

УДК 541.64:543.422.25:547.458

© 1990 г. Т. И. Усманов, У. Г. Каримова

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
В АЦЕТАТАХ ПОЛИСАХАРИДОВ МЕТОДОМ
ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

Методом ПМР и ЯМР ^{13}C -спектроскопии проведено сравнительное исследование распределения заместителей в D-глюкопиранозидном звене в реакции ацетилирования амилозы, декстрана и микрокристаллической целлюлозы, различающихся между собой по отдельным деталям структуры. Оценена реакционная способность групп OH амилозы, целлюлозы и декстрапа в реакциях ацилирования, изменяющаяся в ряду $\text{C}_6 > \text{C}_2 > \text{C}_3$ для амилозы, целлюлозы и $\text{C}_2 > \text{C}_3 > \text{C}_4$ для декстрапа.

Ранее [1–5] была показана эффективность использования ЯМР-спектроскопии для изучения распределения заместителей в частично замещенных эфирах целлюлозы.

Несмотря на определенные успехи в изучении химических превращений в цепях полисахаридов, установлению закономерностей протекания реакций мешает отсутствие точного и надежного метода анализа расположения функциональных групп в элементарном звене макромолекул полисахаридов.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование реакционной способности гидроксильных групп амилозы, целлюлозы и декстрапа – полисахаридов, отличающихся по отдельным деталям структур – (моносахаридному составу, конфигурации и направлению глюкозидных связей) в реакции ацетилирования, а также изучение распределения ацетатных групп в элементарном звене продуктов их модификации с применением ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C .

Синтез ацетатов амилозы осуществляли путем ацетилирования амилозы V-типа структуры, полученной по методу Хоземана [6] с $M_w = 1,3 \cdot 10^5$ и активированной в уксусной кислоте, при 60° смесью уксусного ангидрида (60%) и бензола (40%) с использованием в качестве катализатора HClO_4 (1% от веса полимера); модуль ваннны, согласно методике [7], был равен 30. Синтезированные ацетаты амилозы в широком диапазоне степеней замещения анализировали на содержание связанный уксусной кислоты на микрометоде Берли [8]. Ацетилирование декстрапа ($M_w = 2,8 \cdot 10^4$) проводили по аналогичной методике. Микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) с $M_w = 3,1 \cdot 10^4$, полученную гидролизом хлопковой целлюлозы с HCl , сначала обрабатывали ледяной уксусной кислотой, а затем ацетилировали в смеси, содержащей уксусный ангидрид Ac_2O , диоксан и H_2SO_4 в количестве 300, 660 и 40% от массы целлюлозы, температура 38 – 40° [9]. Синтез модельного соединения 2,3-ди-O-ацетата амилозы (2,3-ДАМ) осуществляли ацетилированием 6-O-тритиламилозы [10] насыщенным раствором ацетата натрия в смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты (9 : 1) при 135° с последующим дегидратированием 6-O-тритил-2,3-ди-O-ацетата амилозы действием HBr в ледяной уксусной кислоте и сухом CHCl_3 . Степень замещения 2,3-ДАМ по ацетатным группам в составляла 1,80. Октаацетат D-мальтозы синтезировали по методике [11] путем ацетилирования D-мальтозы; т. пл. составляла 228° , что хорошо согласуется с литературными данными [12].

Все частично замещенные ацетаты полисахаридов (ЧЗАП) для проведения ПМР-спектроскопических исследований предварительно дейтерировали хлористым ацетилом-d₃ при 45° (степень дейтерирования 98%, т. кип. 51° , $n_D^{20} = 1,3895$). Глубину реакции контролировали ИК-спектроскопически по уменьшению интенсивности валентных колебаний групп OH в области 3400–3600 cm^{-1} . Полное замещение группы OH наблюдалось за 72 ч.

ПМР и ЯМР ^{13}C -спектры ЧЗАП регистрировали на приборе XL-100-15 «Varian» на частоте 100 МГц (^1H) и 25,2 МГц (^{13}C). Условия записи спектров приведены в работе [13]. Для получения количественной информации о распределении заместителей в дейтерированных ЧЗАП из спектров ПМР было проведено измерение интегральных интенсивностей резонансных сигналов протонов ацетатных групп. При этом принималось допущение, что каждый пик имеет правильную лоренцеву форму линий. Оценку распределения заместителей из спектров ЯМР ^{13}C проводили двумя независимыми методами – по положению сигналов углеродных ядер C=O-групп и соответствующих сигналов кольцевых углеродных атомов.

ПМР-спектры ацетатов полисахаридов. Спектры ЧЗАП имеют довольно сложный мультиплетный характер, обусловленный наличием восьми различных типов элементарных звеньев, которые отличаются между собой неэквивалентностью двенадцати магнитно различающихся ацетатных групп. Можно было бы ожидать появления в спектрах двенадцати сигналов, однако в действительности из-за сильного наложения резонансных линий проявления этих сигналов не наблюдается, а попытка извлечения информации из уширенного сигнала в области протонов групп OH приводит к неоднозначному ответу вследствие наличия быстрого обмена протонов в полисахаридах. В связи с этим регистрация сигналов, принадлежащих отдельным гидроксильным группам, в изученных образцах практически невозможна [14].

