

Низкочастотная ИК-спектроскопия в исследовании структуры целлюлозы и нитратов целлюлозы

Р.М.Мухамадеева, Р.Г.Жбанков, В.Ф.Сопин, Г.Н.Марченко

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Российской академии наук
420083, Казань–83, ул. ак. Арбузова, 8, факс (432)75–2253*

*Институт физики Академии наук Беларуси
220200, Минск, просп. Скорыны, 70*

*Научно-исследовательский институт химпродуктов
420033, Казань–33*

Рассмотрено применение низкочастотной ИК-спектроскопии для структурного анализа полимеров. Обсуждены колебания кристаллических решеток, полимерных цепей, деформационные, торсионные колебания, проявляющиеся в низкочастотной области ИК-спектра. Дан критический обзор работ в этой области, обобщены экспериментальные и теоретические данные по интерпретации низкочастотных спектров моно-, полисахаридов, их нитропроизводных. Особое внимание уделено установлению корреляций «спектр–структура» для целлюлозы в процессе ее физической модификации и химических превращений (нитрования).

Библиография – 79 ссылок.

Оглавление

I. Введение	351
II. Моно-, дисахариды. Нитраты метил-β-D-глюкозида	352
III. Целлюлоза разной степени структурной упорядоченности	355
IV. Целлюлоза различного происхождения и разных структурных модификаций	356
V. Формирование структуры нитрата целлюлозы	358
VI. Кинетика нитрования целлюлоз различного биологического происхождения и разных структурных модификаций	366

I. Введение

Высокая практическая ценность целлюлозы и ее производных, в частности, простых и сложных эфиров, определяет необходимость исследования структурных особенностей макромолекул в процессе их физической и химической модификации. Структура полимера на молекулярном и надмолекулярном уровнях его организации связана с упаковкой макромолекул, внутри- и межмолекулярными взаимодействиями, пространственной ориентацией отдельных структурных фрагментов.^{1–15} Изучение незначительных структурных изменений полимера требует использования спектральных характеристик, особенно чувствительных к таким изменениям. Область «нехарактеристических»

низкочастотных колебаний (30–700 см^{–1}) наиболее чувствительна к изменению структуры полимеров.^{9–12} Интерпретация спектра в этой области невозможна без теоретических расчетов. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал по исследованиям модельных соединений целлюлозы и ее нитратов – моно- и дисахаридов. Их сравнительный анализ позволил выявить ряд спектральных признаков, характеризующих особенности структуры этих низкомолекулярных аналогов полимеров.

Строгий теоретический анализ колебательных спектров таких полимеров пока невозможен. В то же время, в ряде последних работ удалось найти достаточно строгие корреляции типа «спектр–структура–свойство» при анализе экспериментальных спектров целлюлозы в ходе ее физической и химической модификации (нитрования) и сравнении их со спектрами модельных систем. Настоящий обзор посвящен анализу этих работ.

Макромолекула целлюлозы, как известно, представляет собой линейную цепь из остатков β-D-глюкозы, соединенных 1,4-β-D-гликозидными связями.^{1–3} Элементарное звено целлюлозы составляют два глюкопиранозных цикла (1). Различные конформеры могут возникать в результате изменения пространственной ориентации пиранозных циклов друг относительно друга, заторможенного внутреннего вращения групп OH и CH₂OH. В нитратах целлюлозы (2) гидроксильные группы замещены на нитратные, причем полимер может содержать звенья разной степени замещения (три-, ди-, монозамещенные и незамещенные). Аналогами

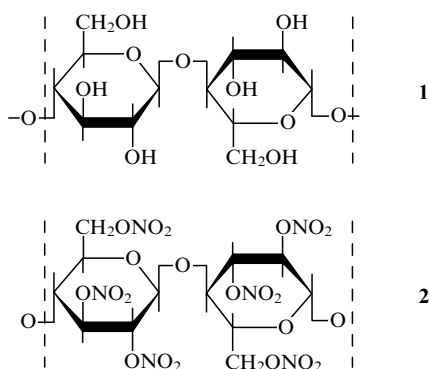
Р.М.Мухамадеева. Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии ИОФХ РАН, Казань, тел. (8–432) 75–1892.

Р.Г.Жбанков. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией молекулярного спектрального анализа Института физики АН Беларуси, Минск.

В.Ф.Сопин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования НИИ химпродуктов, Казань.

Г.Н.Марченко. Доктор технических наук, профессор, директор НИИ химпродуктов, Казань.

Дата поступления 18 февраля 1993 г.



структурных фрагментов мономерного звена целлюлозы и ее нитратов являются моно-, дисахариды и их нитропроизводные.

II. Моно-, дисахариды. Нитраты метил- β -D-глюкозида

Экспериментальные и теоретические методы колебательной спектроскопии довольно успешно используют для анализа моно-, дисахаридов и их производных. Установлена зависимость колебаний с частотами $750\text{--}950\text{ см}^{-1}$ от типа

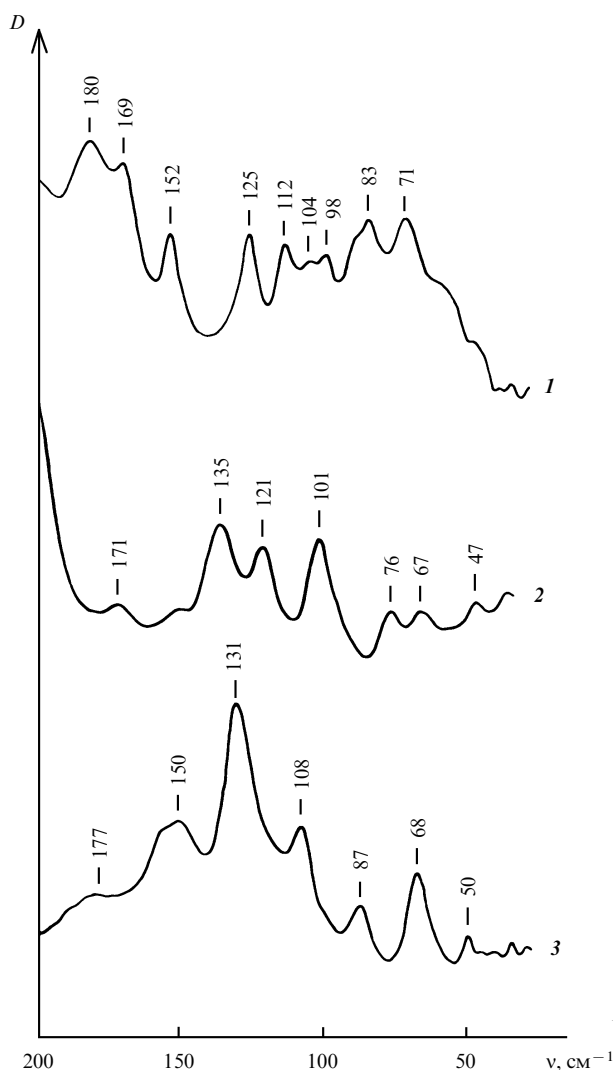


Рис. 1. ИК-Спектры моносахаридов: 1 – β -D-глюкоза, 2 – β -D-манноза, 3 – метил- β -D-глюкозид

