

УДК 541.64:547.458.82:543.422

У. Г. Каримова, Т. И. Усманов, Р. Т. Сулейманова,
Р. Г. Жбанков, Р. Э. Тээяэр, Ю. Т. Таушупатов

**ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ МОДЕЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C -СПЕКТРОСКОПИИ
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

Методом ЯМР ^{13}C в твердой фазе с применением кросс-поляризации и вращением образца под магическим углом исследованы ацетаты целлюлозы в широком диапазоне степеней замещения и их модельные соединения. Сделано отнесение сигналов в спектрах изученных соединений. Показана возможность оценки структурных изменений в процессе ацетилирования полисахаридов и общей степени замещения.

Перспективность и уникальность метода ЯМР ^{13}C -спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе для сверхтонкого структурного анализа полисахаридов и их производных показаны в работе [1].

Цель настоящей работы — сравнительное исследование ацетатов целлюлозы и модельных объектов методом ЯМР ^{13}C в твердой фазе с применением кросс-поляризации и вращением образца под магическим углом.

Объектами исследования служили ТАЦ с $M_v=1,1 \cdot 10^4$ и $\beta=2,90$ (β — степень замещения — количество замещенных групп ОН в одном элементарном звене макромолекулы целлюлозы); ацетаты целлюлозы с различными степенями замещения — низкозамещенный ацетат целлюлозы (НЗАЦ) со степенью полимеризации $N=180$, $\beta=0,53$; диацетат целлюлозы (ДАЦ) с $N=240$, $\beta=2,45$; 2,3-ди-О-ацетат целлюлозы (2,3-ДАЦ) с $\beta=1,70$; 2,3-ди-О-ацетат амилозы (2,3-ДАМ) с $\beta=1,90$; октаацетат α -целлобиозы (ОА α Ц) и пентаацетат α -D-глюкозы (ПА α Г).

2,3-ДАЦ синтезировали по методике [2] ацетилированием 6-O-тритилцеллюлозы насыщенным раствором ацетата натрия в смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты (9 : 1) при 135° с последующим дегидратированием 6-O-тритил-2,3-ди-О-ацетат целлюлозы действием НBr в ледяной уксусной кислоте и сухом CHCl_3 . 2,3-ДАМ получали по методике, аналогичной методике [2]. При этом использовали исходную амилозу- V с $M_v=4,2 \cdot 10^5$, полученную по методу Хоземана [3].

Октаацетат α -целлобиозы и пентаацетат α -D-глюкозы синтезировали путем ацилирования α -целлобиозы и α -D-глюкозы [4]. Эти образцы имели температуру плавления соответственно 222 и 112° , что хорошо согласуется с литературными данными [5]. Глубину реакции ацилирования контролировали по ИК-спектрам (по уменьшению интенсивности валентных колебаний гидроксильных групп в области 3400–3600 cm^{-1}). ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20 в таблетках с КBr.

Ацетаты целлюлозы получали прямым ацетилированием хлопковой целлюлозы согласно методике работы [6]. Предварительно высушенную при 105° целлюлозу ($N=980$) обрабатывали ледяной уксусной кислотой (100% от веса целлюлозы) в течение 2 ч. Затем добавляли ацетильную смесь (модуль 10), состоящую из 300% уксусного ангидрида, 660% диоксана и 40% H_2SO_4 (от веса целлюлозы). Продолжительность ацетилирования 60 (ДАЦ) или 20 мин (НЗАЦ).

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker CXP-200», вращая образцы под углом $54^\circ 44'$ к направлению магнитного поля с частотой 3,5–4 кГц. Рабочая частота составляла 50,3 МГц, длительность $\tau/2$ импульса 5 мкс, число накоплений 1000–2000. Применяли кросс-поляризацию и развязку от протонов. Хим. сдвиги измеряли относительно тетраметилсилина через гексаметилбензол как вторичный стандарт.

Как известно, количество сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C (при полном шумовом подавлении протонов) определяется химически неэквивалентными ядрами углерода в каждом состоянии. В спектре ЯМР ПА α Г (рис. 1, а) присутствуют 13 резонансных линий, характеризующих 16 неэквивалентных углеродных атомов: сигналы в области углеродных атомов