На рис. 1, *a*, *b*, *c* представлены спектры ПМР недейтерированных ЧЗАП в области ацетатных групп. Как видно, при $\delta=1,8-2,1$ м. д. наблюдается сложная комбинация резонансных пиков, отнесение которых практически невозможно. Для преодоления этих трудностей было предложено проводить реакцию этерификации производных углеводов и полисахаридов хлористым ацетилом- d_3 или же дейтерированным уксусным ангидридом [14–16], причем введенные группы CD_3CO , создавая такое же электронное окружение, как и обычные ацетатные, не дают дополнительных сигналов в спектре ПМР, что приводит к резкому уменьшению числа мономерных фрагментов в цепи и значительному улучшению разрешимости спектров в области ацетатных групп.

Приведенные на рис. 1, *г*, *д*, *е*, спектры ПМР дейтерированных образцов ЧЗАП имеют в рассматриваемой области четких три сигнала отнесение которых к метильным протонам ацетатных групп, расположенных у атомов C_2 , C_3 и C_6 в ацетате амилозы (рис. 1, *д*), сделано на основании модельного соединения 2,3-ДАМ, в котором ацетатные группы расположены в строго фиксированном положении у атомов C_2 и C_3 , также подвергшегося дейтерированию и содержащего соответственно четырех сигналов метильных протонов, отнесенных к четырем типам неэквивалентных ацетатных групп (рис. 2). Сигналы протонов ацетатных групп с хим. сдвигом $\delta=1,95$ и $1,85$ м. д. отнесены на основании данных работы [10] к C_2 и C_3 соответственно.

Интересно отметить, что ацетатная группа у C_2 поглощает при более низком значении величины магнитного поля, чем у C_3 , что можно объяснить индукционным эффектом, который заключается в смещении электронного облака от атома кислорода, связанного с C_2 . Сигналы же с хим. сдвигом $\delta=2,0$ и $2,1$ м. д. можно отнести к элементарным звеньям, несущим две ацетатные группы. Проведенная идентификация резонансных пиков в 2,3-ДАМ позволила путем интегрирования интенсивностей соответствующих сигналов рассчитать количество типов элементарных звеньев, которое составило $N_{2,3}=82\%$; $N_2=11\%$; $N_3=5\%$ и $N_0=2\%$, где $N_{2,3}$ – звенья с двумя ацетатными группами у C_2 и C_3 ; N_2 и N_3 – monoзамещенные звенья с ацетатной группой у C_2 и C_3 – соответственно и N_0 – непроацетилированные звенья. Из полученных данных видно, что OH-группа у атома C_2 обладает большей реакционной способностью, чем гидроксильная группа у C_3 . Согласно атомной модели Куртланда для молекулы амилозы, атомные расстояния между гидроксильной группой у C_3 и гетероциклическим кислородным атомом соседнего D-глюкопиранозного звена благоприятны для создания сильных внутрицепевых связей, что также приводит к уменьшению реакционной способности групп OH при C_3 [17].

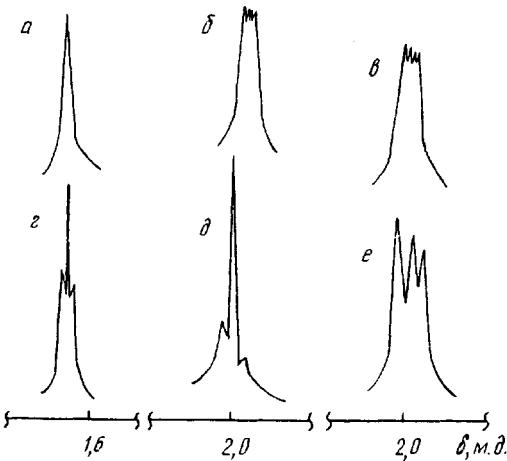


Рис. 1

Рис. 1. ПМР-спектры недейтерированных со степенями замещения $\beta = -1,31$ (а); 0,64 (б); 1,20 (в) и полностью дейтерированных (д, е) ацетатов декстрана, амилозы и МКЦ в области ацетатных групп в DMSO-d_6

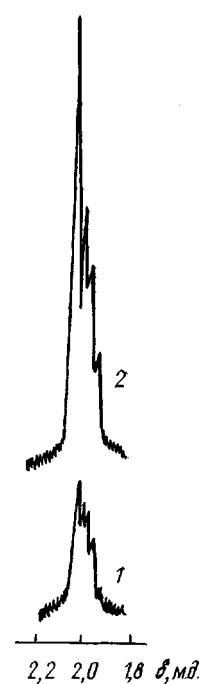


Рис. 2

Рис. 2. ПМР-спектр дейтерированного 2,3-ДАМ с $\beta = 1,80$ в области ацетатных групп. Интенсивность сигналов 2 вчетверо выше, чем 1

