

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 2

УДК 541.64 : 543.422.23 : 547.458.82

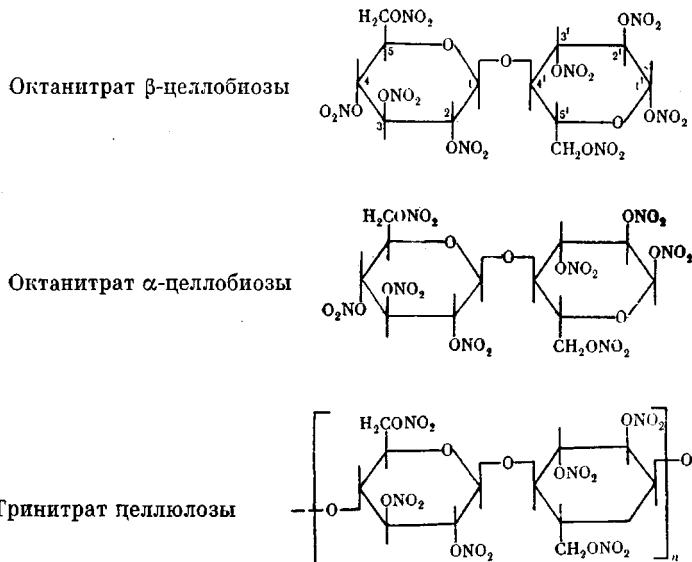
ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ЯМР¹³С СПЕКТРОСКОПИИ

Панов В. П., Спичак В. Д., Дубина В. П.

Методом ЯМР¹³С исследованы нитраты целлюлозы различных степеней замещения, октанитраты α - и β -целлобиозы, нитраты хитозана и декстрана. Дано отнесение сигналов в спектрах изученных соединений к резонансу конкретных ядер углерода. Положение сигнала C-1, значение константы $J_{C-1 - H-1}$ свидетельствуют о конфигурации аномерных центров в исследованных нитратах. Данные ЯМР¹³С указывают на одну форму пиранозных циклов в нитратах целлюлозы и октанитратах целлобиозы (4C_1). Предложена система классификации состояний теоретически неэквивалентных скручений атомов углерода в частично замещенных нитратах целлюлозы, которая дает представление о топологии уровней взаимодействия окружения с выбранным резонирующим ядром ¹³C и позволяет описать химическую структуру неполностью этерифицированного полимера. В области резонанса ядер C-1 наблюдается несколько групп сигналов, ответственных за особенности химического строения частично замещенных нитратов целлюлозы. Отмечено три эффекта влияния ONO₂-групп (их числа, положения) на величину химического сдвига ядер C-1. Положение сигналов ядер C-1 в спектрах частично замещенных нитратов целлюлозы связано с характером окружения углеродных атомов.

Метод ЯМР¹³С оказался чрезвычайно плодотворным при изучении химического строения, конформаций многих моно-, ди-, олиго- и полисахаридов, их отдельных производных [1-8]. К исследованию нитратов целлюлозы (НЦ), которые широко применяются во многих отраслях современной техники, метод не привлекался. В данной работе с помощью ЯМР¹³С спектроскопии исследованы нитраты целлюлозы различных степеней замещения, октанитраты α - и β -целлобиозы, (ОН α Ц и ОН β Ц), нитраты хитозана и декстрана.

Исходным сырьем для получения тринитрата целлюлозы (ТНЦ) служила хлопковая целлюлоза, которую предварительно гидролизовали для снижения молекулярной массы полисахарида 10%-ным раствором H₂SO₄ в течение 50 час при температуре кипения раствора. Нитрацию проводили в условиях, согласно [9]. Содержание азота в конечном продукте N=14,05%. НЦ с содержанием азота 11,3, 11,8 и 12,1% получали обработкой хлопковой целлюлозы кислотными смесями (HNO₃-H₂SO₄-H₂O) варьируемого состава при комнатной температуре в течение 45 мин и модуле 1:50. Для снижения молекулярных масс НЦ с N=11,3 и 11,8% их подвергали гидролизу 10%-ным раствором H₂SO₄ в течение 10 час при температуре кипения раствора. Содержание азота в образцах оценивали до и после гидролиза (изменение в содержании азота не превышало 0,1%). Нитрацию целлобиозы проводили кислотной смесью состава: HNO₃-85%, P₂O₅-15% при модуле 1:100, 15°, в течение 1 час. Реакционную смесь выливали в ледяную воду, выпавший осадок отделяли, промывали до нейтральной реакции промывных вод. Продукт высушивали, растворяли в ацетоне и переосаждали водой. При этом удавалось отделить основную массу α -аномера октанитрата целлобиозы; остаток обогащен ОН β Ц. Декстрин с молекулярной массой M_n =5000 нитровали аналогично гидролизованной хлопковой целлюлозе. Содержание азота 13,8%. Нитрат хитозана получали обработкой предварительно гидролизованного хитозана кислотной смесью состава: HNO₃-50%, P₂O₅-40%, H₃PO₄-10% при модуле 1:80, температуре 15°, в течение 1,5 час.