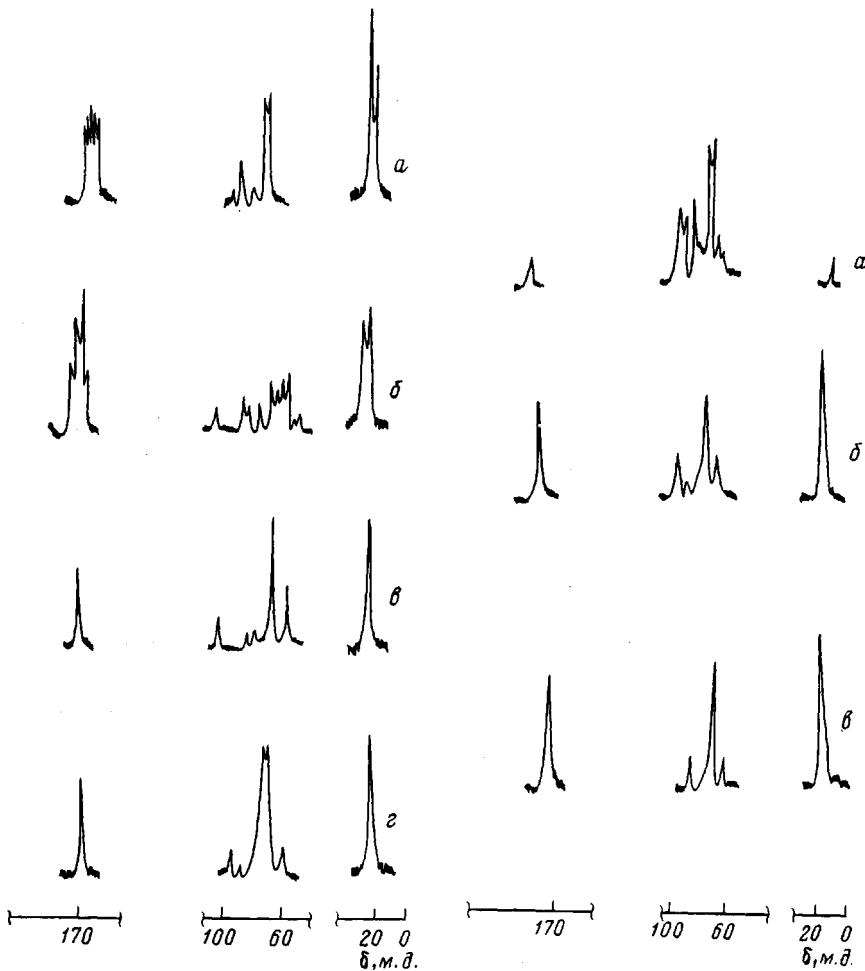


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C в твердой фазе ПА α Г (а), ОА α Ц (б), 2,3-ДАЦ (в) и 2,3-ДАМ (г)

Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C в твердой фазе НЗАЦ (а), ДАЦ (б) и ТАЦ (в)

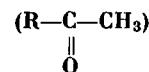
групп CH_3 , имеют дублетный вид, однако по интенсивности они значительно превышают интенсивность резонансов ядер углерода пиранозного цикла за счет включения сигналов от пяти метильных групп. Группа сигналов в области $\delta=72\text{--}70$ м.д., наблюдаемая в виде резонанса уширенных линий, отнесена к атомам C_2 , C_3 , C_5 . Для производных полисахаридов эта область не поддается однозначной интерпретации. Только для олигомеров целлюлозы с использованием различной техники ЯМР (селективного гетероядерного спинового подавления для C_2 и разделения C_2 и C_3 путем дейтерированного изотопного эффекта) удалось провести идентификацию спектральных линий атомов углерода C_2 , C_3 и C_5 [7].

Интерпретация спектра ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе хлопковой целлюлозы в полосе 70–76 м.д. дана в работе [8]. Углеродные атомы C_1 и C_4 занимают магнитно-нейквивалентные положения в молекуле исследуемого ПА α Г. Сигналы от этих атомов определяются в первую очередь их ближайшим окружением. Они чувствительны к неэквивалентности конформационных состояний, обусловленных различиями в поворотной изомерии соседних ангидроглюкозидных звеньев. Отнесение спектральных линий атомов C_1 и C_4 сделано на основании работ [9, 10]. Сигнал в области высоких полей при $\delta=65,7$ м.д. отнесен к атому C_6 в соответствии с работой [11]. В области низких полей ($\delta=169,2\text{--}172,1$ м.д.) наблюдается присутствие четкого квинтета сигналов, характеризующих пять химически неэквивалентных ядер углерода карбонильных групп.

Спектр ЯМР ^{13}C ОА α Ц (рис. 1, б) имеет сложный характер, посколь-

Таблица 1

Положение сигналов ядер углерода ^{13}C в спектрах ЯМР ^{13}C в твердой фазе ацетатов целлюлозы и их модельных аналогов



Соединение	$\text{C}=\text{O}$	Химические сдвиги, м. д.					CH_3	
		углеродных атомов ядер ^{13}C пиранозного кольца *				6		
		1	2—3—5	4				
ПА α Г								
	169,2 169,7 170,6 171,6 172,1	91,3	69,2 69,9 72,1	88,1	65,7		20,0 20,7	
ОА α Ц								
	169,1 170,3 171,1 172,3	88,3 * 100,7	72,3 70,7 68,7 73,4	77,3 ** 87,3	60,2 *** 63,5		21,5 20,6	
2,3-ДАЦ								
	170,9	101,2	74,2	87,1 83,5	61,2		20,8	

Химические сдвиги, м. д.