Интерпретация резонансных сигналов как сигналов метильных протонов ацетатных групп, отнесенных к атомам C_2 , C_3 и C_4 дейтерированного ацетата декстрана (АД) (рис. 1, г), сделана на основании сравнительного анализа спектров ПМР широкого набора региоселективно ацетилированных производных метил- α -D-глюкопиранозидов [15, 18]. Сигнал в области высоких полей с $\delta = 1,69$ м. д. характерен для протонов, связанных с ацетатной группой при третьем углеродном атоме, а пики при $\delta = 1,72$ и $1,79$ м. д. отнесены к протонам ацетатных групп у C_2 и C_4 соответственно. Анализ и интерпретация спектров ацетатов целлюлозы из МКЦ (АМКЦ) проведена на основании ранее опубликованных нами работ [1, 3, 4].

Данные о распределении заместителей в ЧЗАП в широком диапазоне степеней замещения, полученные из ПМР-спектров, приведены в табл. 1. Видно, что реакционная способность групп ОН при ацетилировании в амилозе и МКЦ одного порядка и уменьшается в ряду $C_6 > C_2 > C_3$. В начальной стадии реакции, когда конверсия $\sim 20\%$, это соотношение для амилозы составляет $K_6 : K_2 : K_3 = 5 : 2 : 1$, тогда как для ацетатов из МКЦ $K_6 : K_2 : K_3 = 2,8 : 1,8 : 1$.

Повышенная реакционная способность ОН-групп у атома C_6 в амилозе по сравнению с аналогичной в целлюлозе, может быть объяснена, по-видимому, тем, что эта группа не участвует в образовании внутримолекулярных водородных связей. Кроме этого, данный эффект может быть обусловлен наличием в макромолекуле амилозы элементарных звеньев к конформации $3B$, в которой гидроксильная группа у C_2 и C_3 занимает аксиальное положение, вследствие чего изменяется соотношение между первичными и вторичными группами ОН в направлении увеличения количества проацетилированных первичных групп ОН [5, 19].

В процессе ацетилирования декстрана реакционная способность групп ОН составляет $K_2 : K_3 : K_4 = 4 : 2 : 1$, т. е. введенная ацетатная группа в

Таблица 1

Данные о степенях замещения и распределении ацетатных групп в ЧЗАП, полученные с помощью ЯМР-спектров

Образец	Степень замещения		Количество замещенных ацетатных групп на одно элементарное звено			
	хим. метод	ПМР- спектр	C ₂	C ₃	C ₄	C ₆
Ацетаты амилозы	0,63	0,64	0,16	0,08	—	0,40
	1,95	1,98	0,66	0,32	—	1,00
	2,87	2,90	0,96	0,94	—	1,00
Ацетаты декстрана	0,53	0,60	0,35	0,17	0,08	—
	1,30	1,31	0,76	0,31	0,24	—
	1,67	1,68	0,76	0,68	0,24	—
	2,71	2,70	1,00	0,94	0,76	—
	2,93	2,95	1,00	0,98	0,97	—
Ацетаты из МКЦ	0,50	0,53	0,40	0,18	—	0,25
	1,15	1,20	0,40	0,31	—	0,47
	2,09	2,02	0,64	0,56	—	0,82

третье положение препятствует ацетилированию OH-группы у атома C₆, оказывая экранирующий эффект, чему благоприятствует также конформационное состояние декстрана (C1), при котором все группы OH расположены экваториально [20]. Этим же можно объяснить трудность образования полностью замещенного ацетата декстрана. Повышенная же реакционная способность OH-групп у атома C₂ связана с *цис*-характером аниомерного кислорода и гидроксильной группой при C₂, что приводит к ориентационному состоянию, способствующему образованию водородных связей, повышая основность этой гидроксильной группы [21].

Таким образом, различие в расположении гидроксильных групп амилозы, декстрана и целлюлозы, а также их конфигурационное и конформационное состояние существенно влияет на содержание и распределение заместителей в ЧЗАП, а характер этого распределения на реологические свойства растворов производных полисахаридов, а следовательно, и на эксплуатационные характеристики материалов на их основе [14, 22].

Спектры ЯМР ¹³C ацетатов полисахаридов. ЯМР ¹³C-спектроскопия в последнее время показала себя весьма информативным методом в исследовании различных аспектов химического строения цепи макромолекул полисахаридов и продуктов их полимераналогичных превращений [23–34].

