦ в нитрометане относительно интенсивной полосы в области 3670 см^{-1} . Эту полосу следует отнести за счет неассоциированных гидроксильных групп. Следует отметить, что одновременное наличие полос поглощения в области слабо ассоциированных и свободных гидроксильных групп наблюдалось в спектрах спиртовых растворов многих нитросоединений [10].

В работе [11] на основании исследования спектров большого числа различных эфиров целлюлозы, различающихся как природой эфирных групп, так и степенью этерификации, было установлено, что в структуре этих соединений в конденсированном состоянии все непроэтерифицированные гидроксильные группы включены в водородные связи. Независимо от природы введенных эфирных групп (в том числе достаточно объемистых неполярных или слабополярных) основной максимум полосы поглощения валентных колебаний групп OH в спектрах высокозамещенных эфиров целлюлозы (исключая НЦ) расположен в сравнительно узком спектральном интервале 3470—3520 см^{-1} . Это дало основание к выводу, что в высокозамещенных эфирах целлюлозы (исключая НЦ) гидроксильные группы включены, как правило, во внутримолекулярные водородные связи. Возможность образования гидроксильными группами целлюлозы различных типов внутримолекулярных водородных связей обосновывается и рассмотрением соответствующих молекулярных моделей [7]. Совершенно очевидно, что гидроксильные группы целлюлозы способны вступать во внутримолекулярные водородные связи лишь при наличии вполне определенной конформации пиранового цикла (например, Cl). При переходе пиранового кольца из конформации СI в конформацию IC гидроксили и эфирные группы занимают аксиальное положение, что затрудняет по стерическим факторам образование внутримолекулярных водородных связей.

Таким образом, можно допустить, что одной из причин появления свободных OH-групп в НЦ при растворении его в нитрометане может быть конформационный переход $\text{CI} \rightarrow \text{IC}$ пиранового цикла. В связи с вышеизложенным, представляет интерес специальное исследование в дальнейшем специфического влияния нитрометана на конформацию пирановых циклов НЦ вследствие разрушения водородных связей, стабилизирующих определенные типы конформаций. Одной из причин наличия в спектрах растворов НЦ в нитрометане наряду с полосой свободных гидроксильных групп полосы связанных межмолекулярными водородными связями групп OH

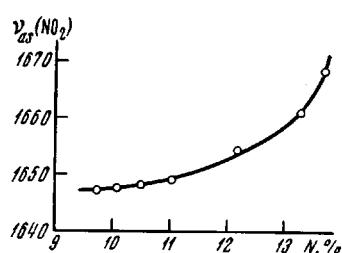


Рис. 5. Зависимость частоты поглощения $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ от степени этерификации НЦ

стии контур этой полосы может быть обусловлен наличием большего числа различных типов водородных связей непроэтерифицированных гидроксильных групп НЦ по сравнению с его растворами в нитрометане.

Представляет интерес для целей структурного анализа изучение спектров растворов НЦ в области поглощения нитратных групп. В моно- и дизамещенных звеньях НЦ ONO_2 -группы могут быть локализованы у различных углеродных атомов (у $\text{C}_{(6)}$, $\text{C}_{(3)}$ и $\text{C}_{(2)}$). Невысокие потенциальные барьеры вращения вокруг одинарных связей $\text{C}_{(2)}-\text{O}_{(2)}$, $\text{C}_{(3)}-\text{O}_{(3)}$, $\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(6)}$ и $\text{C}_{(6)}-\text{O}_{(6)}$ [12] могут, в принципе, привести к наличию большого числа поворотных изомеров групп ONO_2 . Определенное влияние на характер этих изомеров может оказаться различие взаимного пространственного расположения пирановых циклов, образование внутримолекулярных водородных связей. Возможность существования различных конформеров групп ONO_2 является, по нашему мнению, одной из основных причин размытого характера полос поглощения этих групп в спектрах НЦ.