Спектры ЯМР¹³C (20,115 *MHz*) растворов образцов НЦ различных степеней замещения, октанитрата α -целлобиозы, смеси октанитратов α - и β -целлобиозы, нитратов декстрана и хитозана в ацетоне-D₆ регистрировали по природному содержанию изотопа углерода ¹³C на спектрометре ЯМР WP-30DS фирмы «Бикерг» (ФРГ) при стабилизации резонансных условий по ²H в режимах полной шумовой развязки по протонам (ширина спектра 3750 *гц*, длительность импульса 0,007 с (90°), промежуток между импульсами 0,546 с, машинное разрешение 0,915 и 0,458 *гц*) и без развязки по протонам (gate-decoupling, ширина спектра 3750 *гц*, длительность импульса 0,005 с (90°), промежуток между импульсами 0,546 с, время подавления 0,5 с, машинное разрешение 0,915, 0,458 *гц*). Концентрации растворов *c*=200–300 мг/мл. Химические сдвиги сигналов ЯМР¹³C отсчитывали относительно центрального сигнала ядер ¹³C метильных групп ацетона-D₆ и приводили в δ -шкалу относительно тетраметилсилиана (TMS) по формуле

$$\delta = \delta' + 29,2 \text{ м.д.}$$

где δ' – химические сдвиги ядер ¹³C исследуемого вещества относительно ацетона-D₆, м.д.; 29,2 – химический сдвиг ацетона-D₆ относительно ТМС, м.д.

На рис. 1, 2 представлены спектры ЯМР¹³C растворов октанитрата α -целлобиозы, смеси ОН α Ц и ОН β Ц, а также ТНЦ. Число линий в спектрах ЯМР¹³C исследованных нитратов при полном шумовом подавлении протонов определяется числом химически неэквивалентных ядер углерода в каждом соединении. ТНЦ – это стереорегулярный полимер, в котором D-глюкопиранозные остатки (с тремя нитратными группами у атомов C–2, C–3, C–6) соединены посредством β -1,4-глюкозидных связей, он имеет шесть неэквивалентных атомов углерода, следовательно в спектре ЯМР¹³C при полном подавлении спин-спинового взаимодействия ядер ¹³C с ядрами ¹H следует ожидать шесть резонансных линий. Действительно, в спектре ЯМР¹³C раствора ТНЦ (*N*=14,03%) в ацетоне-D₆ с полным подавлением спин-спинового взаимодействия ¹³C–¹H присутствуют шесть сигналов равной интенсивности в области химических сдвигов 65–105 м.д. 10 резонансных линий в спектре ЯМР¹³C ОН α Ц характеризуют 12 химически неэквивалентных атомов углерода в молекуле этого соединения (сигналы с δ =69,8 и 70,5 м.д. имеют вдвое большую интенсивность, чем остальные восемь). Химический сдвиг ядер углерода ¹³C определяется в основном близкими взаимодействиями. Сходство в химическом строении ОН α Ц и ОН β Ц будет обусловливать одинаковое или близкое положение сигналов ядер углерода C–*i* (*i*=1…6), C–4' и C–6' в спектрах ЯМР¹³C данных соединений. Исходя из химического строения ТНЦ, ОН β Ц