Предварительно нами был изучен ЯМР ¹³C-спектр низкомолекулярного аналога ацетата амилозы — октаацетата D-мальтозы (ОАДМ) с тем, чтобы иметь в дальнейшем возможность интерпретировать спектры ЯМР ¹³C ацетатов и получить количественные данные о распределении заместителей. На рис. 3 представлен ЯМР ¹³C-спектр ОАДМ, имеющий довольно сложный характер, так как в нем отражаются сигналы от двух элементарных звеньев. Как известно, полностью замещенный ОАДМ содержит 28 химически неэквивалентных атомов углерода, однако в спектре этого соединения в области δ=170,0 м.д., где ожидаются сигналы от восьми ядер ¹³C карбонильных групп, присутствующих в двух ангидроглюкозных звеньях, наблюдается лишь шесть пиков. Область метильных групп представлена двумя вместо ожидаемых восьми сигналов ядер ¹³C, однако их интенсивность в несколько раз превышает интенсивность остальных пиков в спектре. Наблюдается также появление дополнительных сигналов от атомов C₁ и C₆, связанных с замещенными группами OH соседнего ангидроглюкозного звена. Таким образом, 22 резонансных сигнала, присутствующих в спектре ОАДМ, характеризуют 28 химически неэквивалентных ядер углерода, отнесение которых приведено в табл. 2.

Таблица 2

**Положение сигналов ядер углерода ^{13}C (м.д.) в частично замещенных
ацетатах полисахаридов и их модельных соединениях**

Соединение	$\text{C}=\text{O}$	Значения δ , м. д.												CH_3	
		углеродные атомы ядер ^{13}C пиранозного кольца													
		C_1	C_1'	C_2	C_2'	C_3	C_3'	C_4	C_4'	C_5	C_5'	C_6	C_6'		
Октаацетат мальтозы	169,8 169,6 169,3 169,2 169,0 168,8	97,0 96,2 **	91,8 91,5 **	74,1	70,9	75,0	71,4	69,7	78,1	73,8	73,2	62,2	63,5	20,6 20,5	
Триацетат амилозы	169,2 *** 169,5 169,7	100,8		72,7		70,2		79,7		71,5		65,3		20,9 21,0	
2,3-Диацетат амилозы	169,4 169,8	100,3 96,5 *		72,6		70,3		79,7 74,6 *		71,3		63,3		21,5 20,9	
Ацетат амилозы	169,0 *** 169,2 169,9	100,8 96,1 *		72,7		70,1		79,8 74,7 *		71,3		63,7 65,7 *		21,5	
Ацетат декстрана	173,7 *** 173,5 173,9	97,6 96,4 *		73,2		71,6		69,7		68,1		66,4		20,5	
Ацетат из МКЦ	169,9 *** 170,3 171,3	100,5 100,3 *		72,9		76,2		76,4		72,6		62,4 62,6 *		20,6	

* Сигналы ядер ^{13}C , связанных с замещенными OH-группами.

** Сигналы концевых остатков.

*** Сигналы ядер углеродов $\text{C}=\text{O}$, расположенных у атомов C_3 , C_2 и C_6 (C_4 для декстрана).

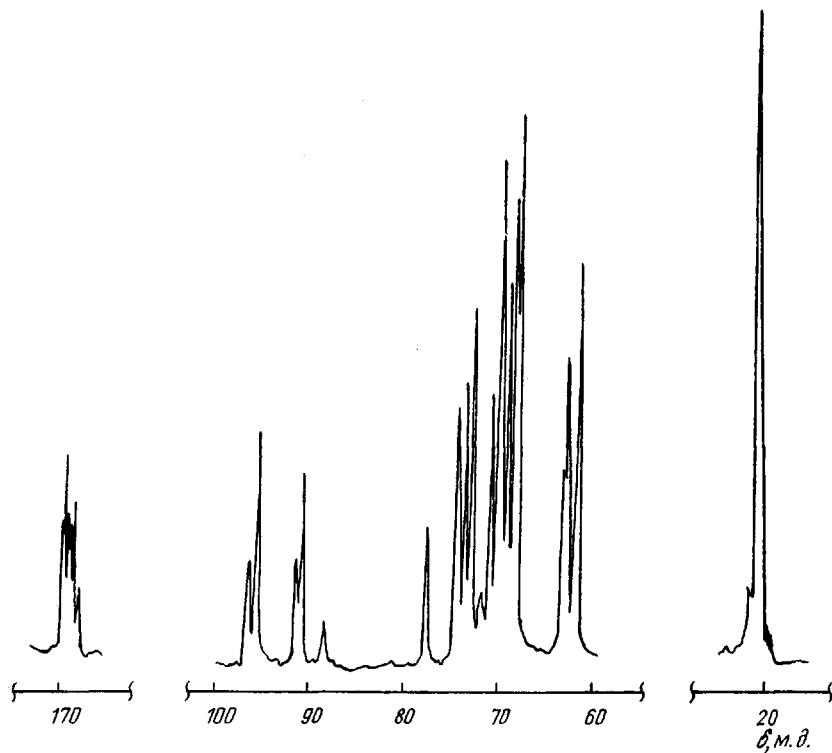


Рис. 3. ЯМР ^{13}C -спектр октаацетата D-мальтозы в D_2O

При сравнительном исследовании ацетата амилозы, АД и АМКЦ (рис. 4) методом ЯМР ^{13}C качественный анализ спектров показывает, что они в основном схожи и состоят из трех характерных областей, V_{iz} : ядер ^{13}C карбонильных групп при $\delta=175-168$ м. д., пиранозного кольца, при $\delta=105-60$ м. д. и области метильных групп при $\delta=21-19$ м. д. В спектре ацетата амилозы все сигналы ядер ^{13}C сдвинуты в области высоких полей на величину 0,5 м. д. по сравнению с АМКЦ; кроме этого в области сигналов пиранозного кольца они имеют большую четкость и проявляются в виде отдельных сигналов ядер углерода, присущих атомам C_2 , C_3 , C_4 и C_5 . Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C ацетатов ами-

