

УДК 661.728.892:537.635

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ (DS) И МОЛЕКУЛЯРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (MS) ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЯМР ^{13}C СПЕКТРОСКОПИИ*

© С.Г. Кострюков **, С.В. Арасланкин, П.С. Петров

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, ул. Большевикская, 68, Саранск, Республика Мордовия, 430005 (Россия), e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

В данной работе рассматривается применение твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии для определения параметров замещения некоторых коммерческих эфиров целлюлозы. В качестве основных параметров замещения рассматривались степень замещения (DS) и молекулярное замещение (MS). Объектами исследования являлись коммерческие продукты на основе гидроксиэтилцеллюлозы (HEC), гидроксипропилметилцеллюлозы (HPMC) и гидроксиэтилметилцеллюлозы (HEMC). Определялась степень замещения (DS) и молекулярное замещение (MS), а также устанавливалось распределение заместителей по положениям C-2, C-3 и C-6 глюкопиранозного звена. Вычисления основывались на анализе значений относительных интенсивностей определенных областей в твердотельных спектрах эфиров целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы. В рамках предложенного метода установлено, что степень замещения и молекулярное замещение в исследованных образцах эфиров целлюлозы равна: $MS_{HEC} = 1,41$ и $DS_{HEC} = 1,08$; $MS_{HPMC} = 0,69$ и $DS_{HPMC} = 1,78$; $MS_{HEMC} = 0,74$ и $DS_{HEMC} = 2,19$. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в литературе. Предложенный метод отличается простотой реализации эксперимента и информативностью полученных результатов.

Ключевые слова: гидроксиэтилцеллюлоза, гидроксиэтилметилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза, микрокристаллическая целлюлоза, твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия, степень замещения, молекулярное замещение, спектральная область, интегральная интенсивность.

Введение

Наиболее востребованными химическими добавками, получаемыми из растительного сырья и применяемыми в различных отраслях промышленности, являются эфиры целлюлозы. В отличие от сложных эфиров интерес исследователей к простым эфирам целлюлозы явно возрастает, о чем свидетельствуют регулярно появляющиеся патенты и публикации. Данный интерес обусловлен ежегодным увеличением мирового потребления и расширением области применения данных продуктов [1]. Наиболее значимой сферой применения простых эфиров целлюлозы является производство различного рода строительных композиций, предназначенных для получения дисперсных систем с заданным набором физических, механических, химических и технологических свойств. Функциональным назначением простых эфиров целлюлозы является обеспечение требуемых реологических свойств дисперсной системы. В свою очередь, реология дис-

Кострюков Сергей Геннадьевич – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Арасланкин Сергей Валерьевич – аспирант, e-mail: araslankin@bk.ru

Петров Павел Сергеевич – заведующий межфакультетской лабораторией ядерного магнитного резонанса, кандидат химических наук, e-mail: petrovps83@gmail.com

персной системы определяет водоудерживающие, антиседиментационные и тиксотропные свойства строительных растворов [2]. Способность простых эфиров целлюлозы регулировать реологические свойства строительных растворов с водной дисперсной средой обусловлена наличием в определенных положениях пиранозного звена полисахара-

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprtm.2017041860s

** Автор, с которым следует вести переписку.

рида алкильных и гидроксильных заместителей. В связи с этим становится очевидным, что степень замещения (DS) и молекулярное замещение (MS) простых эфиров целлюлозы вносят существенный вклад в формирование реологических свойств водных дисперсных систем на их основе [3].

В настоящее время разработаны различные методы определения параметров замещения, однако все они имеют ряд недостатков, главным из которых является необходимость проведения химического расщепления эфира целлюлозы. Например, для определения молекулярного замещения используется метод, согласно которому образец эфира целлюлозы расщепляют с помощью йодоводородной кислоты и анализируют образовавшиеся алкилиодиды методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [4]. Кроме того, в литературе предложен способ определения алкоксильных групп в метил- и гидроксиэтилцеллюлозе с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии [5]. В последние годы для исследования строения эфиров целлюлозы стали широко применять методы ЯМР спектроскопии [6, 7]. В работе [8] методом ЯМР спектроскопии были получены данные о степени замещения и распределении заместителей в натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. В ряде работ для определения параметров замещения использовались спектры ЯМР ^1H и ^{13}C продуктов гидролиза по гликозидным связям эфиров целлюлозы: в работе [9] использовался ферментативный гидролиз гидроксипропилметилцеллюлозы, а в работе [10] – кислотный гидролиз еще и гидроксипропилцеллюлозы. Применение твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии для решения задач, связанных с установлением степени замещения и распределения заместителей, в литературе представлено только для метилцеллюлозы [11]. Используя подход, предложенный в данной работе, нами была разработана усовершенствованная методика определения параметров замещения для более сложных производных целлюлозы: гидроксиэтил- (НЕС), гидроксипропилметил- (НРМС) и гидроксиэтилметилцеллюлозы (НЕМС). Структурные фрагменты указанных соединений представлены на рисунке 1. Кроме того, мы предлагаем методику определения молекулярного замещения, основанную на сравнении полученных спектров эфиров целлюлозы со спектром микрокристаллической целлюлозы.