Соединение	C=O	углеродных атомов ядер ^{13}C пиранозного кольца *					CH ₃
		1	2—3—5	4	6		
2,3-ДАМ	170,6	95,3 95,6	71,2	85,3	63,1	20,7	
НЗАЦ	170,5	104,8 104,9	74,1 73,5	88,3	65,0	20,2	
ДАЦ	169,8	101,0	72,5	88,7	63,5	20,2	
ТАЦ	170,5	100,2	72,7	—	62,2	20,2	

* От углеродного атома C_{1'}; ** C_{4'}; *** C_{6'}.

Таблица 2

Сравнительные данные по общей степени замещения ацетатов полисахаридов

Соединение	Общая степень замещения			
	химический метод	ЯМР ^{13}C * в растворе	ПМР *	ЯМР ^{13}C в твердой фазе
НЗАЦ	0,53	0,52	0,54	0,53
ДАЦ	2,45	2,40	2,40	2,47
ТАЦ	2,90	2,90	2,91	2,93
2,3-ДАЦ	1,70	1,75	1,72	1,71
2,3-ДАМ	1,90	1,89	1,76	1,88

* Ранее опубликованные данные [16].

ку отражает сигналы от двух элементарных α -D-глюкопиранозных звеньев, содержащих 28 неэквивалентных углеродных атомов. В интервале $\delta = -100$ –60 м. д. присутствуют все 10 сигналов ядер углерода от двух пиранозных циклов. В области высоких полей имеет место дублет сигналов с хим. сдвигом $\delta = 21$ –20 м. д. от восьми метильных групп, интенсивность которых также значительно превышает интенсивность других пиков в спектре ЯМР. Что касается области карбонильных групп, здесь наблюдается четкий квартет сигналов от восьми атомов углерода О-ацетильных групп. Конкретное отнесение сигналов здесь затруднено.

Изучение спектров ЯМР ^{13}C 2,3-ДАЦ и 2,3-ДАМ (рис. 1, в, г) представляло интерес для отнесения сигналов атомов углерода при C_2 и C_3 . Однако в спектре вместо ожидаемого дублета резонансных линий имеется синглет, вследствие чего интерпретация области карбонильных групп методами ЯМР ^{13}C в твердой фазе не представляется возможной. Для полисахаридов и их производных изменение интенсивности сигналов от C_1 и C_4 и их уширение связано с наличием порядка в структуре и кристалличностью [12]. При сопоставлении спектров ЯМР ^{13}C в твердой фазе 2,3-ДАЦ и 2,3-ДАМ отмечено, что в последнем пик при C_1 расщепляется и значительно уменьшается интенсивность спектральной линии, отнесенной к C_4 . Это свидетельствует о том, что 2,3-ДАМ обладает более высокой кристалличностью. Последнее подтверждается и рентгенографическими данными [13]. Это обусловлено, по-видимому, конфигурационными особенностями исходной амилозы-V, находящейся преимущественно в форме 3В [14], что способствует более быстрому упорядочению структуры. Смещение пика C_1 в область высоких полей (~ 6 м. д.) связано с различием в типе глюкозидной связи между мономерными фрагментами. В спектрах образцов 2,3-ДАЦ и 2,3-ДАМ в области метильных групп наблюдается единственный суммарный сигнал вместо дублета за счет уширения пика.

На рис. 2, а, б даны спектры ЯМР ^{13}C НЗАЦ, полученных прямым ацетилированием хлопковой целлюлозы и промышленного ТАЦ. Эти спектры могут быть условно подразделены на три области сигналов от углеродных атомов групп $\text{C}=\text{O}$, пиранозного кольца и метильных групп. При полном замещении гидроксильных групп в ацетатах целлюлозы в спектре в принципе должно наблюдаться 12 спектральных линий от соответствующих углеродных атомов. В действительности же в спектре ТАЦ (рис. 2, в) есть лишь пять резонансных линий, в области метильных и карбонильных групп проявляется по одному уширенному синглету. Уменьшение интенсивности сигнала C_4 в ТАЦ связано с повышением кристалличности по мере протекания реакции ацетилирования и упорядочением структуры. Что касается ДАЦ, вместо ожидаемых 15 резонансных линий в спектре имеется шесть уширенных. Сигнал от C_4 неупорядоченной фракции целлюлозы ($\delta = 88,7$ м. д.) еще сохраняется, что указывает на присутствие некоторой доли этой фракции. Для НЗАЦ характерна высокая интенсивность сигнала от C_4 . Это свидетельствует о значительной степени неупорядоченности исходного образца. Уменьшение интенсивности сигнала ядер от атомов C_6 и его сдвиг в область низких полей указывает на пер-

воначальное замещение групп OH у атома C₆. Наблюдаемое четкое расщепление сигнала при C₁ связано, по-видимому, с неэквивалентностью глюкопиранозного цикла вдоль цепи НЗАЦ [15].