Таблица 3

Количественный анализ степени замещения и распределения ацетатных групп в ЧЗАП по данным спектров ЯМР ^{13}C в растворе

Образцы	Степень замещения		Количество замещенных ацетатных групп на одно элементарное звено			
	хим. метод	ЯМР ^{13}C	C_6	C_3	C_2	C_4
Ацетаты амилозы	0,63	0,65	0,41	0,09	0,15	—
	1,95	1,98	0,98	0,33	0,67	—
	2,87	2,97	1,00	0,98	0,99	—
Ацетаты декстррана	0,53	0,59	—	0,15	0,32	0,42
	1,30	1,26	—	0,35	0,71	0,20
	1,67	1,64	—	0,67	0,73	0,24
	2,71	2,68	—	0,91	1,00	0,77
	2,93	2,97	—	0,99	1,00	0,98
Ацетаты из МКЦ	0,50	0,56	0,28	0,10	0,18	—
	1,15	1,10	0,44	0,30	0,36	—
	2,09	2,01	0,81	0,56	0,64	—

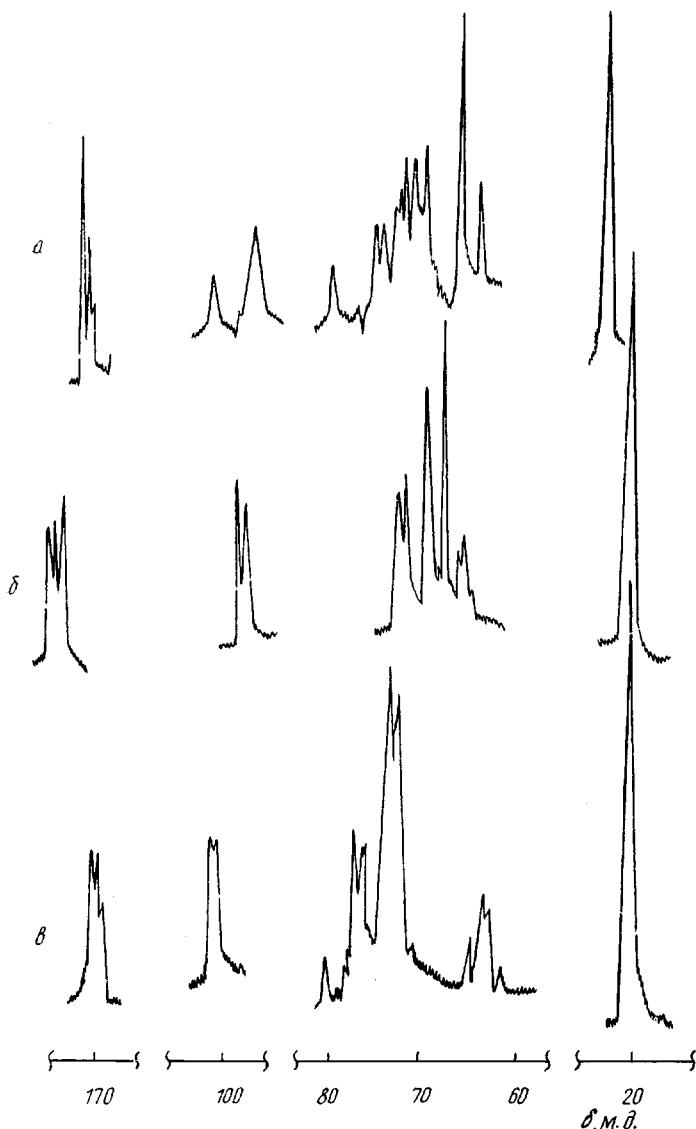


Рис. 4. ЯМР ^{13}C -спектры ацетатов амилозы (а), декстрана (б) и МКЦ (в)
в DMSO-d_6

лозы сделано на основании спектра ЯМР ^{13}C 2,3-ДАМ (рис. 5) и данных ПМР-спектроскопии. В спектре ЯМР ^{13}C 2,3-ДАМ в области карбонильных групп наблюдаются дублеты сигналов при $\delta=169,8$ и $169,4$ м. д., отнесенные на основании количественных данных, полученных из ПМР-спектров 2,3-ДАМ к атомам C_2 и C_3 соответственно. В области же метильных групп наблюдаются два сигнала, характеризующие две метильные группы в положении 2 и 3 ($\delta=21,5$; $20,9$ м. д.). В области ядер ^{13}C проявляются все шесть сигналов кольца, однако интересно отметить, что при $\delta=63,5$ м. д. наблюдается сигнал, присущий незамещенным первичным гидроксильным группам в 2,3-ДАМ [13], что еще раз подтверждает данные химического метода тритилирования об отсутствии ацетатных групп у атома C_6 .