Физические характеристики растворителей и значения частот поглощения $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ в секторах растворов НЦ (13,3%) и ОНВЦ

Растворитель	ε	μ , дебаи	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$, см ⁻¹	
			НЦ, с $N = 1,33\%$	ОНВЦ
Хлороформ	5,0	1,01 [16]	—	1678
ТГФ	7,4	1,70 [16, 17]	1663	1665
Нитрометан	38,6	3,50 [16]	1645	—

жения пирановых циклов, образование внутримолекулярных водородных связей. Возможность существования различных конформеров групп ONO_2 является, по нашему мнению, одной из основных причин размытого характера полос поглощения этих групп в спектрах НЦ.

На рис. 4, а приведены спектры НЦ в области частот антисимметричных валентных колебаний нитратных групп, наиболее удобной для использования в данном случае в аналитических целях. При переходе от конденсированного состояния НЦ к его растворам полоса $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ принимает менее размытый, более симметричный вид ($\nu_{\frac{1}{2}} = 30-35$ см⁻¹). Это можно объяснить преобладанием определенных типов, энергетически близких

конформаций нитратных групп. На рис. 5 приведено смещение максимума полосы ONO_2 -групп в спектрах растворов НЦ в ТГФ с увеличением степени этерификации НЦ. Как видно, происходит постепенное увеличение частоты колебаний $v_{as}(\text{NO}_2)$ при увеличении содержания азота в исследу-

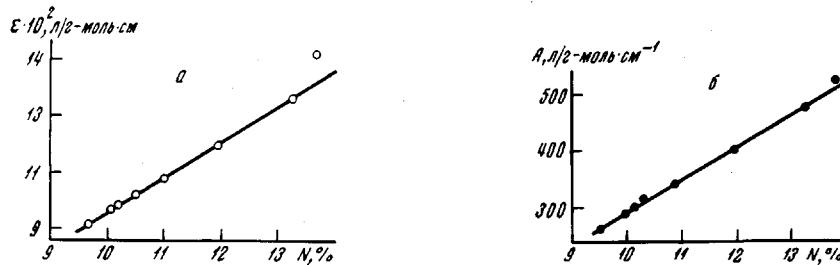


Рис. 6. Зависимость мольной экстинкции (а) и интегральной интенсивности A (б) полосы $v_{as}(\text{NO}_2)$ от степени замещения НЦ

емых образцах. Это можно объяснить индукционным эффектом взаимодействия нитратных групп [13, 14]. Резкое увеличение частоты колебаний $v_{as}(\text{NO}_2)$ в случае НЦ с высокими степенями этерификации обусловлено, по-видимому, возникновением пространственных затруднений. Замещение большинства ОН-групп в целлюлозе на объемные ONO_2 -группы приведет к возрастанию потенциальных барьеров вращения пирановых колец друг относительно друга из-за стерического отталкивания нитратных групп. Молекулы НЦ с большими степенями этерификации в растворе ТГФ будут представлять довольно жесткие образования с малой подвижностью цепи.

Зависимости мольной экстинкции и интегральной интенсивности поглощения полосы $v_{as}(\text{NO}_2)$ от содержания азота (в пределах 9,5—13,3 %) имеют прямолинейный вид (рис. 6). Эти спектральные характеристики могут быть использованы для аналитического определения степеней замещения практически используемых НЦ [6, 15].

Нужно допустить, что пространственные затруднения заметно изменяют геометрию ONO_2 -групп и их электронное строение лишь в НЦ с высокими степенями замещения (13,85 %).

Интересно отметить, что длинноволновое смещение максимума полосы $v_{as}(\text{NO}_2)$ тем больше, чем выше значения диэлектрической постоянной ϵ и дипольного момента μ молекул растворителя (таблица). Вероятно, что определяющим в характере взаимодействия полярных групп ONO_2 НЦ с молекулами исследованных растворителей является диполь-дипольное взаимодействие.

