

12. Бегишев В. П., Болгов С. А., Лавочник Ю. Б., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А., 1985, т. 27.
 13. Малкин А. Я., Бегишев В. П., Мансуров В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 869.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Институт механики сплошных
сред УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
14.IX.1984

USAGE OF COMPUTERS FOR AUTOMATION OF RHEOLOGICAL AND KINETIC MEASUREMENTS

Malkin A.Ya., Begishev V.P., Mansurov V.A.

Summary

The possibilities of automation of calorimetric and rheological experiments with the aid of programmed-controlled line-modulus automation sets are discussed. As an example the experimental software of the mathematical model describing the flow process of reacting mixture during formation of products from polyurethane is considered. The proposed approach permits to decrease in many times the duration of obtaining of final results and to enhance the accuracy of measurements due to the decrease of the number of «manual» steps in treatment of information.

УДК 541.64:543.422.23

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР ^{13}C -СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Рыжова Г. Л., Новикова Н. В.

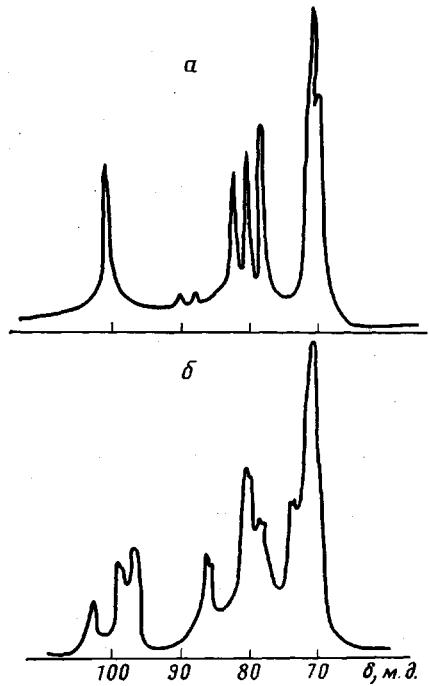
Получены нитраты целлюлозы со степенью замещения от 1,2 до 2,8 и сняты спектры ЯМР ^{13}C этих образцов. Проведена оценка частичных степеней замещения по положениям 2, 3, 6 в нитратах целлюлозы; сделано предположение о порядке нитрации.

Несмотря на то что процесс нитрации целлюлозы имеет большое практическое значение и его изучению посвящено много работ [1–11], механизм изучен далеко не полностью. В 60-х годах появились работы [2, 3], где для решения этой проблемы использовали рентгеноструктурный анализ, но на основе только одного этого метода не удалось получить исчерпывающих ответов. Большинство работ было посвящено объяснению механизма нитрации с точки зрения структурных изменений в макромолекулах. Следующий этап изучения механизма – исследование реакционной способности гидроксильных групп. Вывод о том, что первичные гидроксильные группы в среднем в 2 раза реакционноспособнее вторичных ОН-групп элементарного звена макромолекулы целлюлозы, был подтвержден в работах [5, 6].

Таблица 1

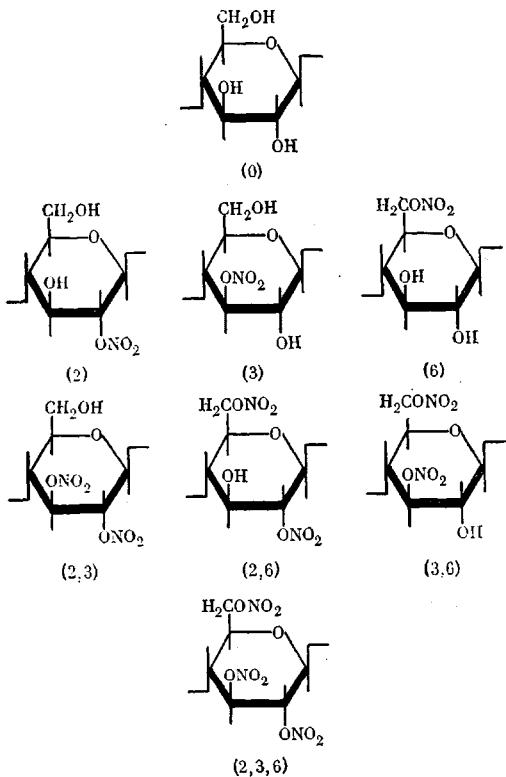
Наблюдаемые хим. сдвиги нитратов целлюлозы