Для всех ЧЗАП в области карбонильных групп наблюдается три четких сигнала. Для получения количественной информации из области карбонильных групп была использована комбинация отношения площадей пиков ядер групп $\text{C}=\text{O}$ и пиранозного кольца в спектрах ЯМР ^{13}C , что позволило описать распределение ацетатных групп в элементарном звене ЧЗАП. Как видно из табл. 3, распределение ацетатных групп в

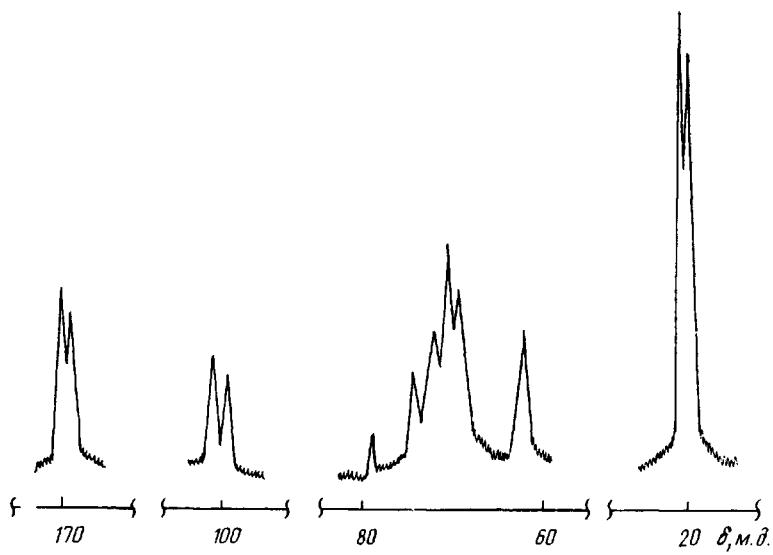


Рис. 5. ЯМР ^{13}C -спектр модельного соединения 2,3-ДАМ

D-глюкопиранозном звене ЧЗАП с удовлетворительной точностью коррелирует с данными, полученными методом ПМР-спектроскопии.

Учитывая повышенное разрешение сигналов ядер ^{13}C ацетата амилозы в области пиранозного кольца, возможен иной подход для количественного описания распределения ацетатных групп по сигналам кольцевых углеродных атомов. Представленные на рис. 6 спектры ЯМР ^{13}C образцов ацетата амилозы в указанной области имеют сложную структуру, отнесение резонансных пиков в которой сделано на основании хим. сдвигов соответствующих ядер углерода в целлоолигосахаридах [35], целлюлозе [36] и триацетате целлюлозы [37].

Причиной хим. сдвига α -углерода в ацетате амилозы является ацетилирование первичной группы OH, что согласуется с тем фактом, что этерификация гидроксильных групп в целлоолигосахаридах приводит к смещению хим. сдвига в область низких полей резонанса углерода этерифицированной группы по сравнению с соответствующим сигналом незамещенной группы OH [35]. Очевидно, что интенсивности соответствующего сигнала C_6 ($\delta=63,7$ м.д.) уменьшаются по мере увеличения β: в триацетате амилозы положению сигнала C_6^* ($\delta=65,3$ м.д.) соответствует полностью замещенная группа, т. е. пики C_6^* и C_6 могут быть от-

Таблица 4

Сравнительные данные о распределении ацетатных групп, полученные методами ПМР и ЯМР ^{13}C в ацетатах амилозы из области ядер ^{13}C групп $\text{C}=\text{O}$ и пиранозного кольца (ПК)

хим. метод	Общая степень замещения		Метод определения	Количество замещенных ацетатных групп на одно элементарное звено		
	ЯМР ^{13}C	ПМР		C_6	C_3	C_1
0,63	0,65	0,64	^{13}C ($\text{C}=\text{O}$)	0,41	0,09	0,15
			^{13}C (ПК)	0,37	0,12	0,11
			ПМР	0,40	0,08	0,16
1,95	1,98	1,98	^{13}C ($\text{C}=\text{O}$)	0,98	0,33	0,67
			^{13}C (ПК)	0,93	0,37	0,62
			ПМР	1,00	0,32	0,66
2,87	2,97	2,90	^{13}C ($\text{C}=\text{O}$)	1,00	0,98	0,99
			^{13}C (ПК)	0,93	0,94	0,96
			ПМР	1,00	0,94	0,96