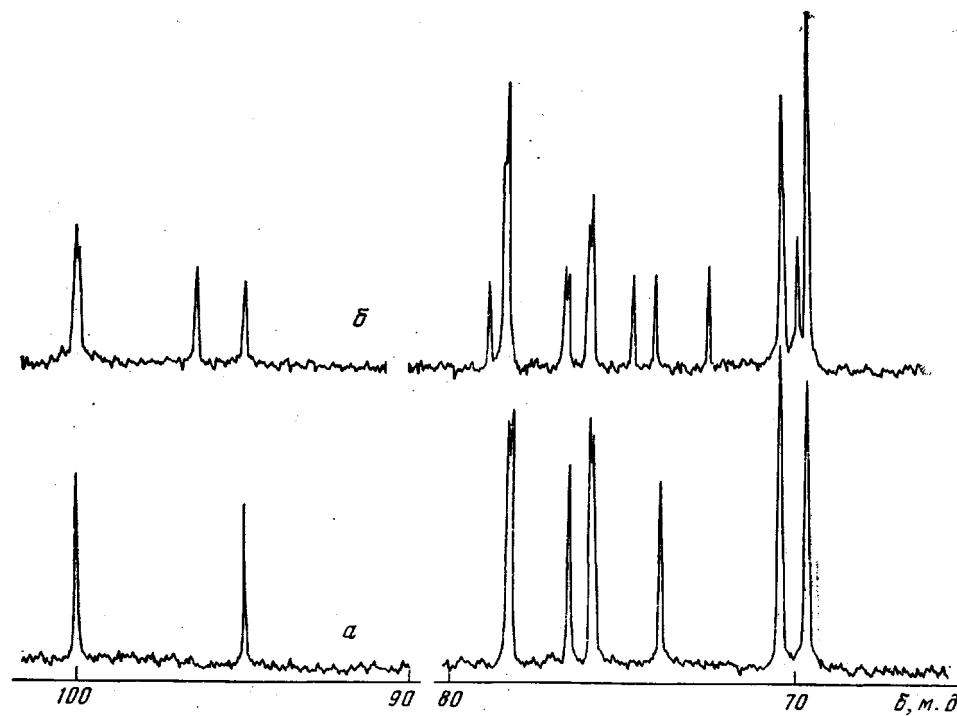


Рис. 1. Спектры ЯМР¹³С (20,1 МГц) растворов октанитрата α -целлобиозы (а) и смеси октанитратов α - и β -целлобиозы (б) в ацетоне-Д₆ с широкополосным подавлением протонов

и ОН α Ц, следует ожидать близкие по величине химические сдвиги следующих сигналов ядер ¹³С:

$$\begin{aligned} \delta(1_r) &\approx \delta(1_\beta) \approx \delta(1_\alpha); \quad \delta(2_r) \approx \delta(2_\beta) \approx \delta(2_\alpha); \\ \delta(3_r) &\approx \delta(3_\beta); \quad \delta(4_r) \approx \delta(4_\beta) \approx \delta(4_\alpha); \quad \delta(5_r) \approx \delta(5_\beta'); \\ \delta(6_r) &\approx \delta(6_\beta'). \end{aligned}$$

Расхождение соответствующих сигналов в спектрах ЯМР¹³С ТНЦ, ОН β Ц и ОН α Ц не превышает 0,5 м.д (за исключением сигналов С-5, где отклонение составляет 0,9 м.д). Идентичность спектров ТНЦ и его модельных аналогов предполагает, что конформации пиранозных циклов, их ориентация в молекулах этих соединений адекватны. Ранее [10, 11], исходя из констант спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов, было установлено, что пиранозные циклы в октанитратах целлобиозы реализуются в конформации $^4\text{C}_1(\text{D})$. Данные ЯМР¹³С спектроскопии ТНЦ, ОН β Ц и ОН α Ц подтверждают результаты конформационного анализа о предпочтительности формы $^4\text{C}_1(\text{D})$ пиранозных циклов в ТНЦ при любых пространственных расположениях боковых групп [11].

Отнесение сигналов с самым высоким значением химического сдвига в спектрах ЯМР¹³С, ТНЦ, ОН β Ц и ОН α Ц к резонансу ядер углерода С-1 не вызывает сомнений. В спектрах ЯМР¹³С изученных ранееmono- и полисахаридов, а также их производных [1-8] сигнал ядер С-1 расположен в самом слабом поле, на его положение и величину константы спин-спинового взаимодействия ядер С-1 с соседними протонами ($^1J_{\text{с-н}}$) влияет конфигурация заместителя при этом ядре. Сигналы ядер углерода С-1 в полисахаридах с β -глюкозидными связями характеризуются большими значениями химического сдвига по сравнению с сигналами С-1 α . Эта закономерность сохраняется и в случае исследованных нитратов полисахаридов (рис. 2, 3). Сигналы ядер С-1 β , участвующих в образовании β -1,4-