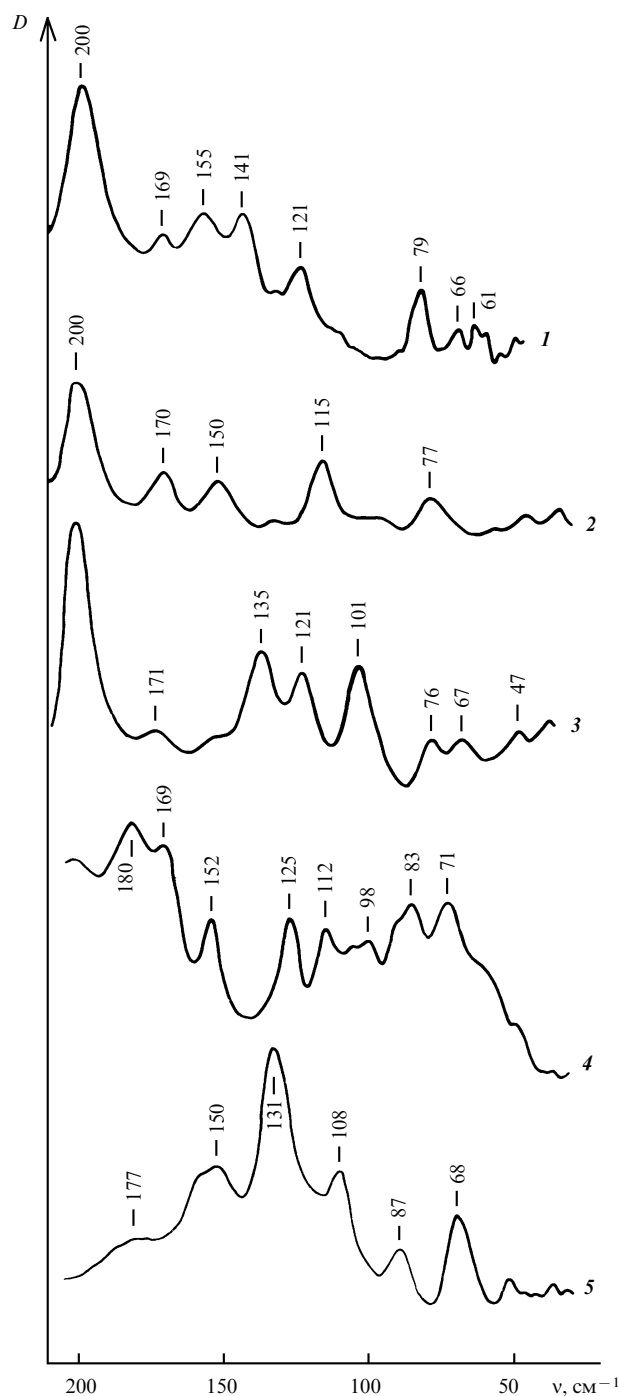


Рис. 2. ИК-Спектры моносахаридов: 1 – α -D-глюкоза, 2 – α -D-галактоза, 3 – β -D-манноза, 4 – β -D-глюкоза, 5 – метил- β -D-глюкозид

аномера: D-глюкозы, D-маннозы, D-галактозы.^{16–18} Показано,^{19,20} что эта зависимость сохраняется при образовании ди- и полисахаридов. Анализ низкочастотных колебаний в спектрах моносахаридов был начат в работах,^{21–23} которые имели, в основном, описательный характер и не содержали корреляций со структурными особенностями молекул. В работе²⁴ была предпринята попытка установления взаимосвязи между структурой моно-, дисахаридов и их спектрами. В частности, по мнению авторов, колебания с частотами $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ характеризуют кристаллическую структуру молекул, а колебания с частотами $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ – тип конфигурации (α -, β -) гликозидной связи в дисахаридах. Спектральный диапазон $40\text{--}500\text{ см}^{-1}$ авторы не анализиро-

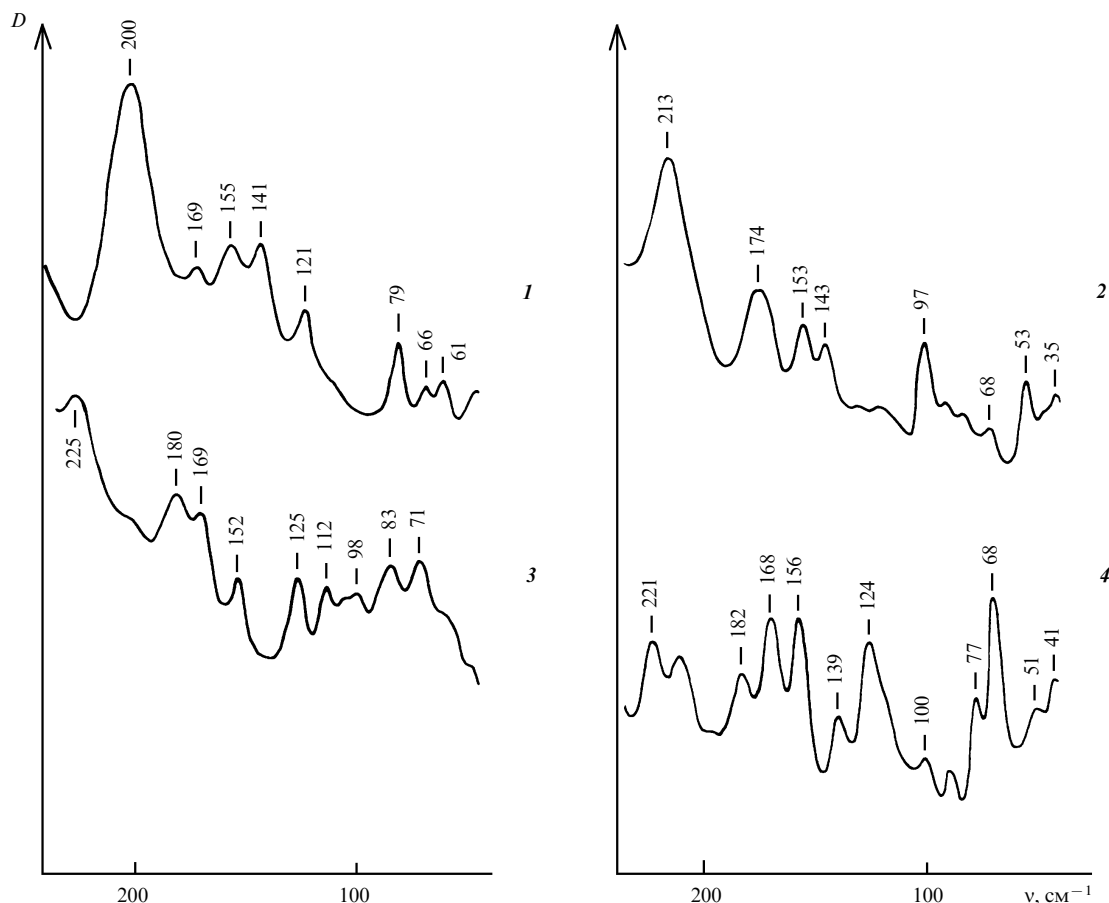
Таблица 1. Моносахариды

Соединение	Заместители при атомах		
	C(1)	C(5)	
α -D-Глюкоза	H	H	CH ₂ OH
β -D-Манноза	OH	H	CH ₂ OH
β -D-Глюкоза	OH	H	CH ₂ OH
Метил- β -D-глюкозид	OCH ₃	H	CH ₂ OH
α -D-Галактоза	H	H	CH ₂ OH
α -L-Сорбоза	OH	H	H
β -D-Ксилоза	OH	H	H
Арабиноза	H(OH)	H	H
Рибоза	H(OH)	H	H
Рамноза	H(OH)	CH ₃	H

вали. Детальное изучение низкочастотных колебаний с привлечением данных по теоретическим расчетам спектров моно-, дисахаридов и их нитропроизводных,^{25–34} позволило решить ряд проблем, связанных с определением структурно-чувствительных полос поглощения. В работах^{26, 28, 29} проведен анализ моносахаридов с различной химической природой фрагментов у атомов C(1) и C(5) пиранозного цикла (OH, OCH₃, CH₂OH, H) (табл. 1), конфигурацией гидроксильной группы у атома C(1) (аксиальная (A), экваториальная (E)), поворотной изомерией за счет вращения вокруг связи C—O. В дисахаридах необходимо отметить различие типов гликозидной связи, соединяющей глюкозные остатки (α , β -конфигурация). В этих работах установлены области частот межмолекулярных колебаний кристаллических решеток (30–200 см⁻¹) и внутримолекулярных колебаний (150–700 см⁻¹). Спектры кристаллов моносахаридов с гидроксильной группой у

атома C(1) (β -D-глюкоза, β -D-манноза) характеризуются полосами поглощения средней интенсивности около 80, 120, 170 см⁻¹ (рис. 1). При замещении группы OH на OCH₃ происходит незначительный высокочастотный сдвиг полос «кристалличности» за счет изменения водородных связей, определяющих кристаллическую упаковку. Об этом же свидетельствуют данные авторов работы.³⁴ Они показали, что при рассмотрении влияния конфигурации связей CO(CH) боковых фрагментов сахаридов на низкочастотные колебания необходимо учитывать близлежащие структурные элементы. При конфигурации связей CO у атомов пиранозного цикла AEEEE (α -D-глюкоза), EAEAE (β -D-манноза) и AEEAE (α -D-галактоза) в спектрах отчетливо видна полоса поглощения около 200 см⁻¹ (рис. 2), при конфигурации EEEEE (β -D-глюкоза, метил- β -D-глюкозид) данное поглощение отсутствует. В области полос «кристалличности» дисахарида и образующих его моносахаридов, например, α -D-глюкозы и мальтозы, β -D-глюкозы и целлобиозы, у всех веществ отмечено присутствие полос поглощения при 200–220 см⁻¹, 150–170 см⁻¹ (рис. 3). Это объясняют сходством параметров кристаллической структуры моно- и дисахаридов.