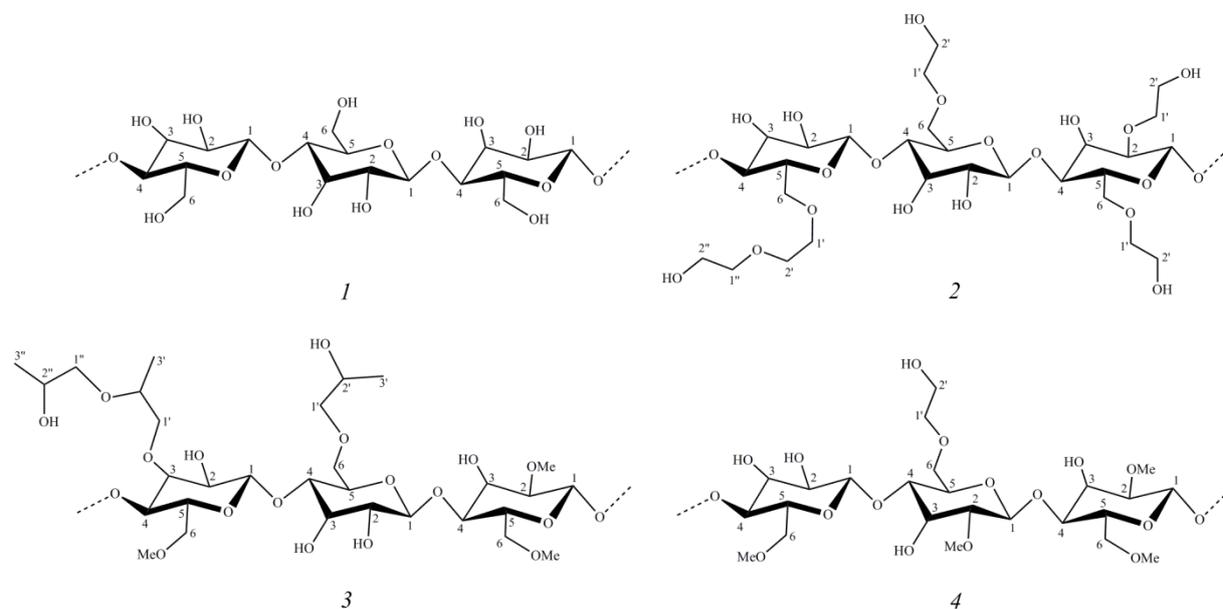


Рис. 1. Фрагменты полимерных цепей молекулы целлюлозы (1), гидроксиэтилцеллюлозы (2), гидроксипропилметилцеллюлозы (3) и гидроксиэтилметилцеллюлозы (4) [11]

Экспериментальная часть

Все описанные в настоящей работе простые эфиры целлюлозы являются коммерческими продуктами, импортируемыми на территорию РФ. Перечень исследованных образцов и их общая характеристика представлены в таблице 1.

Все образцы представляли собой мелкодисперсные полимерные порошки белого и кремового цвета.

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов эфиров целлюлозы

№	Химическое наименование	Обозначение	Уровень вязкости по Хоплеру, мПа·с
1	Гидроксиэтилцеллюлоза	HEC	300
2	Гидроксипропилметилцеллюлоза	HPMC	420
3	Гидроксиэтилметилцеллюлоза	HEMC	100000

Регистрация твердотельных спектров ЯМР ^{13}C была выполнена на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (9,39 Т, 100,5 МГц) в твердой фазе при комнатной температуре с применением техники кросс-поляризации (CPMAS) со скоростью вращения 10 кГц в 7 мм роторах из диоксида циркония. Магический угол вращения образца (MAS) определяли при скорости вращения 10 кГц. Все MAS эксперименты проводились при комнатной температуре; протонную развязку осуществляли с помощью двойной импульсной модуляцией фазы (TRPM). При регистрации спектров ^{13}C MAS ЯМР использовали роторную синхронизацию последовательности эха (RSE) или один импульс возбуждения (SP) на ларморовской частоте 100,6 МГц. Для оптимизации процесса регистрации спектра было подобрано время релаксации ядер углерода. Длительность импульса для угла 90° составила 6 мс, а для 180° – 12 мс, общее количество сканов 256. Спектры обрабатывались с помощью программы ACD/NMRProcessorAcademicEdition, Ver. 12.01.