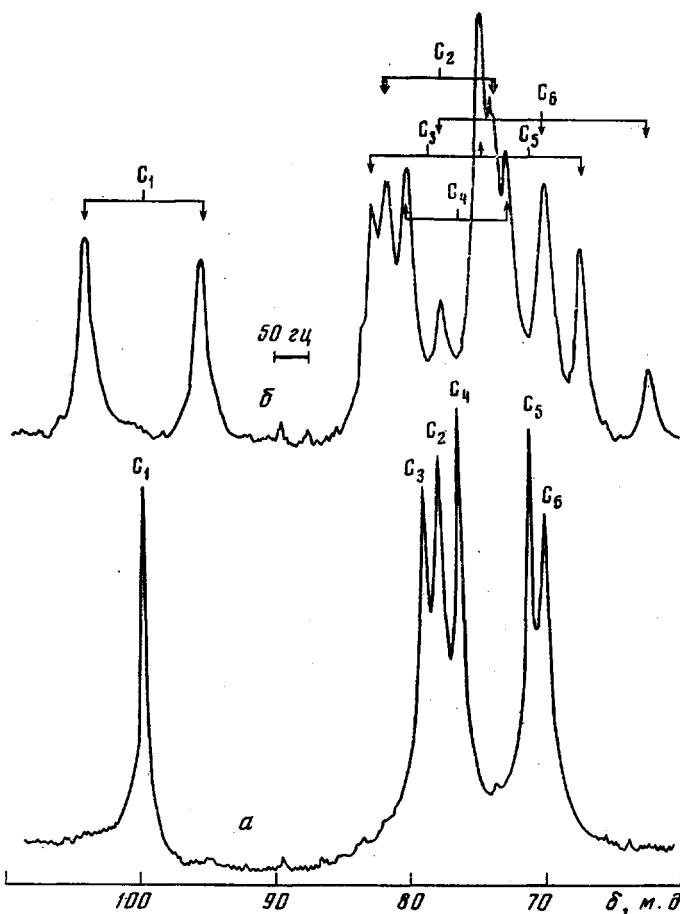


Рис. 2. Спектры ЯМР¹³С раствора ТНЦ в ацетоне-Д₆ с широкополосным подавлением протонов (а) и без подавления в режиме gate-decoupling (б)

глюкозидных связей (ТНЦ, нитрат хитозана), расположены в более слабом поле, чем сигналы С—1_α (нитрат декстрана). Положение сигналов С—1_β в спектрах ЯМР¹³С ТНЦ, ОНβЦ и ОНαЦ совпадает с точностью до 0,1 м.д. По известным литературным данным [1–8], в спектрах моно-, ди- и полисахаридов, а также их производных сигнал С—6 обычно расположен в области более высоких полей ($\delta=61$ –63 м.д) относительно сигналов остальных углеродных ядер. В случае ТНЦ сигнал С—6 также проявляется в более сильном поле, хотя присутствие ONO_2 -группы у С—6 вызывает его существенный слабопольный сдвиг ($\delta=70,6$ м.д). Для отнесения сигналов ядер ¹³С ТНЦ привлечены также спектры ЯМР¹³С{¹H} ТНЦ (рис. 2), ОНβЦ и ОНαЦ без подавления протонов в режиме gate-decoupling, из которых определена мультиплетность линий, измерены значения констант спин-спинового взаимодействия $J_{\text{c}-\text{H}}$. В спектре ТНЦ триплету с $\delta=70,6$ м.д и константами $J_{\text{c}-\text{H}}=154$ гц отвечает резонанс ядер углерода С—6. Подобная картина проявления сигнала С—6 наблюдается и в случае ОНβЦ (таблица). Сигнал С—6 и сигнал С—6' в спектрах ОНβЦ и ОНαЦ с полным подавлением протонов не совпадают, они частично перекрываются с сигналами, которым в спектрах ЯМР¹³С{¹H} в режиме gate-decoupling отвечает константа $J_{\text{c}-\text{H}}=150$ гц.

Значение константы спин-спинового взаимодействия $J_{\text{c}-\text{H}}=148,5$ гц указывает на резонанс ядер углерода, участвующих в образовании β-1,4-глюкозидных связей [8]; таким образом, сигнал с $\delta=76,8$ м.д в спектре

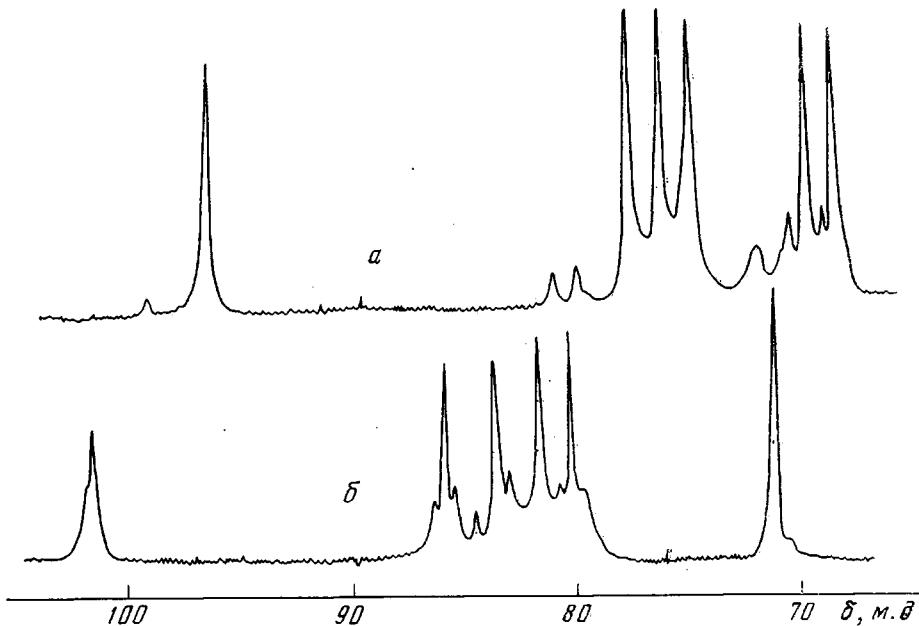


Рис. 3. Спектры ЯМР¹³С растворов нитрата дексстрана (а) и нитрата хитозана (б) в ацетоне- D_6