Рассчитанная теоретически^{30–35} нехарактеристичность внутримолекулярных колебаний в области 200–700 см⁻¹ и их высокая чувствительность к незначительным структурным изменениям кристаллической упаковки усложняет интерпретацию спектра. Тем не менее, в работах^{26, 28, 29} с помощью анализа спектров кристаллических и расплавленных образцов и привлечения расчетных данных по пространственной структуре сахаридов удалось выявить спектральные признаки для разных типов пространственной ориентации отдельных фрагментов. Было показано, что положение полосы поглощения в области 200–400 см⁻¹,

Рис. 3. ИК-Спектры моно- и дисахаридов: 1 – α -D-глюкоза, 2 – мальтоза, 3 – β -D-глюкоза, 4 – целлобиоза

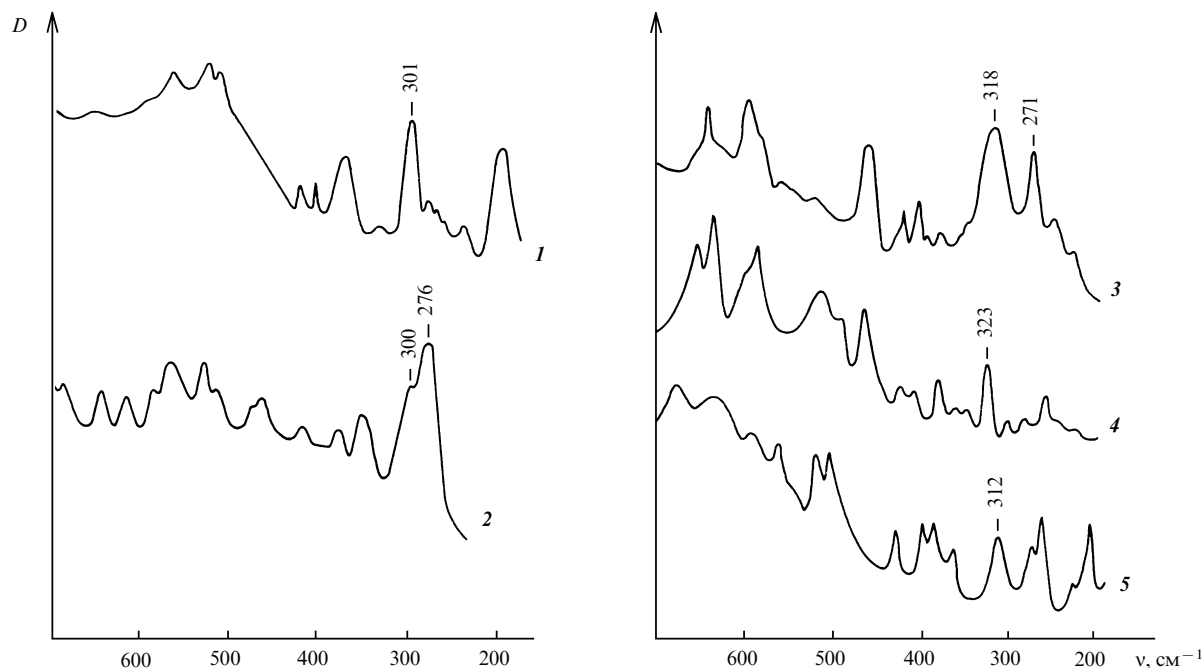


Рис. 4. ИК-Спектры моносахаридов: 1 – α -D-глюкоза, 2 – α -L-сорбоза, 3 – β -D-глюкоза, 4 – метил- β -D-глюкозид, 5 – β -D-ксилоза

обусловленной торсионными колебаниями $\tau(\text{CO})$, $\tau(\text{CC})$, зависит от ориентации гидроксильной группы у C(1) (рис. 4). В случае аксиального расположения этой связи (α -D-глюкоза, α -D-сорбоза) наблюдается интенсивное поглощение около 300 см^{-1} , при экваториальном (β -D-глюкоза, метил- β -D-глюкозид, β -D-ксилоза) – около $312\text{--}325 \text{ см}^{-1}$. Более высокое значение частоты $\tau(\text{CO})$ при экваториальной ориентации связи CO, возможно, связано с влиянием неподеленной электронной пары атома кислорода пиранозного цикла. Расчеты пространственной структуры и колебательных спектров моносахаридов, различающихся стереохимическим расположением связей CO у атомов C(1)–C(4), подтверждают зависимость торсионных колебаний от конфигурации этой группы.³² Однако в расчетах получена иная тенденция изменения частот при переходе от аксиальных к экваториальным аномерам. Это можно объяснить тем, что в расчетах, проводимых для изолированных систем, не учитывали эффекты межмолекулярных взаимодействий и кристаллической упаковки. Действительно, теоретический анализ спектра α -D-глюкозы с учетом кристаллического поля³³ показал зависимость частот торсионных колебаний от межмолекулярных взаимодействий – водородных связей, определяющих кристаллическую упаковку молекул. Наряду с этим, согласно расчетам,^{25, 29, 31, 32} торсионные колебания с частотами $280\text{--}330 \text{ см}^{-1}$ определяются ориентацией связи CO оксиметильной группы у атома C(6). Конформационная чувствительность торсионных колебаний довольно подробно рассматривалась в работах.^{25, 29} Наиболее существенным оказалось влияние ориентации оксиметильной группы на торсионные колебания $\tau(\text{CO})$ в области $160\text{--}400 \text{ см}^{-1}$: в зависимости от ориентации связей CO и OH фрагмента CH_2OH обнаружено изменение частот на $30\text{--}60 \text{ см}^{-1}$. При плавлении моносахаридов отмечалось усложнение контура полосы поглощения $\tau(\text{CO})$ за счет появления новых составляющих компонент. Одна из возможных причин этого – конформационные превращения, сопровождающие плавление образцов. Влияние пространственного расположения структурных фрагментов моно- и дисахаридов на частоты колебаний при $400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ систематизировано в работах.^{29, 35} Согласно расчетам, в этом интервале расположены

частоты деформационных колебаний групп CCO, CON при атомах C(1), C(6) и торсионные колебания связи C–OH. Показано, что переход от *гош*- к *транс*-ориентации связи C(6)–O(6) (относительно связи C(5)–H(5)) сопровождается повышением частот $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{CON})$ при $620, 470 \text{ см}^{-1}$ на $30\text{--}40 \text{ см}^{-1}$. Расчеты позволили объяснить экспериментально наблюдаемые отличия в спектрах кристаллов и расплавов β -D-глюкозы и метил- β -D-глюкозида в области $400\text{--}660 \text{ см}^{-1}$ различием в конформации фрагментов у атомов C(1) и C(6). Обнаружена и конфигурационная зависимость частот в области $400\text{--}660 \text{ см}^{-1}$ (см.²⁹). Отличительный признак спектра моносахарида с аксиальной ориентацией (α -D-глюкоза) – появление полос поглощения при $514, 529, 566 \text{ см}^{-1}$. Эта же область частот чувствительна к типу связывания глюкозных остатков в дисахаридах. В случае α -конфигурации C–O–C (мальтоза) в спектре видны отчетливые полосы поглощения при $518, 541 \text{ см}^{-1}$. Для β -конфигурации (целлобиоза) характерно интенсивное поглощение при 465 и 486 см^{-1} .

Нитропроизводные моно- и дисахаридов являются моделями мономерного звена нитрата целлюлозы. В работах^{26, 29} впервые анализировали низкочастотные спектры избирательно замещенных нитратов метил- β -D-глюкозида: 2,3-динитро-, 2,3,6-тринитро- и 2,3,4,6-тетранитрометил- β -D-глюкозида (рис. 5). Согласно расчетам, частоты и формы нормальных колебаний^{36–39} полос поглощения в интервале $400\text{--}660 \text{ см}^{-1}$ определяются, в основном, деформационными колебаниями с участием групп атомов CCO, CON, ONO; в интервале частот $200\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ – торсионными $\tau(\text{CO})$, $\tau(\text{NO})$ и деформационными $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{ONO})$ колебаниями. Особенности межмолекулярных взаимодействий и конформация гидроксильных и нитратных групп в кристаллах и расплавах обуславливают контур и положение полос поглощения. Чувствительность деформационных колебаний при $400\text{--}660 \text{ см}^{-1}$ к пространственной ориентации нитратных групп была предсказана с помощью расчетов.^{29, 37, 38} Особенность спектров нитратов метил- β -D-глюкозида – поглощение в области $540\text{--}548 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5). Согласно расчетам эти частоты характерны для деформационных колебаний с участием нитратных групп: ON(2)O в динитрате, ON(6)O, CON(6) в тринитрате и ON(2)O и ON(4)O в тетра-