Обсуждение результатов

Определение степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) эфиров целлюлозы проводилось на основании анализа интегральных интенсивностей соответствующих диапазонов твердотельных спектров ЯМР ^{13}C , а также путем сравнения полученных спектров с твердотельным спектром микрокристаллической целлюлозы. Отнесение сигналов в твердотельных спектрах проводилось на основании литературных данных. В связи с отсутствием в литературе данных по химическим сдвигам ^{13}C гидроксиэтилметилцеллюлозы нами были использованы данные по химическим сдвигам метоксильных групп в метилцеллюлозе. В таблице 2 приведены значения химических сдвигов спектров ^{13}C целлюлозы и ее производных.

Следует отметить, что получение спектров в жидкой фазе сопряжено с рядом трудностей, обусловленных высокой вязкостью исследуемых дисперсных систем, образующихся при диспергировании простых эфиров целлюлозы в D_2O . Регистрация спектров при данных условиях приводит к значительному увеличению времени спин-решеточной релаксации и уменьшению резонансного сигнала. Учитывая вышесказанное, мы обратились к анализу твердотельных спектров ЯМР ^{13}C . На рисунке 2 представлены твердотельные спектры микрокристаллической целлюлозы, гидроксиэтилметилцеллюлозы (HEMC), гидроксипропилметилцеллюлозы (HPMC) и гидроксиэтилцеллюлозы (HEC).

Таблица 2. Литературные данные химических сдвигов ^{13}C целлюлозы, гидроксиэтилцеллюлозы (HEC), гидроксипропилметилцеллюлозы (HPMC) и метилцеллюлозы (MC)

Тип атома углерода	Целлюлоза* [12]	HEC [6]	HPMC [7]	MC** [11]
C-1	105,3	103	100	100
C-2 (-OH)	72,8	74	70–76	70–74
C-2 (-OR)	–	79	79	80–81
C-3 (-OH)	75,1	77	70–76	70–74
C-3 (-OR)	–	82	82	80–81
C-4	85,0	82	76	76
C-5	74,8	73	70–76	70–74
C-6 (-OH)	62,7	61,7	57	57
C-6 (-OCH ₃)	–	–	68	68
C-6 (-OR)	–	70,8	70	–
OCH ₃ -C-2	–	–	56	56
OCH ₃ -C-3	–	–	56,5	56,5
OCH ₃ -C-6	–	–	58	58
CH ₂ (-OH)	–	61,4	–	–
CH ₂ (-CH ₂ OH)	–	72,6	–	–
CH ₂ (-CH ₂ OR)	–	70,4	–	–
CH ₃ (-CHOH)	–	–	16,5	–
CH ₃ (-CHOR)	–	–	14	–
CH (-OH)	–	–	73,5	–
CH (-OR)	–	–	64–65	–
CH ₂ (-CHOH)	–	–	74	–
CH ₂ (-CHOR)	–	–	72	–

Примечания. * данные приведены для твердотельного спектра; ** данные приведены для спектра раствора в D_2O .

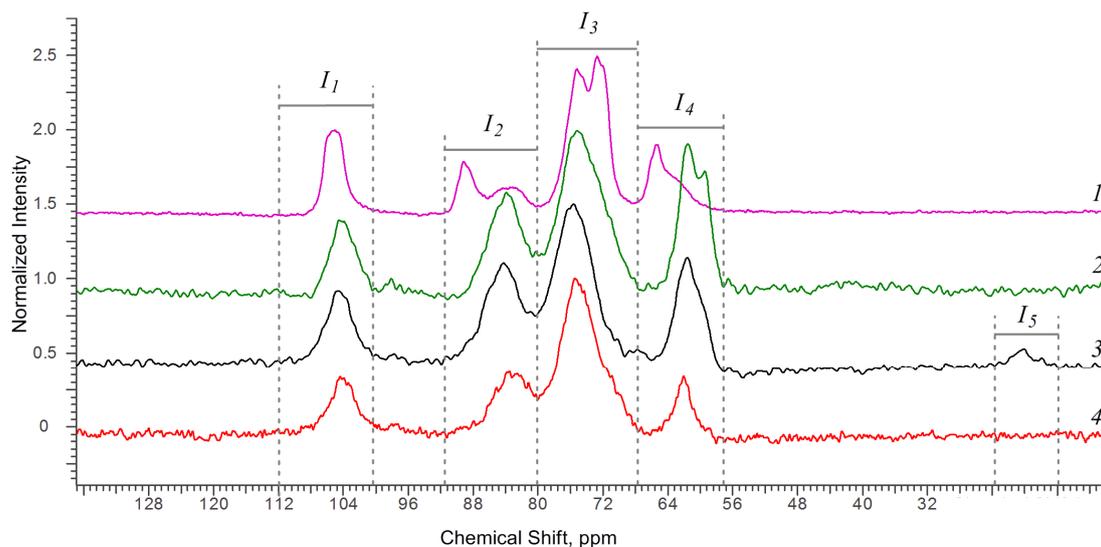


Рис. 2. Твердотельные спектры ЯМР ^{13}C целлюлозы (1), гидроксиэтилметилцеллюлозы (2), гидроксипропилметилцеллюлозы (3) и гидроксиэтилцеллюлозы (4)

На спектрах, приведенных на рисунке 2, отчетливо видны четыре основные спектральные области: I_1 , I_2 , I_3 и I_4 , при изучении особенностей которых нами были вычислены параметры замещения.