Степень замещения	Хим. сдвиг, м. д.											
	C-1		C-2, C-3, C-4, C-5, C-6									
1,4	103,8	102,0	98,6	97,0	84,0	82,6	79,1	77,9	74,9	72,9	70,6	60,3
2,02	102,9	102,0	98,4	97,2	83,6	82,4	78,9	77,9	75,9	72,9	70,5	—
2,09	103,6	102,2	98,4	97,2	83,6	82,3	79,1	77,9	76,0	72,9	70,4	—
2,15	103,2	102,2	98,5	97,0	83,6	82,4	79,2	77,9	75,6	73,1	70,6	—
2,30	—	100,4	98,7	97,2	—	82,5	78,6	77,9	75,8	71,8	70,4	—
2,78	—	—	98,7	—	—	—	78,6	78,1	75,9	—	70,4	—
2,83	—	—	98,5	—	—	—	78,6	77,9	75,8	72,2	70,2	—
3,00	—	—	98,3	—	—	—	78,9	77,5	75,5	—	70,2	—
1,67	—	102,8	99,1	98,4	84,1	82,8	79,1	77,8	75,4	—	70,3	—



ЯМР ^{13}C -спектры тринитроцеллюлозы (а) и нитроцеллюлозы со степенью замещения 2,03 (б)

Ниже представлены восемь возможных звеньев в макромолекуле нитроцеллюлозы.



Если степень замещения меньше трех, то в макромолекуле могут присутствовать все различно замещенные звенья. В табл. 2 приведено отнесение сигналов в

В 80-х годах появились работы, посвященные изучению нитратов целлюлозы методом ЯМР [7–9]. Так, в статье [8] определен порядок нитрации целлюлозы смесью азотной кислоты с фосфорным ангидридом и выведен ряд относительной активности гидроксильных групп. Кларк и Стеффенсон [7] определили частичные степени замещения в нитратах целлюлозы, полученных денитрацией, а также разделили β -D-глюкопиранозные остатки наmono-, ди- и тринитроэфиры, сделав вывод о том, что реакция нитрации – денитрации сложнее, чем ее описывали ранее. В настоящей работе проведен анализ ЯМР ^{13}C -спектров нитратов целлюлозы с различной степенью замещения.

Исследовали хлопковую целлюлозу. Нитрацию проводили классической нитрующей смесью состава: 40% H_2SO_4 , 56% HNO_3 , 4% H_2O_2 . Время реакции варьировали от 1 до 30 мин. Общую степень замещения нитрованных образцов определяли ферросульфатным методом; она находилась в пределах 1,2–2,8. Спектры ЯМР ^{13}C были сняты на спектрометре WP-200-SI фирмы «Bruker» при 80°. Хим. сдвиги сигналов отсчитывали относительно внутреннего стандарта – диметилсульфоксида- D_6 . Время накопления сигнала 5 ч при задержке 10 с. Спектры сняты в режимах полной шумовой развязки по протонам. Интенсивности пиков определяли интегрированием. Наблюдаемые хим. сдвиги сведены в табл. 1. На рисунке приведены спектры тринитроцеллюлозы и нитроцеллюлозы со степенью замещения 2,03.

Таблица 2

Отнесение хим. сдвигов С-1, С-2, С-3, С-5, С-6 в образцах нитроцеллюлозы
с различной степенью замещения

Степень замещения	Хим. сдвиг, м. д.								
	С-1				С-2		С-3		С-5, С-6
	2,6-ДНЦ	ТНЦ	6-НЦ	3,6-ДНЦ	2,6-ДНЦ	ТНЦ	3,6-ДНЦ	ТНЦ	
1,40	97,0	98,5	102,0	103,8	82,5	74,9	84,0	79,0	70,6
2,03	97,2	98,4	102,2	102,9	82,4	75,8	83,6	78,9	70,5
2,09	98,4	98,4	102,2	103,6	82,3	76,0	83,6	79,1	70,5
2,15	98,4	98,4	102,2	103,2	82,4	75,6	83,6	79,2	70,6
2,30	97,1	98,6	—	100,3	—	75,9	—	78,3	70,4
2,78	—	98,7	—	—	—	75,9	—	78,6	70,3
2,83	—	98,5	—	—	—	75,8	—	78,9	70,2
3,00	—	98,3	—	—	—	75,6	—	78,9	70,2

Примечание. ТНЦ — тринитроцеллюлоза, НЦ — нитроцеллюлоза, ДНЦ — динитроцеллюлоза.