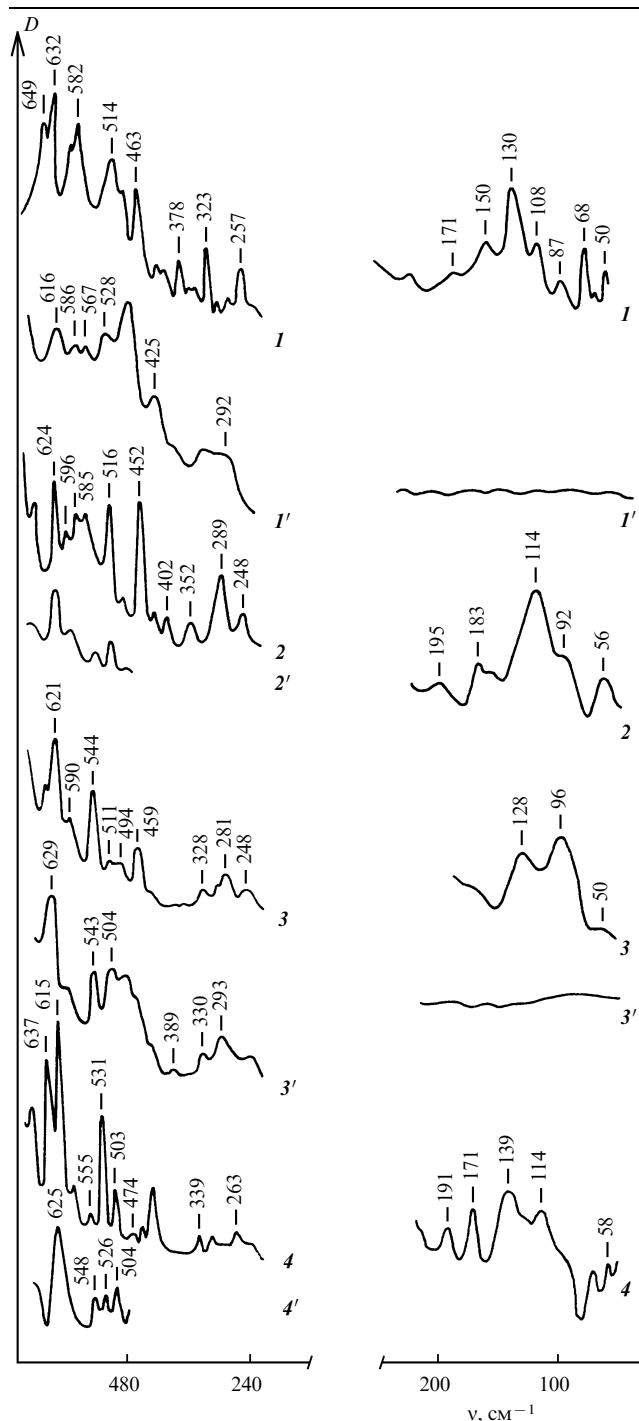


Рис. 5. ИК-Спектры нитратов метил- β -D-глюкозида: 1 – метил- β -D-глюкозид, 2 – 2,3-динитро-, 3 – 2,3,6-тринитро-, 4 – 2,3,4,6-тетранитрометил- β -D-глюкозид; 1', 2', 3', 4' – спектры соответствующих расплавов

нитрате метил- β -D-глюкозида. Поглощение в этом интервале частот предложено использовать для анализа положения нитратных групп. Частоты в области $30\text{--}200\text{ см}^{-1}$ чувствительны к особенностям кристаллической структуры и характеру упаковки молекул в кристалле (рис. 5).

Анализ спектров модельных соединений позволил интерпретировать низкочастотные спектры целлюлозы и ее нитратов.

III. Целлюлоза разной степени структурной упорядоченности

Свойства полимера определяются как строением его элементарного звена, так и макромолекулы в целом.^{9,40} Межмолекулярные силы взаимодействия между полимерными цепями существенно слабее, чем внутримолекулярные и, в первом приближении, их влияние на колебательный спектр можно рассматривать как возмущающий фактор. Как упоминалось выше, при интерпретации спектра целлюлозы используется сравнительный анализ спектров полимера и соответствующих низкомолекулярных аналогов. Идентичность структурных элементов целлюлозы, β -D-глюкозы и целлобиозы обуславливает ряд схожих полос поглощения в интервале частот деформационных $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{CON})$ и торсионных $\tau(\text{CO})$, $\tau(\text{CC})$ колебаний в области $200\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (рис. 6). Диффузный сложный контур полос поглощения в спектре целлюлозы в сравнении со спектрами низкомолекулярных аналогов объясняется особенностью структуры ее макромолекул: многообразием меж- и внутримолекулярных взаимодействий, конформационными свойствами фрагментов полимерной цепи. В области частот колебаний кристаллических решеток ($30\text{--}200\text{ см}^{-1}$) различия в спектрах целлюлозы и модельных соединений более существенны (рис. 7). В спектре целлюлозы наблюдаются полосы средней интенсивности при 70, 100, 170 см^{-1} . Ряд полос, характерных для моно- и дисахаридов,

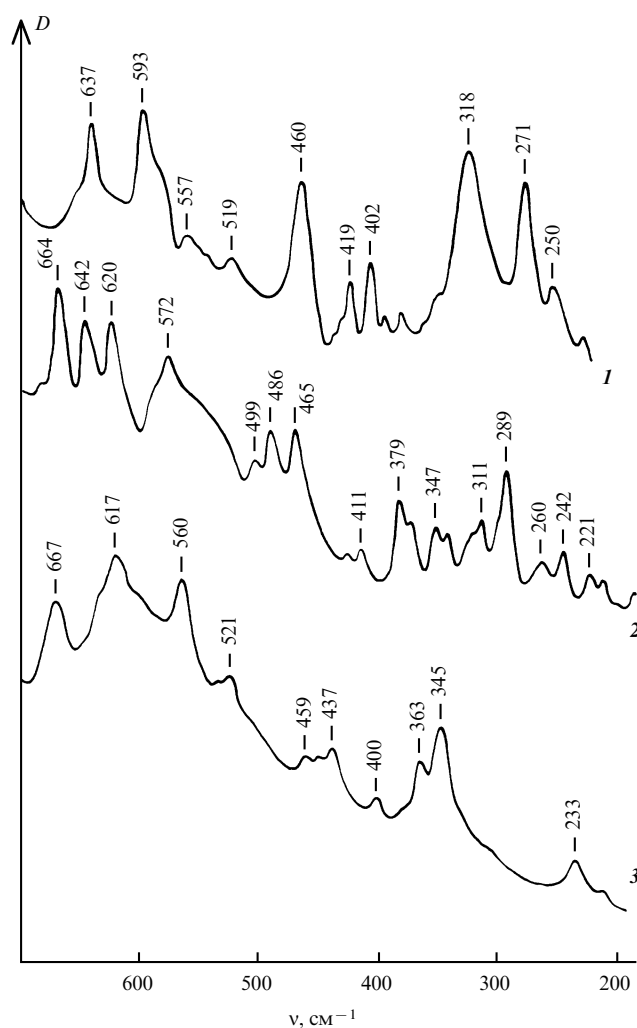


Рис. 6. ИК-Спектры β -D-глюкозы (1), целлобиозы (2), целлюлозы (3) ($200\text{--}700\text{ см}^{-1}$)

исчезает. Причина этого – сложная структурная организация высокоупорядоченных образований целлюлозы.^{28, 29}

В структуре целлюлозы различают межмолекулярную упорядоченность (двух-, трехмерную), определяемую конформацией цепей макромолекул и системой межмолекулярных взаимодействий, и внутримолекулярную, характеризующую конформациями пиранозных циклов, гидроксильных групп и взаимным пространственным расположением элементарных звеньев. Экспериментальные методы^{41–44} дают возможность оценить степень упорядоченности полимера. Методы рентгеновской дифракции позволяют оценить межмолекулярную трехмерную упорядоченность. В ИК-спектрах с помощью анализа поглощения в областях 1200–1400, 800–900 см^{-1} определяют внутримолекулярную упорядоченность, связанную с вращением групп CH_2OH в упорядоченных участках целлюлозы.^{3, 4} Изучение спектров в интервале 30–200 см^{-1} в этом плане особенно ценно, поскольку низкие частоты характерны для колебаний более сложных структурных элементов – кристаллических решеток и полимерных цепей.^{11, 12} Детальный количественный анализ низкочастотных полос поглощения в спектрах различных по упорядоченности хлопковых и древесных целлюлоз проведен в работах.^{28, 29} Ниже 200 см^{-1} в спектре разупорядоченной целлюлозы отчетливых полос поглощения не обнаружено. Для высокоупорядоченной целлюлозы характерны полосы при 70, 100, 170 см^{-1} , которые являются признаком кристаллического строения и могут использоваться для количественного определения степени упорядоченности