Твердотельные спектры ЯМР ^{13}C исследуемых соединений с отнесением сигналов и интегрированием приведены в электронном дополнительном материале.

Во всех спектрах спектральная область I_1 содержит сигналы только ацетальных атомов углерода C-1, интенсивность которых при расчетах была принята равной 1. При интегрировании сигналов различных типов атомов углерода были определены соответствующие им коэффициенты интенсивности относительно сигнала атома C-1, значения которых приведены в таблице 3.

Как следует из данных, приведенных в таблице 3, различные типы атомов углерода дают отличное друг от друга значение интенсивности. Использование коэффициента интенсивности для исследования эфиров целлюлозы имеет ограниченное применение, поскольку фактическое значение интенсивности замещенных атомов углерода в глюкопиранозном звене может быть иным. Наши вычисления степени замещения и коэффициента молекулярного замещения в большинстве случаев основаны на математической разнице между интенсивностью определенной области спектра эфира целлюлозы и интенсивностью соответствующей области спектра микрокристаллической целлюлозы. Данный подход позволяет минимизировать погрешность, обусловленную отличием между интенсивностями сигналов различных типов атомов углерода.

Таблица 3. Коэффициенты интенсивностей (α) для атомов углерода пиранозного цикла

Спектральная область	I_1	I_2	I_3	I_4
Типы атомов углерода	C-1	C-4	C-2, C-3, C-5	C-6
Количество атомов углерода	1	1	3	1
Относительная интенсивность	1*	0,85	3,59	0,74
Коэффициент интенсивности (α)	1	0,85	1,19	0,74

Примечание. * Принятое авторами значение интенсивности.

Определение параметров замещения гидроксиэтилцеллюлозы (HEC). На твердотельном спектре ЯМР ^{13}C гидроксиэтилцеллюлозы (HEC), представленном в электронном приложении, можно выделить четыре спектральные области, соответствующие сигналам от атомов углерода различного типа. Численные значения относительных интенсивностей выделенных спектральных областей позволили вычислить молекулярное замещение гидроксиэтилцеллюлозы, MS_{HEC} , по формуле (1):

$$MS_{HEC} = \frac{2}{n} \sum_{i=2}^{n=4} [I_i^{HEC} - I_i^{cellulose}], \quad (1)$$

где i – порядковый номер спектральной области; n – общее количество спектральных областей в спектре; I_i^{HEC} – относительная интенсивность i -ой области в спектре гидроксиэтилцеллюлозы; $I_i^{cellulose}$ – относительная интенсивность i -ой области в спектре микрокристаллической целлюлозы.

Степень замещения гидроксиэтилцеллюлозы определялась двумя различными способами, основанными на анализе 4-й спектральной области. Первый способ строился на предположении, что 4-я область в спектре гидроксиэтилцеллюлозы не содержит незамещенного атома С-6, так как первичная гидроксильная группа обладает наибольшей реакционной способностью. Второй способ был основан на математической разнице относительных интенсивностей 4-тых областей в спектрах гидроксиэтилцеллюлозы и микрокристаллической целлюлозы. Вычисление степени замещения гидроксиэтилцеллюлозы, DS_{HEC} , в рамках описанных подходов, осуществлялось по формуле (2) и (3) соответственно:

$$DS_{HEC} = \frac{1}{\alpha_4} I_4^{HEC}, \quad (2)$$

$$DS_{HEC} = 1 + \frac{1}{\alpha_4} (I_4^{HEC} - I_4^{cellulose}), \quad (3)$$

где α_4 – коэффициент интенсивности 4-й области в спектре микрокристаллической целлюлозы; I_4^{HEC} – относительная интенсивность 4-й области в спектре гидроксиэтилцеллюлозы; $I_4^{cellulose}$ – относительная интенсивность 4-й области в спектре целлюлозы.

Сравнение численных значений результатов вычислений по формуле (2) и (3) свидетельствует о тождественности описанных способов.

Оценка распределения заместителей по атомам С-2, С-3 и С-6 была основана на соответствии 2-й спектральной области замещенным атомам С-2, С-3 и С-4. Исходя из данного утверждения, вычисление степени замещения по атомам С-2 и С-3, $DS_{HEC}^{C-2,3}$, производилось по формуле (4):

$$DS_{HEC}^{C-2,3} = I_2^{HEC} - I_2^{cellulose}, \quad (4)$$

где I_2^{HEC} – относительная интенсивность 2-ой области в спектре гидроксиэтилцеллюлозы; $I_2^{cellulose}$ – относительная интенсивность 2-ой области в спектре целлюлозы.