ЯМР¹³С ТНЦ следует связать с резонансом ядер C-4. Величина константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{C-H} = 158$ Гц однозначно характеризует резонанс ядер C-2, C-3 и C-4 в OH α Ц и в OH β Ц, к которым присоединены нитроэфирные группы (таблица). В спектре ЯМР¹³С{¹H} ТНЦ значению этой константы отвечают два близко расположенных дублета с $\delta = 79,4$ и $78,3$ м.д, которые обусловлены резонансом ядер углерода с вторичными группами ONO_2 (вторичные ONO_2 -группы в ТНЦ локализованы у атомов C-2 и C-3). Сигнал с $\delta = 71,7$ м.д и $^1J_{C-H} = 150$ Гц остается отнести к резонансу ядер C-5, он с точностью до 0,9 м.д совпадает с положением соответствующего сигнала в спектре OH β Ц.

Наибольшее затруднение вызывает строгое отнесение линий в спектре ТНЦ, обусловленных резонансом ядер C-2 и C-3. Однотипный характер локального окружения ядер углерода групп $C_i-H_i-ONO_2$ ($i=2, 3, 4$) в OH β Ц (идентичное распределение электронных зарядов на атомах этих групп, одинаковое число ротамеров ONO_2 -групп, адекватность ротационных состояний [11]) предполагает один и тот же порядок в относительном положении сигналов ядер C- i и H- i в спектрах ЯМР¹³С и ¹H. Базируясь на этом допущении, была дана трактовка спектров ЯМР¹³С ТНЦ OH β Ц и OH α Ц в области резонанса ядер углерода C-2, C-3 и C-4. Сигналы ядер H-3 и H-3' в спектре ЯМР¹H (220 Мгц) OH β Ц практически совпадают по хемическому сдвигу, характеризуются одинаковыми величинами констант спин-спинового взаимодействия $^3J_{H-H}$, расположены в более слабом поле по отношению к сигналам H-2 и H-2' [10]. Промежуточное положение занимает сигнал H-4. Разумно допустить, что сигналы C-3 и C-3' в спектре ЯМР¹³С OH β Ц должны проявиться по соседству и в более слабом поле относительно сигналов C-2 и C-2'. Этим сигналам будут отвечать значения химических сдвигов $\delta = 78,6$ и $79,0$ м.д. Тогда сигнал с $\delta = 79,4$ м.д в спектре ТНЦ следует отнести к резонансу ядер C-3. Резонансу ядер C-2 в спектре OH β Ц можно привести в соответствие сигнал с $\delta = 78,3$ м.д. Итоговое отнесение сигналов ядер углерода в спектрах ЯМР¹³С ТНЦ и его модельных аналогов дано в таблице.

По положению резонансного сигнала C-1, значению константы $^1J_{C-1-H-1}$ легко установить конфигурацию аномерного центра в нитратах.

Положение, отнесение сигналов ядер углерода ^{13}C (δ) и значения констант спин-спинового взаимодействия ($J_{\text{C}-\text{H}}$) в спектрах ЯМР ^{13}C исследованных соединений

Соединение	δ , м.д.						$^1J_{\text{C}-\text{H}}$, cps					
	$\frac{1}{1'}$	$\frac{2}{2'}$	$\frac{3}{3'}$	$\frac{4}{4'}$	$\frac{5}{5'}$	$\frac{6}{6'}$	$\frac{1-1}{1'-1'}$	$\frac{2-2}{2'-2'}$	$\frac{3-3}{3'-3'}$	$\frac{4-4}{4'-4'}$	$\frac{5-5}{5'-5'}$	$\frac{6-6}{6'-6'}$
ОН α Ц	100,0 95,1	78,4 74,1	78,5 76,1	76,05 76,8	69,8 70,5	70,5 69,8	168 184	158 158	158 158	158 146	150 151	153,8 153,5
ОН β Ц	100,1 96,1	78,5 74,8	78,6 79,0	76,0 76,75	69,8 72,6	70,5 70,1	168 177	158 158	158 158	158 146	150 150	153,5 153,5
Метил- β -целлобиозид *	103,9 104,4	74,5 74,2	76,9 75,7	70,8 80,1	77,3 76,1	62,0 61,5	161 —	— —	— —	— 147,4	— 143,5	— —
Метил-гепта-O-Ac- β -целлобиозид-D ₈ *	100,8 101,5	— 74,6	— —	— 76,5	71,8 72,7	— 62,0	161,8 —	— —	— —	— 148,4	— —	— —
ТНЦ	100,1	78,3	79,4	76,8	71,7	70,6	170	157,5	157,5	148,5	150	154
НЦ (N=11,3%)	100,0	78,5	79,7	76,9	71-72	71-72						
Нитрат хитозана	102,1	86,0		83,8-80,3		71,4	173	162	156	156	156	152
Нитрат декстрана	96,5	75,1 или 68,6	77,8	76,3	68,6 или 75,1	66,5						

* Согласно [8].