В отличие от НЦ, исследуемое модельное соединение $\text{OH}\beta\text{C}$ растворимо в хлороформе. Как видно из рис. 7, при переходе от раствора этого соединения в ТГФ к раствору в CHCl_3 контур полосы $v_{as}(\text{NO}_2)$ принимает асимметричный вид с появлением отчетливого выступа около 1665 cm^{-1} . Это можно объяснить изменением соотношения различных типов поворотных изомеров нитратных групп, в первую очередь наиболее лабильных из них — групп $\text{C}_{(6)}\text{H}_2\text{ONO}_2$. Этот экспериментальный факт подтверждает сделанный ранее вывод об определяющем характере диполь-дипольного взаимодействия групп ONO_2 НЦ с рассмотренными типами растворителей.

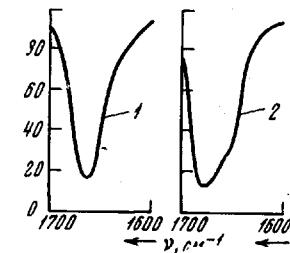


Рис. 7. Спектры растворов $\text{OH}\beta\text{C}$ в ТГФ (1) и хлороформе (2)

На оси ординат — пропускание, %

Выводы

- Изучены ИК-спектры растворов нитратов целлюлозы (НЦ) различных степеней замещения в нитрометане и тетрагидрофуране.
- Установлено, что гидроксильные группы нитрата целлюлозы образуют с молекулами тетрагидрофурана относительно прочные водородные связи, тогда как в случае растворов в нитрометане появляется определенное число неассоциированных гидроксильных групп. Последнее предполагает повышенную гибкость полимера в данной растворяющей среде.
- В спектрах растворов НЦ в тетрагидрофуране обнаружено смешение в коротковолновую область максимума полосы $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ с увеличением количества нитратных групп в НЦ. Сделано предположение, что причина этого в возрастании индукционного эффекта и стерического отталкивания нитратных групп, приводящего к повышению жесткости макромолекул.
- Высказано предположение, что уменьшение полуширины и увеличение симметрии полосы $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ НЦ при переходе из твердого состояния к растворам обусловлено преобладанием определенных типов конформаций нитратных групп с близкими по величине энергиями.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
7 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

- В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Р. А. Малахов, Высокомолек. соед., A10, 2554, 1969.
- В. Н. Никитин, Ж. физ. химии, 23, 775, 1949.
- M. L. Josien, G. Champetier, G. Chérubin, Compt. rend., 248, 685, 1959.
- G. Chérubin, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 57, 361, 1960.
- H. M. Rosenthaler, C. J. Shoemaker, Analyt. Chem., 31, 1315, 1959.
- H. Levitsky, Analyt. Chem., 34, 1167, 1962.
- Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, изд-во «Наука и техника», 1964.
- А. В. Иогансен, Оптика и спектроскопия, 16, 814, 1964.
- Н. Д. Соколов, Успехи физ. наук, 57, 205, 1955.
- Y. S. Su, H. K. Hong, Spectrochim. Acta, 24, 1461, 1968.
- Н. В. Иванова, Р. Г. Жбанкова, Сб. Водородная связь, изд-во «Наука», 1964.
- J. Dale, Tetrahedron, 22, 3373, 1966.
- T. Urbanski, M. Witaniowski, Trans. Faraday Soc., 59, 1039, 1963.
- T. Urbanski, M. Witaniowski, Trans. Faraday Soc., 59, 1046, 1963.
- A. Clarkson, C. M. Robertson, Analyt. Chem., 38, 522, 1966.
- О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, изд-во «Высшая школа», 1965.
- P. Vinzenz, B. Juergen, Justus Liebigs Ann. Chem., 712, 201, 1968.

STUDIES OF NITRATE CELLULOSE SOLUTIONS BY MEANS OF INFRARED SPECTROSCOPY

V. P. Panov, R. G. Zhbankov, R. A. Malakhov

Summary

Spectra of solutions of nitrate cellulose samples with different degree of substitution in tetrahydrofuran and nitromethane have been studied in the region of OH groups bands belonging to different intra- and intermolecular hydrogen bonds. Changes in nitrate group bands in dependence on the esterification degree and solvent nature have been investigated purporting to study interaction of nitrate groups with each other and with the solvent molecules.