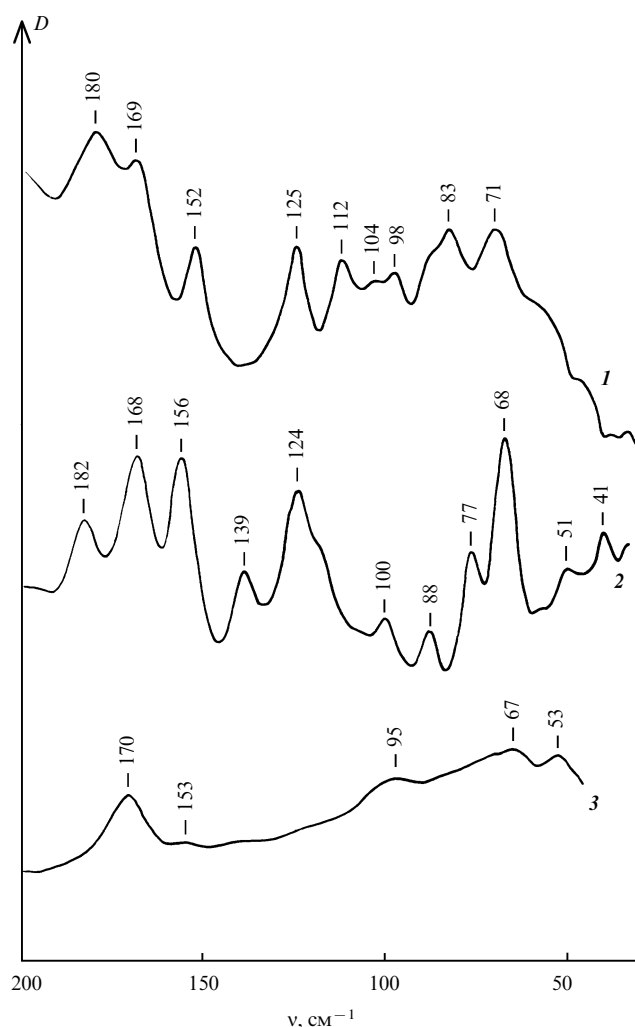


Рис. 7. ИК-Спектры β -D-глюкозы (1), целлобиозы (2), целлюлозы (3) (30–200 см^{-1})

Таблица 2. Оценка степени упорядоченности целлюлоз по спектральным и рентгенографическим данным

Целлюлоза	ИК-спектроскопия ²⁹	Рентгеноструктурный анализ ^{42, 43}
Микрокристаллическая	—	0.64
Хлопковая	0.45	0.50
Древесная	0.36	0.41
Мерсеризованная	0.14	0.42
Обработанная жидким аммиаком	0.22	—

целлюлозы.²⁹ Согласно известной методике спектральной оценки степени упорядоченности полимеров,⁹ закон Ламберта – Бера для значения оптической плотности полосы «кристалличности» (170 см^{-1}) определяется соотношением вида

$$D_{\text{отн}} = \varepsilon_{\text{отн}} K,$$

где $D_{\text{отн}}$ – отношение оптических плотностей полос поглощения при 170 см^{-1} к оптической плотности «стандартной» полосы поглощения при 520 см^{-1} (интенсивность этой полосы поглощения не зависит от обработки целлюлозы), $\varepsilon_{\text{отн}}$ – значение относительного коэффициента поглощения при названных частотах, K – степень упорядоченности (объемная концентрация упорядоченной фракции). Значение $\varepsilon_{\text{отн}}$ можно определить с помощью измерения $D_{\text{отн}}$ в спектре микрокристаллической целлюлозы с известным значением K , равным 0.64 (см.⁴³); в этом случае $K = 0.54 D_0$.

тн. Спектральные оценки степени упорядоченности природных целлюлоз по низкочастотным спектрам и на основе рентгенографических исследований приведены в табл. 2. Таким образом, с помощью ИК-спектров можно дать количественную оценку степени не только внутримолекулярной, но и межмолекулярной (двух-, трехмерной) упорядоченности целлюлозы.

IV. Целлюлоза различного происхождения и разных структурных модификаций

Целлюлоза может находиться в различных структурных модификациях.¹ Основными являются: целлюлоза I (Ц I) – природная целлюлоза и целлюлоза II (Ц II), полученная из природной при взаимодействии с концентрированными растворами щелочи (NaOH). При обработке Ц I и Ц II жидким аммиаком с последующим удалением паров NH_3 получается целлюлоза III (Ц III).

Существенные различия между Ц I и Ц II обнаруживаются при исследовании этих структурных модификаций методом ИК-спектроскопии.^{3–7, 45–47} В ИК-спектрах Ц II, по сравнению с Ц I наблюдается уширение полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ (3000–3600 см^{-1}), изменение интенсивностей полос поглощения при 1300–1500 и 900 см^{-1} . Спектральные различия Ц I и Ц II отражают отмеченные в теоретических расчетах^{48–51} различия в системе водородных связей и ориентации оксиметильных и гидроксильных групп. В работах^{45–47} установлены спектральные изменения при структурном переходе Ц I в Ц II (в процессе мерсеризации). Процесс контролировали, измеряя значения оптических плотностей полос поглощения при 1375 и 1325 см^{-1} . Установлена линейная зависимость интенсивностей полос поглощения при 900 и 1430 см^{-1} от концентрации гидроксида натрия.⁴⁶ Спектральные особенности Ц I и Ц II объясняют конформацией оксиметильных групп – в спектре природной целлюлозы основной вклад в формирование полосы поглощения при 900 см^{-1} вносят оксиметильные группы разупорядоченных областей, в спектре гидратцеллюлозы – оксиметильные группы упорядоченных областей. Анализ характеристик

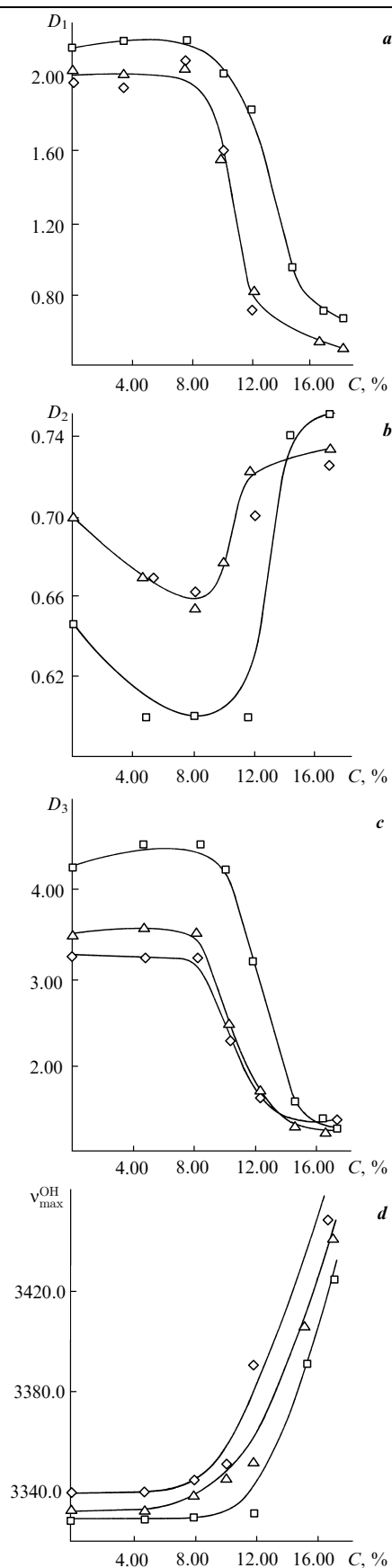


Рис. 8. Зависимость соотношения интенсивностей $D_1(a)$, $D_2(b)$, $D_3(c)$ и максимума $\nu(\text{OH})$ (d) полос поглощения от концентрации (C , %) гидроксида натрия: 1 – ХЦ, 2 – ДЦВ, 3 – ДЦБ

полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ ($3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) показал,⁴⁵ что процесс мерсеризации целлюлозы связан с увеличением числа более слабых водородных связей. Исследованиям низкочастотных спектров целлюлоз различных модификаций посвящены работы.^{52–54} Наиболее выражены различия в ИК-спектрах в области частот $300\text{--}500\text{ см}^{-1}$. В спектрах комбинационного рассеяния света Ц I и Ц II также наблюдали отличия в области $200\text{--}600\text{ см}^{-1}$. По данным работы⁵³ эти спектральные особенности обусловлены спецификой взаимной ориентации D -глюкозных остатков полимерной цепи. В работах^{26,29} проведено подробное исследование спектров целлюлоз различных структурных модификаций в интервале частот $30\text{--}700\text{ см}^{-1}$ с использованием данных по модельным соединениям. Обнаружены особенности в спектрах целлюлоз I, II и III в области частот колебаний упорядоченных структурных элементов – кристаллических решеток, полимерных цепей ($30\text{--}200\text{ см}^{-1}$). В Ц I и Ц II решеточные колебания имеют частоты $100, 170\text{ см}^{-1}$, в Ц III – 125 и 170 см^{-1} . В области частот $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ отмечено сложное многокомпонентное поглощение с максимумами при $364, 344$ (Ц I), $380, 351$ (Ц II) и 349 см^{-1} (Ц III). Эти колебания конформационно чувствительны²⁹ и определяются пространственной ориентацией оксиметильных групп. Расчеты показали,²⁹ что колебания с частотами 340 см^{-1} характерны для *гош*-ориентации связи CO группы CH_2OH независимо от расположения OH . Эти колебания более отчетливы в Ц I, что указывает на преобладание *гош*-конформации в этой структурной модификации. Полученные данные согласуются и с результатами конформационных расчетов изолированной спирали целлюлозы I (см.^{48–51}). По мнению авторов работы,²⁹ более отчетливое проявление компоненты при 380 см^{-1} обусловлено реализацией *гош*-конформации связи CO при *гош*-, *транс*-ориентации гидроксильной группы. Соотношение интенсивностей компонент полосы поглощения $300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ используется для сравнительной оценки конформационного состава оксиметильных групп в различных целлюлозах. Как видно из табл. 3, конформации оксиметильных групп схожи в целлюлозах различного происхождения и способа получения и различны в Ц I и в Ц II. Анализ спектров модельных дисахаридов^{28,29} показал возможность оценки сравнительной ориентации глюкозных остатков вдоль гликозидной связи по полосам поглощения в области частот $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$. В спектрах целлюлоз в этом интервале наиболее отчетливы полосы 520 и 560 см^{-1} . Количественная оценка на основе интенсивностей этих полос поглощения (табл. 3) указывает на существенные различия целлюлоз в зависимости от модификации. Происхождение и способ получения целлюлозы меньше влияют на упорядоченность макромолекул и конформационные свойства отдельных фрагментов.