Учитывая, что общая степень замещения есть сумма степеней замещения по атомам углерода, положения которых приняли участие в этерификации, степень замещения по атому С-6, DS_{HEC}^{C-6} , рассчитывалась по формуле (5):

$$DS_{HEC}^{C-6} = DS_{HEC} - DS_{HEC}^{C-2,3}, \quad (5)$$

где DS_{HEC} – общая степень замещения гидроксиэтилцеллюлозы; $DS_{HEC}^{C-2,3}$ – степень замещения гидроксиэтилцеллюлозы по атомам С-2 и С-3.

Определение параметров замещения гидроксипропилметилцеллюлозы (HPMC). На твердотельном спектре ЯМР ^{13}C гидроксипропилметилцеллюлозы (HPMC), представленном в электронном приложении, можно выделить 5 спектральных областей, соответствующих сигналам атомов углерода различного типа. Молекулярное замещение гидроксипропильными фрагментами, MS_{HPMC}^{HP} , находили по формуле (6):

$$MS_{HPMC}^{HP} = \frac{2}{m} \sum_{i=2}^{n=3} [I_i^{HPMC} - I_i^{cellulose}], \quad (6)$$

где i – порядковый номер спектральной области; m – общее количество областей в спектре гидроксипропилцеллюлозы за исключением 5-й спектральной области, отвечающей сигналам метильных групп в гидроксипропильных фрагментах; I_i^{HPMC} – относительная интенсивность i -й области в спектре гидроксипропилметилцеллюлозы; $I_i^{cellulose}$ – относительная интенсивность i -й области в спектре микрокристаллической целлюлозы.

Учитывая, что 5-я область в спектре гидроксипропилметилцеллюлозы отвечает сигналам метильных радикалов гидроксипропильных групп, степень замещения гидроксипропильными фрагментами, DS_{HPMC}^{HP} , вычислялась по формуле (7):

$$DS_{HPMC}^{HP} = I_5^{HPMC}, \quad (7)$$

где I_5^{HPMC} – интенсивность 5-й спектральной области в спектре гидроксипропилметилцеллюлозы.

Исходя из этого, вычисление степени замещения гидроксипропилметилцеллюлозы метильными группами, DS_{HPMC}^M , производилось по формуле (8):

$$DS_{HPMC}^M = \sum_{i=2}^{m=4} [I_i^{HPMC} - I_i^{cellulose}] - 2DS_{HPMC}^{HP}, \quad (8)$$

где m – общее количество областей в спектре гидроксипропилметилцеллюлозы за исключением 5-й спектральной области, отвечающей сигналам атомов углерода метильных групп в гидроксипропильных фрагментах; DS_{HPMC}^{HP} – степень замещения гидроксипропилметилцеллюлозы гидроксипропильными фрагментами.

Расчет степени замещения гидроксипропилметилцеллюлозы по атомам С-2,3 и С-6, $DS_{HPMC}^{C-2,3}$ и DS_{HPMC}^{C-6} соответственно, осуществлялся по аналогии с выкладками, описанными в предыдущем разделе, и на основании формул (9) и (10):

$$DS_{HPMC}^{C-2,3} = I_2^{HPMC} - I_2^{cellulose}, \quad (9)$$

$$DS_{HPMC}^{C-6} = DS_{HPMC}^{HP} + DS_{HPMC}^M - DS_{HPMC}^{C-2,3}, \quad (10)$$

где I_2^{HPMC} – относительная интенсивность 2-й области в спектре гидроксипропилметилцеллюлозы; $I_2^{cellulose}$ – относительная интенсивность 2-й области в спектре целлюлозы; DS_{HPMC}^{HP} – степень замещения гидроксипропилметилцеллюлозы гидроксипропильными фрагментами; DS_{HPMC}^M – степень замещения гидроксипропилметилцеллюлозы метильными фрагментами.

Определение параметров замещения гидроксиэтилметилцеллюлозы (HEMC). Твердотельный спектр ЯМР ^{13}C гидроксиэтилметилцеллюлозы (HEMC), представленный в электронном приложении, аналогично со спектром гидроксиэтилцеллюлозы содержит четыре спектральные области. В отличие от гидроксиэтилцеллюлозы в спектре гидроксиэтилметилцеллюлозы 4-я область содержит перекрывающиеся сигналы гидроксиметиленовых (левое плечо) и метильных (правое плечо) групп. Таким образом, степень замещения гидроксиэтильными и метильными группами по атомам С-2 и С-3, $DS_{HEMC}^{C-2,3}$, находилась по формуле (11):

$$DS_{HEMC}^{C-2,3} = I_2^{HEMC} - I_2^{cellulose}, \quad (11)$$

где I_2^{HEMC} – относительная интенсивность 2-й области в спектре гидроксиэтилметилцеллюлозы; $I_2^{cellulose}$ – относительная интенсивность 2-й области в спектре целлюлозы.