Итоговое отнесение хим. сдвигов в спектрах ЯМР ¹³C в твердой фазе всех исследованных ацетатов полисахаридов и их модельных соединений приведено в табл. 1.

С помощью отношения суммарных интенсивностей сигналов ядер углерода карбонильных групп к сигналам ядер углерода пиранозного кольца (или сигналам метильных групп) можно анализировать общую степень замещения ацетатов полисахаридов (табл. 2). При сравнении данных, полученных химическим способом и ЯМР ¹³C в твердой фазе, а также методом ПМР и ЯМР ¹³C в растворе [16], видно, что результаты, полученные различными методами, хорошо коррелируют между собой и подтверждают надежность оценки общей степени замещения ацетатов полисахаридов, определяемых посредством ЯМР ¹³C в твердой фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тээяэр Р. Э., Жбанков Р. Г., Шипина О. Т., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 4. С. 535.
2. Гальбрайх Л. С., Роговин З. А., Халиль Ибрагим И. М., Васильев В. Б., Жбанков Р. Г., Жигалова Н. И., Илиева И. И., Кулаков В. А., Меерсон А. И. // Cellulose Chem. Technol. 1973. V. 7. № 5. Р. 535.
3. Hoseman N. S. // Makromolek. Chem. 1957. B. 25. № 1. Р. 147.
4. Кочетков Н. К. Методы химии углеводов. М., 1967. С. 115.
5. Whisler R. L., Wolfrom M. L. // Methods in Carbohydr. Chem. V. 2. N. Y. 1962. Р. 211.
6. Кайбушева Р. Х., Беренштейн Е. И., Кадырова С. А., Айходжаев Б. И. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 35.
7. Gast J. C., Atalla H., McElveen R. D. // Carbohydr. Res. 1980. V. 84. Р. 137.
8. Teeäär R., Lippmaa E. // Polymer Bull. 1984. V. 12. № 4. Р. 315.
9. Dudley R. L., Fyfe C. A., Stephenson P. J., Deslandes Y., Hamer G. K., Marchessault R. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 8. Р. 2469.
10. Atalla R. H., Gast J. C., Sindorf D. W., Bartuska V. J., Maciel G. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 9. Р. 3249.
11. Fyfe C. A., Dudley R. L., Stephenson P. J., Deslandes Y., Hamer G. K., Marchessault R. H. // J. Macromolec. Sci. C. 1983. V. 23. № 2. Р. 187.
12. Жбанков Р. Г., Иоелович М. Я., Трейманис А. П., Липпмаа Э. Т., Тээяэр Р. Э., Кацуцкий Н. Ф., Гриншпан Д. Д., Лущик Л. Г. // Химия древесины. 1986. № 4. С. 3.
13. Сулейманова Р. Т. Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТИ, 1985. 159 с.
14. Назарина Л. А., Гальбрайх Л. С., Роговин З. А., Жбанков Р. Г., Кулаков В. А., Фирсов С. // Cellulose Chem. Technol. 1975. V. 9. № 5. Р. 529.
15. Doyle S., Pethrick R. A., Harris R. K., Lane J. M., Packer K. J., Heatley F. // Polymer. 1986. V. 27. № 1. Р. 19.
16. Усманов Т. И., Сулейманова Р. Т., Каримова У. Г., Ташпулатов Ю. Т. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1490.

Научно-исследовательский институт химии
и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
25.03.88

Институт физики АН БССР

U. G. Karimova, T. I. Usmanov, R. T. Suleimanova, R. G. Zhabankov,
R. E. Teeyaeer, Yu. T. Tashpulatov

STUDY OF CELLULOSE ACETATES AND THEIR MODEL COMPOUNDS BY ¹³C NMR SPECTROSCOPY IN SOLID PHASE

Summary

Cellulose acetates in the wide range of degrees of substitution and their model compounds have been studied by ¹³C NMR in solid phase using cross-polarization and rotation of a sample under «magic» angle. The signals in spectra of compounds under study were attributed. The possibility of evaluation of structural changes in the process of acetylation of polysaccharides and of general degree of substitution was shown.