Низкочастотные ИК-спектры были использованы для выявления механизма структурной (физической) модификации целлюлозы при обработке ее раствором гидроксида натрия. Известно, что гетерогенность структуры целлюлозы определяет двухстадийность мерсеризации. На начальной стадии происходит заполнение межволоконного пространства (пропитка пор), затем – диффузия реагента в целлюлозные волокна. Важно было зафиксировать вторую стадию реакции. Именно в этот момент наблюдались основные структурные изменения целлюлозы на молекулярном и надмолекулярном уровнях. В работе²⁹ на основе спектральных данных выделены три стадии структурных изменений хлопковых и древесных целлюлоз. На первой стадии (рис. 8) при содержании гидроксида натрия до 8% структура целлюлоз почти неизменна. В этом случае щелочным раствором заполняются межволоконные поры. Во второй стадии мерсеризации, с проникновением реагента внутрь волокна ($8\text{--}14\%$), в спектрах резко изменяются соотношения интенсивностей полос поглощения D_{560}/D_{520} (D_1), отра-

Таблица 3. Соотношение интенсивностей низкочастотных полос поглощения различных целлюлоз^{28, 29}

$D_{\text{отн}}$	Происхождение			Способ получения			Структурная модификация		
	ХЦ	ДЦВ	ДЦБ	СФИ	СФА	АК	I	II	III
363/344	0.65	0.73	0.70	0.72	0.70	0.71	0.65	0.85	0.78
560/520	2.18	2.22	2.06	2.02	2.41	2.32	2.18	0.61	1.35

Примечание. ХЦ – хлопковая целлюлоза, ДЦВ – древесная целлюлоза в форме волокна, ДЦБ – древесная целлюлоза в форме бумаги, СФИ – целлюлоза, полученная сульфитным способом, СФА – целлюлоза, полученная сульфатным способом, АК – целлюлоза, полученная азотнокислым способом.

жающих особенности ориентации элементарных звеньев макромолекул, D_{363}/D_{344} (D_2) и D_{1430}/D_{900} (D_3), связанных с пространственной ориентацией боковых фрагментов, в частности групп CH_2OH . Высоочастотное смещение максимума полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ вызвано увеличением числа энергетически более слабых водородных связей,^{15, 55} изменениями в системе внутримолекулярных водородных связей типа $\text{O}(2) - \text{H} \cdots \text{O}'(6)\text{H}$, $\text{O}'(6)\text{H} \cdots \text{O}(2)$. Эти особенности тесно связаны с конформационным составом оксиметильных групп. Анализ полосы «кристалличности» (170 см^{-1}) показал, что вторая стадия мерсеризации (8–12%) сопровождается резким разупорядочением целлюлозных цепей (степень кристалличности K понижается с 0.44 до 0.16). При концентрации раствора 14–18% (третья стадия мерсеризации) спектральные изменения, связанные с отмеченными структурными превращениями, постепенно завершаются. Предложен метод контроля количества ЦІ, перешедшей в ЦІІ, по значениям оптических плотностей низкочастотных полос поглощения.^{28, 29}

V. Формирование структуры нитрата целлюлозы

Нитрование целлюлозы также, как и процесс мерсеризации, происходит в гетерогенной среде, скорость нитрования определяется соотношением между скоростью диффузии реагента внутрь волокна и скоростью химической реакции. В свою очередь, химическая реакция и диффузия реагента связаны с доступностью реакционных центров (гидроксильных групп) и структурой исходной целлюлозы.¹ ИК-Спектроскопия в сочетании с другими физико-химическими методами, в частности, с рентгеноструктурным анализом и спектроскопией ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе, является эффективным методом изучения формирования структуры нитрата целлюлозы.^{3, 7} Спектры нитрата целлюлозы в области частот $600 - 4000 \text{ см}^{-1}$ содержат характерные для нитратных групп полосы поглощения: интенсивное поглощение в области частот $1500 - 1700 \text{ см}^{-1}$ и $1200 - 1300 \text{ см}^{-1}$, обусловленное соответственно антисимметричными и симметричными колебаниями $\nu(\text{NO}_2)$, полосы поглощения средней интенсивности при $650, 750$ и 840 см^{-1} , относящиеся к $\nu(\text{NO})$ и $\delta(\text{ONO}_2)$ (см.^{56, 57}). Кроме того, в ИК-спектрах не полностью этерифицированных образцов в области частот $3100 - 3600 \text{ см}^{-1}$ имеется размытое поглощение остаточных групп OH . Положение максимума этой полосы свидетельствует о присутствии в нитратах целлюлозы (НЦ) слабых водородных связей типа $\text{OH} \cdots \text{ONO}_2$ (см.⁵⁶). В работах^{58–60} проводили анализ молекулярной структуры НЦ в зависимости от происхождения целлюлозы и состава нитрующей смеси. Для спектральной оценки равномерности замещения гидроксильных групп использовали степень асимметрии контура полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ (см.⁶¹). Показано, что в процессе нитрования целлюлозы азотной кислотой в среде с хлористым метиленом происходит достаточно равномерное замещение гидроксильных групп. Это связано со способностью хлористого

метилена разрыхлять упаковку полимерных цепей, что облегчает проникновение нитрующего агента к реакционным центрам.⁵⁸

В ряде работ^{57, 62–66} было предложено использовать полосу поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{ONO}_2)$ ($1500 - 1700 \text{ см}^{-1}$) в аналитических целях для определения содержания азота и места локализации нитратных групп. Однако исследование модельных соединений^{62, 63} и НЦ в различных агрегатных состояниях^{4, 64} показало неоднозначность определения этих структурных параметров. Сложный контур полосы поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ обусловлен наложением эффектов кристаллической упаковки молекул, межмолекулярных взаимодействий, окружения нитратных групп, их конформационного состояния. Спектральное проявление каждого из указанных эффектов определялось агрегатным состоянием исследуемого образца НЦ, степенью его этерификации.

Теоретическое изучение конформационных свойств мономерных и димерных фрагментов макромолекул тринитрата целлюлозы (ТНЦ) в рамках метода атом-атомных потенциалов описано в работах.^{65, 66} Установлены устойчивые конформации, определяемые вращением вокруг связей CO и CC . Показано, что в случае нитратных групп у атомов $\text{C}(2)$ и $\text{C}(3)$ преимущественно могут реализоваться четыре поворотных изомера. Группа CH_2ONO_2 имеет большое число устойчивых конформаций. В работе⁶⁶ проведен расчет конформаций димерного фрагмента (элементарного звена) макромолекулы тринитрата целлюлозы. При анализе потенциальной поверхности как функции торсионных углов при гликозидной связи, определяющих конформацию остова цепи, выявлены две области с низкими значениями энергии в интервалах от 0 до 20° и от 20 до 40° . Установлено, что разрешенная область возможных конформаций НЦ меньше подобной области в целлюлозе, что свидетельствует о более низкой конформационной лабильности мономерных звеньев ТНЦ в сравнении с целлюлозой. Реализующиеся пространственные формы макромолекул определяются, в основном, ориентацией боковых фрагментов.³ Как и в случае ТНЦ, конформационный анализ частично замещенных нитратов целлобиозы показал наличие двух глубоких минимумов на потенциальных поверхностях.⁶⁷ Авторами отмечено лишь незначительное отличие крутизны формы поверхности потенциальной энергии частично и полностью замещенных нитратов целлобиозы. Кроме того, в частично замещенных нитратах целлобиозы предполагают образование внутримолекулярных водородных связей типа $\text{O}(3)\text{H} \cdots \text{O}(5)$ и $\text{O}(3)\text{H} \cdots \text{O}(2)\text{H}$ либо $\text{O}(3)\text{H} \cdots \text{O}(2)\text{NO}_2$. Они имеют существенное значение в стабилизации нитрата целлобиозы. Возможность образования водородных связей в частично замещенных нитратах целлюлозы подтверждена ранее при анализе экспериментальных спектров.