Предполагая равномерность распределения заместителей по атомам С-2, С-3 и С-6, общая степень замещения, DS_{HEMC} , вычислялась по формуле (12):

$$DS_{HEMC} = \frac{3}{2} DS_{HEMC}^{C-2,3} \quad (12)$$

Далее молекулярное замещение гидроксиэтилметилцеллюлозы гидроксиэтильными фрагментами, MS_{HEMC}^{HE} , находилось по формуле (13):

$$MS_{HEMC}^{HE} = \frac{1}{2} \left(I_3^{HEMC} - 3 + \frac{1}{2} DS_{HEMC}^{C-2,3} \right), \quad (13)$$

где I_3^{HEMC} – относительная интенсивность 3-й области в спектре гидроксиэтилметилцеллюлозы.

Таким образом, степень замещения гидроксиэтилметилцеллюлозы гидроксиэтильными фрагментами вычислялось по формуле (14):

$$DS_{HEMC}^{HE} = \frac{1}{2} \left(I_4^{HEMC} - 1 + \frac{1}{2} DS_{HEMC}^{C-2,3} \right), \quad (14)$$

где I_4^{HEMC} – относительная интенсивность 3-й области в спектре гидроксиэтилметилцеллюлозы.

Аналогично формулам (5) и (10), степень замещения гидроксиэтилметилцеллюлозы метильными фрагментами, DS_{HEMC}^M , рассчитывалась по формуле (15):

$$DS_{HEMC}^M = DS_{HEMC} - DS_{HEC}^{HE}, \quad (15)$$

Результаты вычислений. Значения относительных интенсивностей спектральных областей целлюлозы, гидроксиэтилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы и гидроксиэтилметилцеллюлозы приведены в таблице 4.

Результаты вычислений степени замещения и молекулярного замещения простых эфиров целлюлозы приведены в таблице 5. Кроме того, в таблице 5 представлены справочные данные параметров замещения для гидроксиэтилцеллюлозы, а также значения степеней замещения, рассчитанные из массовой доли заместителей, значения которых указаны производителями соответствующих эфиров целлюлозы.

Как следует из данных, приведенных в таблице 5, значения параметров замещения исследованных эфиров целлюлозы неплохо согласуются с литературными данными. Лишь в случае гидроксиэтилцеллюлозы значение молекулярного замещения значительно меньше литературных данных [14]. Этот факт объясняется тем, что при вычислениях мы не учитывали различие в коэффициенте интенсивности сигналов атома углерода этиленового фрагмента, который имеет меньший отклик, чем полуацетальный углерод, принятый нами за 1. В частности, полученный нами коэффициент для атома С-6 микрокристаллической целлюлозы составляет 0,74 (табл. 3). И если использовать данный коэффициент при вычислениях, будет получено более близкое к литературному значение молекулярного замещения. Однако мы не использовали данный коэффициент для атомов углерода этиленового фрагмента, так как атом углерода С-6 имеет иное химическое окружение (различные константы экранирования) и характеризуется своим набором времен релаксации, от которых значительно зависит интенсивность сигнала. Даже структурно близкий концевой атом группы CH_2OH гидроксиэтиленового фрагмента будет иметь меньшую интенсивность, чем атом С-6, так как высокая конформационная подвижность заместителя приведет к увеличению времени релаксации и, следовательно, к снижению интенсивности сигнала. Стоит учитывать, что для гидроксиэтилметилцеллюлозы литературные данные относительно параметров замещения отсутствуют.

Таблица 4. Относительные интенсивности областей спектров целлюлозы, гидроксиэтилцеллюлозы, гидроксипропил- метилцеллюлозы и гидроксиэтилметилцеллюлозы

Наименование соединения	I_2	I_3	I_4	I_5
Целлюлоза	0,85	3,59	0,74	–
Гидроксиэтилцеллюлоза	1,48	5,72	0,80	–
Гидроксипропилметилцеллюлоза	1,74	3,74	1,61	0,13
Гидроксиэтилметилцеллюлоза	2,31	4,45	1,75* / 0,64**	–

Примечание. *Соответствует сигналу гидроксиметиленовых групп; ** соответствует сигналу метильных групп.

Таблица 5. Параметры замещения гидроксипропилцеллюлозы (НЕС), гидроксипропилметилцеллюлозы (НРМС) и гидроксипропилметилцеллюлозы (НЕМС)

Международное обозначение	MS	DS^H	DS^M	$DS^{C-2,3}$	DS^{C-6}
НЕС	1,41 1,70–3,00*	1,08 0,80–1,20*	– –	0,63 ...	0,45 ...
НРМС	0,69 0,25–0,75**	0,13 0,13–0,25**	1,65 1,43–1,87**	0,89 ...	0,89 ...
НЕМС	0,74 ...	0,74 0,05–0,80*	1,45 1,40–2,10*	1,46 ...	0,73 ...

Примечание. * Литературные данные [14]; ** литературные данные [9].