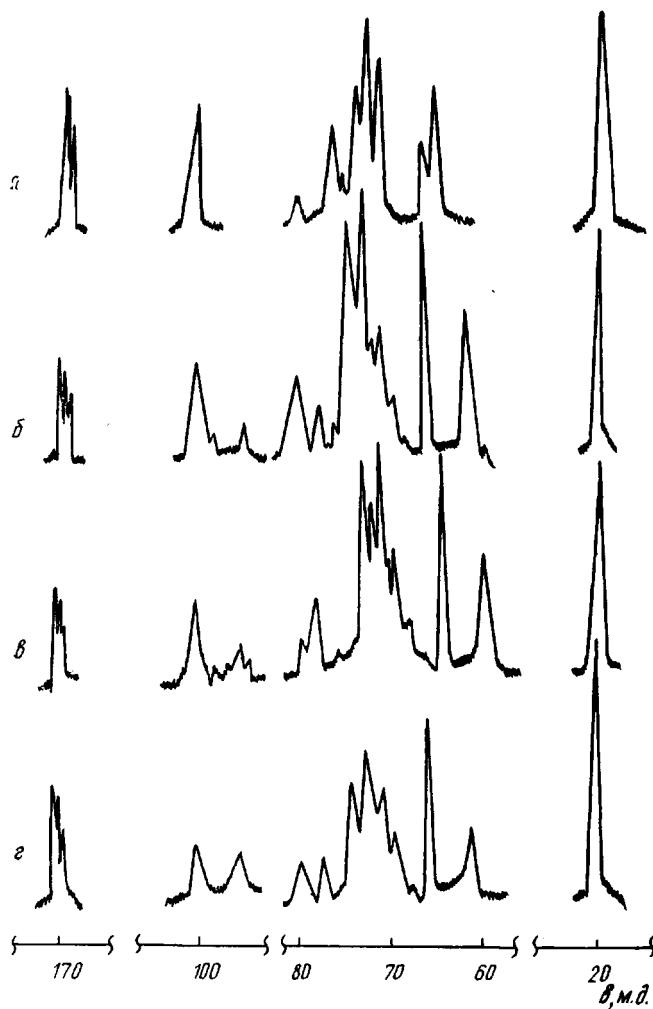


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{13}C частично замещенных ацетатов амилозы со степенями замещения $\beta=0,63$ (а); 1,95 (б); 2,04 (в) и 2,87 (г) в пиридине- d_5

несены к атомам C_6 замещенных и незамещенных глюкозных остатков. В то же время ацетилирование гидроксильных групп, расположенных у атомов C_2 и C_3 элементарного звена амилозы, вызывает смещение хим. сдвига резонансов ядер атомов C_1 и C_4 в область высоких полей, а отношение уменьшения и возрастания площадей пиков C_1 ($\delta=100,8$ м. д.), C_4 ($\delta=79,8$ м. д.), C_1^* ($\delta=96,1$ м. д.) и C_4^* ($\delta=74,7$ м. д.) аналогично тому, что наблюдается для C_6^* и C_6 . В связи с этим соответствующие отношения интенсивностей пиков C_1^*/C_1 , C_4^*/C_4 , C_6^*/C_6 могут быть взяты в качестве степеней замещения при трех положениях гидроксильных групп у атомов C_2 , C_3 и C_6 ангидроглюкозного звена.

Сравнение полученных данных по пиранозному кольцу с результатами определения степеней замещения по положениям C_2 , C_3 и C_6 из области ядер $C=O$ -групп методом ЯМР ^{13}C и ПМР по трем сигналам метильных протонов ацетатных групп, приведены в табл. 4. Видно, что наблюдается вполне удовлетворительное согласие результатов трех методов. Что касается АД и АМКЦ, то извлечение количественной информации из ядер ^{13}C пиранозного кольца, к сожалению, затруднено из-за близкого расположения и перекрывания резонансных линий в спектрах, отвечающих атомам C_2 , C_3 , C_4 и C_6 за исключением сигналов C_1 и C_6 , которые дают дублет с хим. сдвигами 97,6; 96,4; 62,6; 62,4 м. д. для замещенных и незамещенных групп ОН.