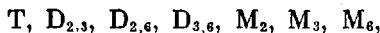
Наблюдаются необычайно высокие значения констант спин-спинового взаимодействия ${}^1J_{\text{C}-1'-\text{H}-1'}$ в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ОН β Ц (177 Гц) и ОН α Ц (184 Гц). В случае α - и β -аномеров целлобиозы ${}^1J_{\text{C}-1'-\text{H}-1'} = -162$ Гц. В спектрах ЯМР ^{13}C в отличие от сигнала ядер C-1' с ONO₂-группой, линии дублета ядер C-1, участвующих в образовании β -глюкозидных связей, расщеплены и уширены ($\Delta v \approx 15$ Гц), что свидетельствует о дальних спин-спиновых взаимодействиях ядер C-1 с H-2, H-3, H-5 и H-4'.

В таблице представлено отнесение наиболее интенсивных сигналов ядер ^{13}C в спектрах ЯМР ^{13}C частично замещенных НЦ, нитратов хитозана и декстрозы. В спектрах нитратов хитозана и декстрозы (рис. 3) хорошо разрешаются по шести сигналов ядер ^{13}C . Нитрат хитозана родственен ТНЦ. Элементы структуры, которым отвечает пространственное расположение атомов в окрестности ядер C-1 и C-6, в этих соединениях идентичны. Дублет в самом слабом поле с $\delta = 102,2$ м.д и ${}^1J_{\text{C}-\text{H}} = 173$ Гц в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ нитрата хитозана, безусловно, обязан резонансу ядер углерода C-1. Триплет в самом сильном поле с $\delta = 71,7$ м.д и ${}^1J_{\text{C}-\text{H}} = 152$ Гц обусловлен резонансом ядер C-6. Высокое значение константы ${}^1J_{\text{C}-\text{H}} = -162$ Гц сигнала с $\delta = 86,0$ м.д (таблица) позволяет отнести его к резонансу ядер C-2 с нитроаминными группами. Сигналы ядер C-3, C-4 и C-5 характеризуются константами спин-спинового взаимодействия ${}^1J_{\text{C}-\text{H}} = -156$ Гц, их однозначное отнесение возможно лишь при исследовании спектров ЯМР ^{13}C модельных нитратов хитозана соединений.

Аналогично ТНЦ и нитрату хитозана дано отнесение сигналов ядер C-1 и C-6 в спектрах ЯМР ^{13}C нитрата декстрозы. Сигналы C-3 и C-4 идентифицированы в соответствии с отнесением аналогичных сигналов в спектрах октанитратов целлобиозы. Особое затруднение вызывает идентификация сигналов C-2 и C-5. Учитывая, что $\delta(\text{C}-2) > \delta(\text{C}-5)$ во всех изученных спектрах ЯМР ^{13}C нитратов ди- и полисахаридов, по-видимому, сигнал с $\delta = 75,1$ м.д в спектре нитрата декстрозы предпочтительнее связать с резонансом ядер C-2.

Особое внимание в работе было уделено анализу спектров ЯМР ^{13}C частично замещенных НЦ. На рис. 4 представлены записи спектров ЯМР ^{13}C НЦ с $N = 11,8$ и 11,3% в режиме полного шумового подавления протонов. Спектры НЦ с $N = 11,8$ и 12,1% практически идентичны. В спектрах НЦ линии существенно уширены, имеют сложную структуру, наблюдается ряд дополнительных сигналов в областях 102–109 и 81–85 м.д. Сигналы в области резонанса ядер C-5 и C-6 слились в один широкий с основным максимумом при 71,7 м.д. Положения наиболее интенсивных линий в спектрах ЯМР ^{13}C НЦ совпадают с положениями соответствующих линий в спектре ТНЦ, что свидетельствует в пользу конформации ${}^4\text{C}_1(\text{D})$ пиранозных циклов в макромолекулах НЦ. Можно считать, что химические сдвиги сигналов ядер углерода в спектрах ЯМР ^{13}C НЦ в основном определяются локальными окружениями углеродных атомов и связанными с ними различными типами взаимодействий. Ниже предлагается система классификации состояний теоретически неэквивалентных окружений атомов углерода в частично замещенных НЦ, которая дает представление о топологии уровней взаимодействия окружения с выбранным резонирующим ядром ^{13}C и позволяет однозначно описать химическую структуру неполностью этерифицированных НЦ.