Таблица 3

Степени замещения, рассчитанные из ЯМР-спектров

Степень замещения	Степень замещения по положениям			Степень замещения	Степень замещения по положениям		
	С-2	С-3	С-6		С-2	С-3	С-6
2,03	0,50	0,53	1,00	2,30	0,60	0,70	1,00
2,09	0,78	0,60	0,71	2,78	0,85	0,93	1,00
2,15	0,50	0,65	1,00				

спектрах ЯМР ^{13}C в соответствии с работами [10, 11] по замещенным целлюбозам и глюкозам. Таким образом, сигналы с самым высоким значением хим. сдвига отнесены к резонансу ядер С-1. По литературным данным [9], в спектрах моно-, ди- и полисахаридов сигнал С-6 обычно проявляется в области более высоких полей (60 м. д.) относительно сигналов остальных углеродных ядер; присутствие же ONO_2 -группы у С-6 должно вызывать сдвиг сигнала в более слабое поле (70 м. д.). Так, в спектре образца со степенью замещения 1,4 в области сильного поля наблюдаются два сигнала, различных по интенсивности, 60,3 и 70,6 м. д. Первый отнесен к С-6 для случая незамещенных целлюлоз, второй (интенсивный широкий) — к резонансу ядер С-5 и С-6. С повышением степени замещения в образцах сигнал 60 м. д. исчезает, что свидетельствует о нитрации ранее незамещенных звеньев макромолекулы. Анализ ЯМР-спектров показывает, что в макромолекулах нитроцеллюлозы одного и того же образца одновременно присутствуют моно-, ди- и тринитрованные звенья. Нами проведена оценка частичных степеней замещения по положениям 2, 3, 6 (табл. 3). Таким образом, механизм нитрации целлюлозы представляется следующим: нитрующий агент одновременно атакует все три гидроксильные группы, но с разной скоростью; скорость нитрации по положению С-6 наибольшая.

ЛИТЕРАТУРА

- Рыжова Г. Л., Прялкин Б. С., Деев В. Ю., Охлопкова А. А., Новикова Н. В., Курлева Т. Т. В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Синтез целлюлозы и его регуляция». Казань, 1980, с. 51.
- Морозов В. А., Пилипчук Ю. С., Четыркин Г. К. В кн.: Тр. Сибир. технол. ин-та. Красноярск, 1963, № 36, с. 33.
- Петропавловский Г. А., Васильева Г. Г., Волкова Л. А. Журн. прикл. химии, 1964, т. 37, № 9, с. 2008.
- Овечинников А. А., Шамов А. Г., Тихомиров В. А., Сопин В. Ф., Белякаева Л. В., Марченко Г. Н. Журн. орган. химии, 1981, т. 17, № 2, с. 298.
- Деревицкая В. А., Федорова А. Ф., Роговин З. А. В кн.: Тр. Моск. текст. ин-та, 1956, т. 18, с. 82.

6. Федорова А. Ф. В кн.: Тр. Моск. технол. ин-та, 1964, № 7, с. 59.
7. Clark D. T., Stephenson P. J., Heatley F. Polymer, 1981, v. 22, № 8, p. 74.
8. Wu T. K. Macromolecules, 1980, v. 13, № 1, p. 1111.
9. Панов В. П., Спичак В. Д., Дубина В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 412.
10. Dorman D. E., Roberts J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 8, p. 4463.
11. Gagnaire D. Chem. Commun., 1977, № 15, p. 509.

Томский государственный
университет им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
8.X.1984

**APPLICATION OF ^{13}C NMR SPECTROSCOPY TO STUDY
CELLULOSE NITRATES**

Ryzhova G. L., Novikova N. V.

S u m m a r y

Cellulose nitrates having the degree of substitution from 1.2 up to 2.8 have been synthesized and their ^{13}C NMR spectra have been obtained. The partial degrees of substitution into 2-, 3- and 6-positions in cellulose nitrates were evaluated. The sequence of nitration reactions is discussed.