Таким образом, совокупность полученных результатов методом ЯМР-спектроскопии позволила получить количественную информацию о распределении ацетатных групп в D-глюкопиранозном звене макромолекул частично замещенных ацетатов амилозы, декстрана и целлюлозы, оценить реакционную способность их групп OH в реакции ацетилирования и разработать методологический подход к анализу спектров ЯМР производных полисахаридов в широком диапазоне степеней замещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усманов Т. И., Сулейманова Р. Т., Каримова У. Г., Ташиулатов Ю. Т. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1490.
2. Sey T., Ishitani K., Suzuki R., Ikematsu K. // Polymer J. 1985. V. 17. № 9. P. 1065.
3. Усманов Т. И., Сулейманова Р. Т., Беренштейн Е. И., Каримова У. Г., Айходжаев Б. И., Рахманбердыев Г., Ташиулатов Ю. Т. // Химия древесины. Сообщение I. ПМР-спектроскопия. 1987. № 4. С. 31.
4. Усманов Т. И., Сулейманова Р. Т., Каримова У. Г., Ташиулатов Ю. Т. // Химия древесины. Сообщение II. Спектроскопия ЯМР. 1987. № 5. С. 81.
5. Каримова У. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1988. 182 с.
6. Von Husemann E., Bartl H. // Macromolek. Chem. 1957. B. 25. S. 147.
7. Киселев В. П., Вирник А. Д., Роговин З. А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 5. С. 372.
8. Von Berl E., Rueff G., Wahling W. // Chemiker Ztg. 1931. B. 55. № 90. S. 861.
9. Кайбушева Р. Х., Беренштейн Е. И., Кадырова С. А., Айходжаев Б. И. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 35.
10. Усманов Х. У., Усманов Т. И., Сулейманова Р. Т. // Химия древесины. 1982. № 3. С. 7.
11. Методы химии углеводов/Пер. с англ. под ред. Кочеткова Н. К. М., 1967. С. 115.
12. Whistler R. L., Wolfrom M. L. Methods in Chemistry of Carbohydrate, V. 2. 1962. P. 211.
13. Усманов Т. И., Каримова У. Г., Сулейманова Р. Т., Ташиулатов Ю. Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1111.
14. Сулейманова Р. Т. Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1985. 159 с.
15. Horton D., Lauterback J. H. // J. Organ. Chem. 1969. V. 34. № 1. P. 86.
16. Goodlett V. W., Dougherty J. T., Patton H. W. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 1. P. 155.
17. Szejtli J. // Stake. 1971. B. 23. № 9. S. 295.
18. Gagnaire D., Vignon M. // Makromolek. Chem. 1977. B. 178. № 8. S. 2321.
19. Гальбрайх Л. С., Роговин З. А., Халиль И. И., Васильева Б. В., Жбанков Р. Г., Жигалова Н. И., Илиева Н. И., Кулаков В. А., Meerzon C. И. // Cellulose Chem. Technol. 1973. V. 7. P. 535.
20. Киселев В. П., Комар В. П., Скорняк И. В., Фирсов С. П., Вирник А. Д., Жбанков Р. Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1867.
21. Arranz F., Sanchez-Chaves M. // Polymer. 1988. V. 29. № 3. P. 507.
22. Усманов Т. И., Сулейманова Р. Т., Каримова У. Г. // Abstrs Intern. Symp. Macromol. Chem. Tashkent. 1978. V. 6. P. 118.
23. Gagnaire D., Mancier D., Vincendon M. // Organ. Magnetic Resonance. 1978. V. 11. № 7. P. 344.
24. Pfeffer P. E., Valentine K. M., Parrish F. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 5. P. 1265.
25. Gast J. C., Attalla R. H., Mc Kelvey R. D. // Carbohydr. Res. 1980. V. 84. № 1. P. 137.
26. Philipp B., Kunze J., Nehls J. // Das Papier. 1982. № 12. S. 571.
27. Gagnaire D., Mancier D., Vincendon M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 13.
28. Heyraud A., Rinaudo M., Vignon M. // Biopolymers. 1979. V. 18. P. 167.
29. Capon B., Rycroft D. A., Thomson J. W. // Carbohydr. Res. 1979. V. 70. № 1. P. 145.
30. Lee E. E., Wood J. O. // Carbohydr. Res. 1981. V. 89. № 2. P. 239.
31. Doyle S., Pethrick R. A., Harris R. K., Jane J. M., Packer K. J., Heally F. // Polymer. 1986. V. 27. № 1. P. 19.
32. Demember J. C., Taylor L. D., Trummer S., Rubin L. E., Chiklis C. K. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. P. 261.
33. Parfondry A., Perlin A. S. // Carbohydr. Res. 1977. V. 57. № 3. P. 39.
34. Панов В. П., Спичак В. Д., Дубина В. П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 28. № 2. С. 412.
35. Clark D. T., Fowler A. H. K., Stephenson P. J. // Makromolek. Chem. Phys. 1983. B. 23. № 2. S. 217.
36. Inove J., Chugo R. // Carbohydr. Res. 1978. V. 60. № 2. P. 367.
37. Gagnaire D. Y., Taravel F. K., Vignon M. R. // Carbohydr. Res. 1976. V. 51. № 2. P. 157.

T. I. Usmanov, U. G. Karimova

NMR-SPECTROSCOPIC STUDY OF SUBSTITUENTS DISTRIBUTION
IN POLYSACCHARIDES ACETATES

S u m m a r y

The substituents distribution in the *D*-glucopyranose unit has been comparatively studied by PMR and ^{13}C NMR-spectroscopy methods for the reaction of acetylation of amilose, dextrane and microcrystalline cellulose having some different details of the structure. The reactivity of OH groups of amilose, cellulose and dextrane in acylation reactions was evaluated changing in the $\text{C}_6 > \text{C}_2 > \text{C}_3$ range for amilose and cellulose and in the $\text{C}_2 > \text{C}_3 > \text{C}_4$ range for dextrane.