Таким образом, метод твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии можно использовать для определения значений степени замещения и молекулярного замещения простых эфиров целлюлозы. Описанный метод требует небольших количеств вещества – порядка несколько сотен миллиграммов и не требует его специальной подготовки. Длительность измерения составляет около 3 часов. Следует учитывать, что, например, процедура химического расщепления и последующей хроматографии требует более длительного времени для получения конечного результата. Таким образом, твердотельная ЯМР ^{13}C спектроскопия является неплохой альтернативой большинству аналитических методов определения степени замещения простых эфиров целлюлозы.

Выводы

В данной работе показано, что метод твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии является пригодным для определения степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) простых эфиров целлюлозы. Ключевыми преимуществами использования данного метода являются отсутствие дополнительной подготовки исследуемых образцов, простота реализации эксперимента и информативность полученных результатов. Кроме того, указанный метод отличается небольшой длительностью проведения измерений. Для регистрации спектра при использовании ЯМР спектрометра JEOL JNM-ECX400 требовалось около 3 ч. Следует учитывать, что стандартная процедура гидролиза и газохроматографического анализа потребовала бы гораздо более значительного времени. Оценка погрешности метода твердотельной ЯМР спектроскопии проводилась путем сравнения полученных результатов с литературными данными. В результате данного сравнения было установлено, что предлагаемый метод можно использовать для определения параметров замещения простых эфиров целлюлозы. Полученные результаты и сформулированные выводы не претендуют на исчерпывающее изложение данного вопроса. В связи с этим мы планируем продолжить исследование в рамках данной проблемы.

Электронный дополнительный материал

В качестве приложения к статье в электронном дополнительном материале приведены твердотельные спектры ЯМР ^{13}C целлюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы и гидроксипропилметилцеллюлозы, обсуждаемые в данной статье.

Список литературы

1. Кряжев В.Н., Широков В.А. Состояние производства эфиров целлюлозы // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 7–12.
2. Roy C., Budtova T., Navard P. Rheological properties and gelation of aqueous cellulose – NaOH solutions // Biomacromolecules. 2003. Т. 4, №2. Pp. 259–264. DOI: 10.1021/bm020100s
3. Michaeli G. The Concentration Dependence of the “Zero-Shear” Specific Viscosity for a Commercial Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC) in Water at Several Temperatures // Carbohydrate Polymers. 1988. N9. Pp. 269–275. DOI: 10.1016/0144-8617(88)90045-8
4. Hodges K., Kester W., Wiederrich D., Grover J. Determination of alkoxy substitution in cellulose ethers by Zeisel gas chromatography // Anal. Chem. 1979. Vol. 51, N13. Pp. 2172–2176. DOI: 10.1021/ac50049a028
5. Sachse K., Metzner K., Welsch T. Substitution in cellulose ethers part II. Determination of the distribution of alkoxy substituents on the glucose units using high-performance liquid chromatography // The Analyst. 1983. Vol. 108, iss. 1286. Pp. 597–602. DOI: 10.1039/AN9830800597

6. Ibbett R.N., Philp K., Price D.M. ¹³C NMR studies of the thermal behavior of aqueous of cellulose ethers // Polymer. 1992. Vol. 33, N19. Pp. 4087–4094. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90610-9
7. Hiertberg T., Zadorecki P. Characterization of cellulose ethers by ¹³C NMR. Part 1. Studies of high molecular weight polymers in solution and in the solid state // Makromol. Chem. 1986. N181. Pp. 899–911. DOI: 10.1021/ma9615967
8. Kono H., Oshima K., Hashimoto H., Shimizu Y., Tajima K. NMR characterization of sodium carboxymethylcellulose: Substituent distribution and mole fraction of monomers in the polymer chains // Carbohydrate Polymers. 2016. Vol. 146, N1. Pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.03.021
9. Brogly M., Fahs A., Bistac S. Determination of the chemical structure of cellulose based biopolymers // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11, iss.11. Pp. 7188–7192.
10. Alvarez-Lorenzo C., Lorenzo-Ferreira R.A., Gómez-Amoza J.L., Martínez-Pacheco R., Souto C., Concheiro A. A comparison of gas–liquid chromatography, NMR spectroscopy and Raman spectroscopy for determination of the substituent content of general non-ionic cellulose ethers // J. Pharm. Biomed. Anal. 1999. Vol. 20, iss. 1–2. Pp. 373–383. DOI: 10.1016/S0731-7085(99)00066-7
11. Karrasch A., Jäger C., Saake B., Potthast A., Rosenau T. Solid-state NMR studies of methyl celluloses. Part 2: Determination of degree of substitution and O-6 vs. O-2/O-3 substituent distribution in commercial methyl cellulose samples // Cellulose. 2009. N16. Pp. 1159–1166. DOI: 10.1007/s10570-009-9304-2
12. Mori T., Chikayama E., Tsuboi Yu., I. Nobuhiro, Sh. Noriko, N. Yoshiyuki, M. Shigeharu, K. Jun. Exploring the conformational space of amorphous cellulose using NMR chemical shifts // Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 90, N3. Pp. 1197–1203. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.06.027
13. Mischnick P., Momcilovic D. Chemical Structure Analysis of Starch and Cellulose Derivatives // Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. 2010. Vol. 64. Pp. 118–210. DOI: 10.1016/S0065-2318(10)64004-8
14. Rinaudo M., Auzely R., Mazeau K. Polysaccharides // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 2004. Vol. 11. Pp. 200–261. DOI: 10.1002/0471440264.pst287

Поступило в редакцию 9 марта 2017 г.