Макромолекула частично замещенного НЦ может включать в свой состав следующие семь типов звеньев, различающихся числом нитратных групп, их положением:



где Т – полностью этерифицированное звено: $\text{D}_{i,j} = \text{D}_{2,3}, \text{D}_{2,6}, \text{D}_{3,6}$ – звенья с двумя нитратными группами у 2 и 3, 2 и 6, 3 и 6 углеродных атомов соответственно ($i \neq j$); $\text{M}_i = \text{M}_2, \text{M}_3, \text{M}_6$ – монозамещенные звенья с нитрат-

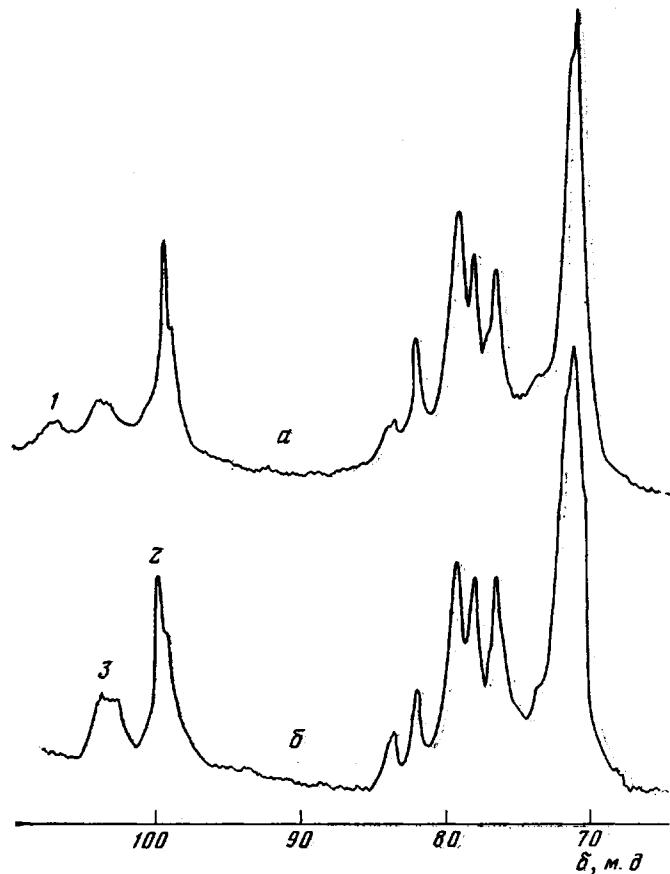
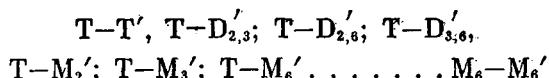


Рис. 4. Спектры ЯМР¹³C растворов нитратов целлюлозы с N=11,3% (а) и 11,8% (б) в ацетоне-D₆

1 — M_i — M_i; M_i — D_{2,3}; D_{3,6} — M_i; D_{3,6} — D_{2,3}; 2 — T — T'; T — D_{3,6}; D_{2,3} — T'; D_{2,3} — D_{3,6}; 3 — D_{3,6} — D_{i,6}; D_{2,j} — D_{2,3}

ной группой у 2, 3 и 6 углеродных атомов соответственно. Согласно результатам конформационного анализа [11], взаимодействием атомов в макромолекуле НЦ, удаленных от выбранного более чем на 0,5 нм, можно пренебречь. Тогда, исходя из стереохимических соображений, все многообразие состояний с различным окружением углеродных атомов будет ограничено структурами с двумя взаимодействующими звеньями разного состава и строения. Таким образом семь типов звеньев приведут в общем случае к 49 неэквивалентным окружениям атомов углерода в частично замещенных НЦ. С разной вероятностью могут реализоваться любые из этого числа состояний, например



Ряд состояний из общего числа может оказаться квазиэквивалентными.

В спектрах ЯМР ¹³C НЦ с N=11,8 и 12,1% в области резонанса ядер C-1 наблюдаются две группы сигналов в интервале химических сдвигов 99–101 и 101–105 м.д., а в спектре НЦ с N=11,3% дополнительно появляется третья группа сигналов в интервале 105–109 м.д. В случае иных ядер ¹³C, чем C-1, изменения в спектрах, обусловленные влиянием степени замещения НЦ, менее значительны. В этом отношении наибольший интерес для целей установления особенностей химической структуры час-