Исследованиям низкочастотных спектров НЦ посвящены работы.^{29, 68–71} Высокая чувствительность низкочастотных колебаний к особенностям кристаллической и молекулярной структуры позволила авторам решить ряд практических задач, связанных с оценкой кинетики нитрования целлюлозы. Как известно, при нитровании целлюлоз в процессе химических превращений происходит образование новых структур.³

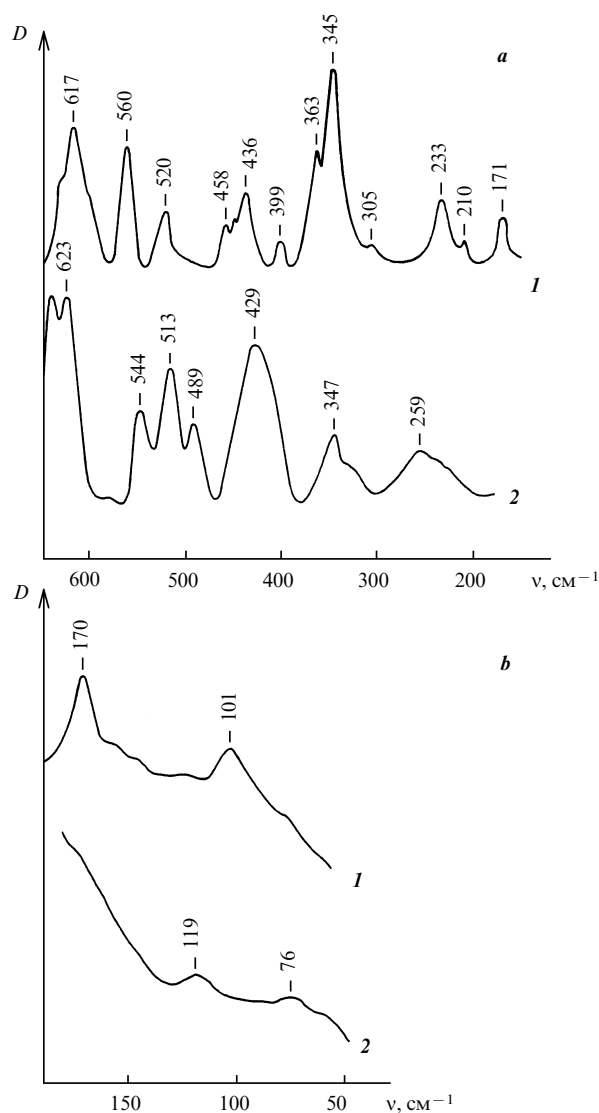


Рис. 9. ИК-Спектры целлюлозы (1) и нитрата целлюлозы (2); (200–700 cm^{-1})

Важным является установление взаимосвязи между стадиями химического синтеза, определяемого кинетическими и диффузионными процессами, и стадиями структурного превращения, характеризующимися разупорядочением целлюлозных цепей, взаимной ориентацией мономерных звеньев, конформационным состоянием фрагментов макромолекул. Исследованы спектры нитратов целлюлоз, различных по степени замещения (γ).

На рис. 9 приведены низкочастотные спектры целлюлозы и НЦ. Частоты и отнесение колебаний приведены в табл. 4. Как показал анализ модельных соединений, в спектрах условно можно выделить область внутримолекулярных колебаний макромолекул (200–700 cm^{-1}) и область частот межмолекулярных колебаний упорядоченных полимерных цепей (30–200 cm^{-1}). В процессе нитрования изменяется практически весь низкочастотный спектр. В области частот внутримолекулярных колебаний существенны изменения в интервале 480–600 cm^{-1} . Многокомпонентное поглощение, наблюдаемое в этой области частот, обусловлено смешанными колебаниями с участием групп атомов CCO, CON, ONO (см. ^{29, 36–39}). Положение полос и их интенсивность зависят от степени замещения. Так, при малых γ в спектрах отчетливы полосы с максимумами при 560 и 520 cm^{-1} . Интенсивность полосы 560 cm^{-1} уменьшается с увеличением степени замещения. Объясняется это особенностью окруже-

ния углеродного атома гликозидной связи C–O–C, ориентацией мономерных звеньев. Эти структурные изменения наиболее существенны в первой стадии химического синтеза (до степени замещения, равной 1.6). Важными являются выводы, полученные для колебаний с частотами 480–600 cm^{-1} . Увеличение интенсивности поглощения при 544 cm^{-1} объясняется замещением гидроксильных групп, локализованных у атома C(6). Триpletная структура данной полосы поглощения с максимумами при 490, 513 и 544 cm^{-1} , проявляющаяся в спектрах при степени замещения большей 1.6 (вторая стадия химического синтеза), приписана образованию тринитратных звеньев НЦ.

В интервале частот 300–500 cm^{-1} , где, согласно расчетам, ^{29, 38} проявляются колебания $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{CON})$, $\delta(\text{ONO})$, $\tau(\text{CO})$ и $\tau(\text{NO})$, при увеличении интенсивности полосы поглощения 436 cm^{-1} уменьшается интенсивность поглощения при 344 cm^{-1} . Эти спектральные изменения в процессах нитрования связывают с ростом содержания нитратных и уменьшением количества остаточных гидроксильных групп. Спектры в данной области конформационно чувствительны. ^{27–29, 38} При степенях замещения 1.6–1.8 конформационная структура нитратных и остаточных гидроксильных групп практически стабилизируется. В области частот 200–300 cm^{-1} при увеличении степени замещения целлюлозы частоты торсионных колебаний $\tau(\text{CO})$, $\tau(\text{NO})$ смещаются с 233 до 251 cm^{-1} . Причина этому – возрастание барьера внутреннего вращения нитратных групп в сравнении с гидроксильными.

Для анализа изменений кристаллической структуры целлюлозы использовано поглощение при 170 cm^{-1} . Наблюдали существенное разупорядочение целлюлозных цепей при степени замещения 1.6. Наряду с этим, в спектрах НЦ с ростом γ отмечено появление новых полос поглощения при 80 и 120 cm^{-1} , отнесенных к низкочастотным колебаниям макромолекул НЦ в упорядоченных участках. Разрушение кристаллической структуры целлюлозы и присутствие элементов упорядоченной структуры НЦ при степени замещения 1.6 подтверждается и результатами рентгенографического анализа. ⁶⁷

Таблица 4. Экспериментальные и теоретически рассчитанные частоты нормальных колебаний нитрата целлюлозы ^{29, 38}

$\nu_{\text{расч.}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп.}}, \text{cm}^{-1}$	Отнесение
644с	643 ^a	$\delta(\text{CON}(2)) \delta(\text{ON}(6)\text{O}) \delta(\text{CC}(4)\text{O})$
623с	626 ^a	$\delta(\text{CON}(2)) \delta(\text{CON}(3)) \delta(\text{CC}(2)\text{O})$
593пл	601 ^a	$\delta(\text{ON}(3)\text{O}) \delta(\text{CC}(1)\text{O}) \delta(\text{CC}(3)\text{O})$
580сл	—	—
576сл	560 ^a	$\delta(\text{C}(2)\text{C}(1)\text{O}(5)) \delta(\text{C}(4)\text{C}(5)\text{O}(5))$
544ср	540	$\delta(\text{ON}(6)\text{O}) \delta(\text{C}(4)\text{C}(5)\text{O}(5))$
513ср	—	—
490ср	484 ^a	$\delta(\text{ON}(6)\text{O}) \delta(\text{ON}(2)\text{O}) \delta(\text{CON}(3))$
450пл	441	$\delta(\text{ON}(2)\text{O}) \delta(\text{CON}(6))$
428с	425	$\delta(\text{ON}(3)\text{O}) \delta(\text{ON}(2)\text{O})$
370пл	—	—
348ср	360 ^a	$\tau(\text{N}(6)\text{O})$
332пл	322 ^a	$\delta(\text{OC}(1)\text{O}) \delta(\text{C}(4)\text{C}(5)\text{O}(6))$
307пл	303 ^a	$\tau(\text{N}(6)\text{O})$
280пл	—	—
253ср	247 ^a	$\tau(\text{N}(6)\text{O})$
242пл	—	—
120сл	—	—
80сл	—	—

Примечание. Полосы поглощения: с – сильные, ср – средние, пл – в виде плеча.

^a Конформационно-чувствительные частоты колебаний.