После переработки 12 апреля 2017 г.

Kostriukov S.G.*[†], Araslankin S.V., Petrov P.S. DETERMINATION OF DEGREE OF SUBSTITUTION (DS) AND MOLAR SUBSTITUTION (MS) OF CELLULOSE ETHERS BY SOLID-STATE ¹³C NMR SPECTROSCOPY

National Research Mordovian State University. N.P. Ogaryova, Bol'shevistskaia st., 68, Saransk, The Republic of Mordovia, 430005 (Russia), e-mail: kostriukov_sg@mail.ru

The work is devoted to determining the substitution parameters of some commercial cellulose ethers by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. The substitution parameters are the degree of substitution (DS) and molar substitution (MS). The objects of study are commercial additives based on hydroxyethyl cellulose (HEC), hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) and hydroxyethyl methyl cellulose (HEMC). In this paper, the degree of substitution (DS) and molar substitution (MS) were determined, and the distribution of the substituents at positions C-2, C-3 and C-6 of the glucopyranose link was established. The calculation of the degree of substitution (DS) and molar substitution (MS) is based on an analysis of relative intensity values of the spectral regions in the solid-state NMR spectra of cellulose ethers and microcrystalline cellulose. Thus the degree of substitution and molar substitution was determined: $MS_{HEC} = 1,41$ и $DS_{HEC} = 1,08$; $MS_{HPMC} = 0,69$ и $DS_{HPMC} = 1,78$; $MS_{HEMC} = 0,74$ и $DS_{HEMC} = 2,19$. Comparison of the results with the literature data shows the effectiveness of the method. The proposed method differs from other existing methods in that it is a simple and informative.

Keywords: hydroxyethyl cellulose, hydroxyethyl methyl cellulose, hydroxypropyl methyl cellulose, microcrystalline cellulose, solid-state ¹³C NMR spectroscopy, degree of substitution, molar substitution, spectral region, integrated intensity.

References

1. Kryazhev V.N., Shirokov V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2005, no. 3, pp. 7–12. (in Russ.).
2. Roy C., Budtova T., Navard P. *Biomacromolecules*, 2003, vol. 4, no. 2, pp. 259–264. DOI: 10.1021/bm020100s
3. Michaeli G. *Carbohydrate Polymers*, 1988, no. 9, pp. 269–275. DOI: 10.1016/0144-8617(88)90045-8
4. Hodges K., Kester W., Wiederrich D., Grover J. *Anal. Chem*, 1979, vol. 51, no. 13, pp. 2172–2176. DOI: 10.1021/ac50049a028
5. Sachse K., Metzner K., Welsch T. *The Analyst*, 1983, vol. 108, pp. 597–602. DOI: 10.1039/AN9830800597
6. Ibbett R.N., Philp K., Price D.M. *Polymer*, 1992, vol. 33, no. 19, pp. 4087–4094. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90610-9
7. Hiertberg T., Zadorecki P. *Makromol. Chem*, 1986, no. 181, pp. 899–911. DOI: 10.1021/ma9615967
8. Kono H., Oshima K., Hashimoto H., Shimizu Y., Tajima K. *Carbohydrate Polymers*, 2016, vol. 146, no.1, pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.03.021
9. Brogly M., Fahs A., Bistac S. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2016, vol. 11, iss.11, pp. 7188–7192.
10. Alvarez-Lorenzo, Lorenzo-Ferreira R.A., Gómez-Amoza J.L., Martínez-Pacheco R., Souto C., Concheiro A.J. *Pharm. Biomed. Anal.*, 1999, vol. 20, iss. 1–2, pp. 373–383. DOI: 10.1016/S0731-7085(99)00066-7
11. Karrasch A., Jäger C., Saake B., Potthast A., Rosenau T. *Cellulose*, 2009, no. 16, pp. 1159–1166. DOI: 10.1007/s10570-009-9304-2
12. Mori T., Chikayama E., Tsuboi Yu., I. Nobuhiro, Sh. Noriko, N. Yoshiyuki, M. Shigeharu, K. Jun. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 90, no. 3, pp. 1197–1203. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.06.027
13. Mischnick P., Momcilovic D. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 2010, vol. 64, pp. 118–210. DOI: 10.1016/S0065-2318(10)64004-8
14. Rinaudo M., Auzely R., Mazeau K. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2004, vol. 11, pp. 200–261. DOI: 10.1002/0471440264.pst287

Received March 9, 2017

Revised April 12, 2017

* Corresponding author.