тично замещенных НЦ представляет анализ спектров ЯМР ^{13}C данных соединений в области резонанса ядер углерода С—1. Исходя из трех наблюдавших групп сигналов ядер С—1, в соответствии с характером взаимодействия ONO_2 -групп в ТНЦ [11], можно условно выделить три эффекта влияния нитратных групп (их числа, положения) на химический сдвиг ядер С—1: сильное, среднее и слабое. Согласно результатам конформационного анализа ТНЦ [11] наиболее резко ограничивает подвижность мономерных единиц взаимодействия группы ONO_2 у С—6' одного остатка с ONO_2 -группой у С—2 — другого. Тогда сильное влияние нитратных групп на химический сдвиг ядер С—1 может реализоваться при взаимодействии тризамещенных звеньев друг с другом или три- и дизамещенных звеньев, в которых отсутствует ONO_2 -группа у С—6 одного остатка и (или) ONO_2 -группа у С—2' соседнего остатка ($\text{T}-\text{T}'$, $\text{T}-\text{D}'_{3,6}$, $\text{D}_{2,3}-\text{T}'$, $\text{D}_{2,3}-\text{D}'_{3,6}$). В группу слабого влияния попадают взаимодействия монозамещенных звеньев друг с другом ($\text{M}_i-\text{M}'_i$), монозамещенных звеньев с дизамещенными, в которых группа ONO_2 у С—6' ($\text{M}_i-\text{D}'_{2,3}$) отсутствует, дизамещенных звеньев, в которых отсутствует ONO_2 -группа у С—2, с монозамещенными звеньями ($\text{D}_{3,6}-\text{M}'_i$), дизамещенных звеньев друг с другом, в которых отсутствуют одновременно ONO_2 -группа у С—2 одного звена и у С—6' соседнего ($\text{D}_{3,6}-\text{D}'_{2,3}$). В группу средних взаимодействий попадают все остальные взаимодействия, в частности взаимодействия дизамещенных звеньев при условии, что отсутствует ONO_2 -группа у С—2 одного звена или у С—6' соседнего ($\text{D}_{3,6}-\text{D}'_{i,6}$, $\text{D}_{2,3}-\text{D}'_{2,3}$).

В НЦ, представляющих практический интерес, с содержанием азота $N=11,8\%$ долей монозамещенных звеньев можно пренебречь и, следовательно, рассматривать только 16 состояний теоретически неэквивалентных окружений атома С—1. Не исключено, что отдельные неэквивалентные состояния будут характеризоваться близким характером взаимодействия атома С—1 с окружением. Например, в состояниях с окружением атома С—1: $\text{T}-\text{T}'$, $\text{T}-\text{D}'_{3,6}$, $\text{D}_{2,3}-\text{T}'$, $\text{D}_{2,3}-\text{D}'_{3,6}$ следует ожидать адекватного влияния окружения на химический сдвиг ядер углерода С—1.

На основании представленных соображений дано предварительное отнесение сигналов ядер С—1 в спектрах ЯМР ^{13}C частично замещенных НЦ (рис. 4).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт технологии кровезаменителей
и гормональных препаратов

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

Поступила в редакцию
13 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. S. R. Rosenthal, J. H. Fendler, *Advances Phys. Organ. Chem.*, 13, 279, 1976.
2. А. С. Шашков, О. С. Чижов, *Биоорганская химия*, 2, 437, 1976.
3. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, *Конформации сахаров*, «Наука и техника», 1975.
4. D. E. Dorman, J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 4463, 1971.
5. T. Usui, N. Yamaoka, K. Matsuda, K. Tuzimura, H. Sugiyama, S. Seto, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, 2425, 1973.
6. T. Usui, H. Sugiyama, S. Seto, S. Araya, T. Nisizawa, S. Imai, K. Kosaka, *J. Biochem. (Tokyo)*, 78, 225, 1975.
7. T. E. Walker, R. E. London, T. M. Whaley, R. Barker, N. A. Matwiyoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 5807, 1976.
8. G. K. Hamer, F. Balza, N. Cug, A. S. Perlin, *Canad. J. Chem.*, 56, 3109, 1978.
9. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, *Инфракрасные спектры и структура нитратов целлюлозы*, Минск, Институт физики АН БССР, 1970.
10. Y. P. Carignan, E. R. Malinowski, *Carbohyd. Res.*, 58, 281, 1977.
11. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, В. П. Евдаков, *Высокомолек. соед.*, A15, 1468, 1973.

STUDY OF CELLULOSE NITRATES BY NMR ^{13}C SPECTROSCOPY

Panov V. P., Spichak V. D., Dubina V. P.

Summary

The cellulose nitrates with various degree of the substitution, α - and β -cellobiose octanitrates, chitozane and dextrane nitrates have been studied by NMR ^{13}C method. The assignment of signals in spectra was given in terms of the resonance of particular carbon nuclei. Following NMR ^{13}C data there is only one form of pyranose cycles in cellulose nitrates and cellobiose octanitrates (C_1). The system of the classification of the states is given of theoretically non-equivalent environments of carbon atoms in partially substituted cellulose nitrates representing the topology of the levels of the interaction of the environment with a chosen resonating ^{13}C nucleus. This system permits to describe the chemical structure of partially esterified polymer. Near the C-1 nuclei resonance some groups of signals are observed responsible for the features of the chemical structure of partially substituted cellulose nitrates. Three effects of ONO_2 -groups (their number and position) on the value of chemical shift of C-1 nuclei are revealed. The position of signals of C-1 nuclei in spectra of partially substituted cellulose nitrates is related with the type of the environment of carbon nuclei.