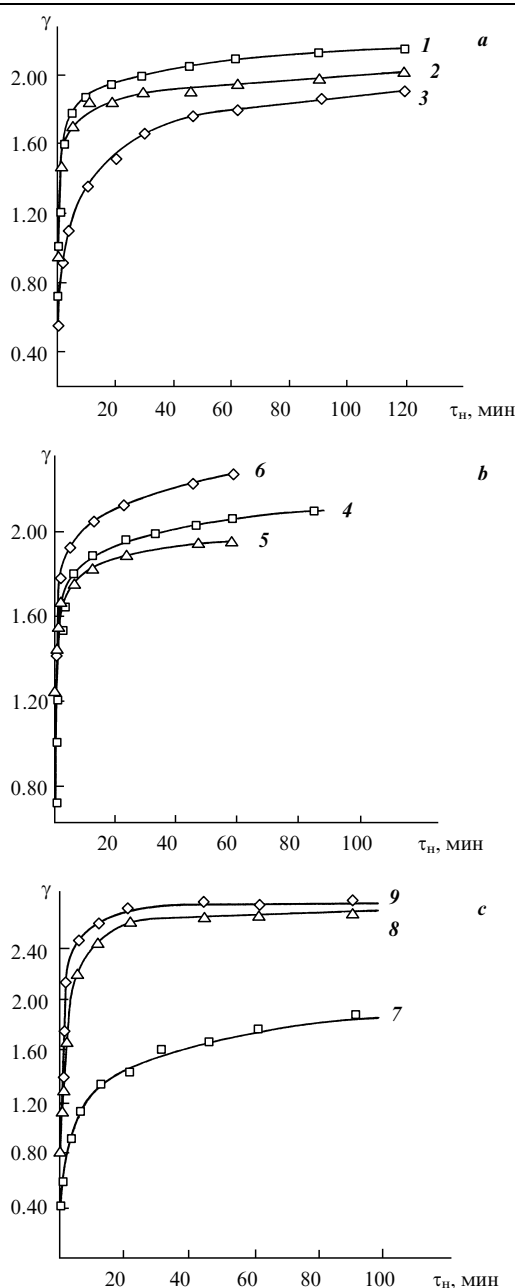


Рис. 10. Кинетика нитрования; а – ХЦ (1), ДЦВ (2), ДЦБ (3); б – ХЦ I (4), ХЦ II (5), ХЦ III (6); в – ХЦ в реакционных смесях с различным содержанием воды (С, %): 15% – (7), 5% – (8) и 0% – (9)

VI. Кинетика нитрования целлюлоз различного биологического происхождения и разных структурных модификаций

Химические превращения целлюлозы, формирование структуры НЦ во многом определяются биологическим происхождением, структурной модификацией целлюлозы и условиями ее нитрования. Работы^{58, 59, 72} посвящены рентгеноструктурному анализу особенностей образования кристаллической структуры различных НЦ. С использованием спектроскопии ЯМР ¹³С и ЯМР ¹⁵N высокого разрешения^{73–77} анализировали формирование мономерного состава НЦ. Работы^{28, 29, 69–71} посвящены исследованиям низкочастотных ИК-спектров нитратов хлопковых целлюлоз (НХЦ), древесных целлюлоз в форме волокна (НДЦВ) и бумаги (НДЦБ), а также нитратов разных типов целлюлоз (НХЦ II, НХЦ III). Изучено также влияние состава нитрующей смеси на формирование структуры нитрата целлюлозы. Полученные кинетические зависимости приведены на рис. 10. Они достаточно хорошо описываются зависимостью, сходной с представленной в работах:^{78, 79}

$$\gamma = \gamma_0(1 - \exp(-k \tau^\alpha)),$$

где $K = k^{1/\alpha} \cdot \alpha$ – константа скорости реакции. Параметры этого уравнения представлены в табл. 5. Наиболее сильно влияют на скорость реакции K физическая модификация целлюлозы и состав нитрующей смеси. Переход от первой (кинетической) ко второй (диффузионной) стадии химического синтеза происходит при степенях замещения от 1.6 до 2.2.

На рис. 11 приведены спектры низкодозамещенных НЦ (со степенями замещения γ , равными 0.5–1.8). Судя по спектрам, при отмеченных величинах γ в НХЦ и НДЦ независимо от состава нитрующей смеси сохраняются упорядоченные целлюлозные цепи. В нитратах целлюлоз, подвергнутых предварительной обработке (НХЦ II, НХЦ III), «аморфизация» целлюлозных цепей происходит практически в первые секунды нитрования. Для контроля изменений структуры фрагментов макромолекул можно использовать частоты внутримолекулярных колебаний в диапазоне 480–600 см⁻¹ ($\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{CON})$, $\delta(\text{ONO})$). Соотношение интенсивностей полос поглощения при 520 и 560 см⁻¹ характеризует особенности окружения гликозидной связи С–О–С (рис. 12). Зависимость приближенно представлена математическим выражением следующего вида:

$$D_1 = D_{1,0} \exp(-B \gamma),$$

где D_1 и $D_{1,0}$ – относительные оптические плотности при степени замещения γ и при γ , близком к нулю, соответственно; $D_{1,0}$ и B – константы, полученные опытным путем. Их значения для спектров нитратов различных целлюлоз приведены в табл. 6. Зависимость относительной оптической плотности полосы поглощения при 544 см⁻¹ от степени замещения (рис. 12), характеризующая накопление нитратных групп

Таблица 5. Постоянные кинетического уравнения нитрования целлюлозы $\gamma = \gamma_0(1 - \exp(-k \tau^\alpha))$

Постоянные	НХЦ	НДЦВ	НДЦБ(15%)	НХЦ II	НХЦ III	НДЦБ(5%)	НДЦБ(0%)
γ_0	2.13	2.01	1.86	1.99	2.30	2.70	2.75
k	0.83	0.93	0.39	1.46	1.24	0.70	1.00
K	0.14	0.33	0.08	1.09	0.60	0.26	0.47
α	0.38	0.40	0.51	0.27	0.27	0.52	0.47
δ^a	0.09	0.08	0.11	0.04	0.10	0.06	0.04

Примечание. НХЦ, НДЦВ, НДЦБ – нитраты целлюлоз, хлопковой, древесной в форме волокна и бумаги соответственно; в скобках указано содержание воды в нитрующей смеси $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} - 50:50:0$, 58:37:5, 58:27:15.

^a δ здесь и далее ошибка аппроксимации в %.

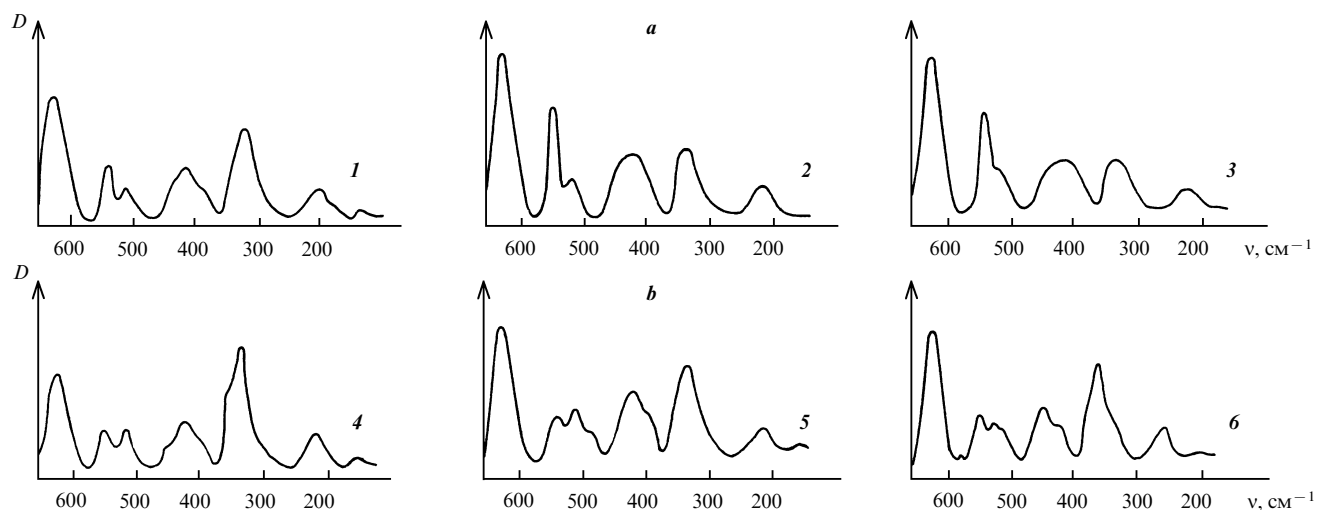


Рис. 11. ИК-Спектры НЦ со степенями замещения 0.5 – 1.8 (первая стадия химического синтеза); а – НЦ из ХЦ I (1), ХЦ II (2), ХЦ III (3); б – НЦ, полученные в реакционных смесях с различным содержанием воды: 0 (4), 5 (5), 15% (6)

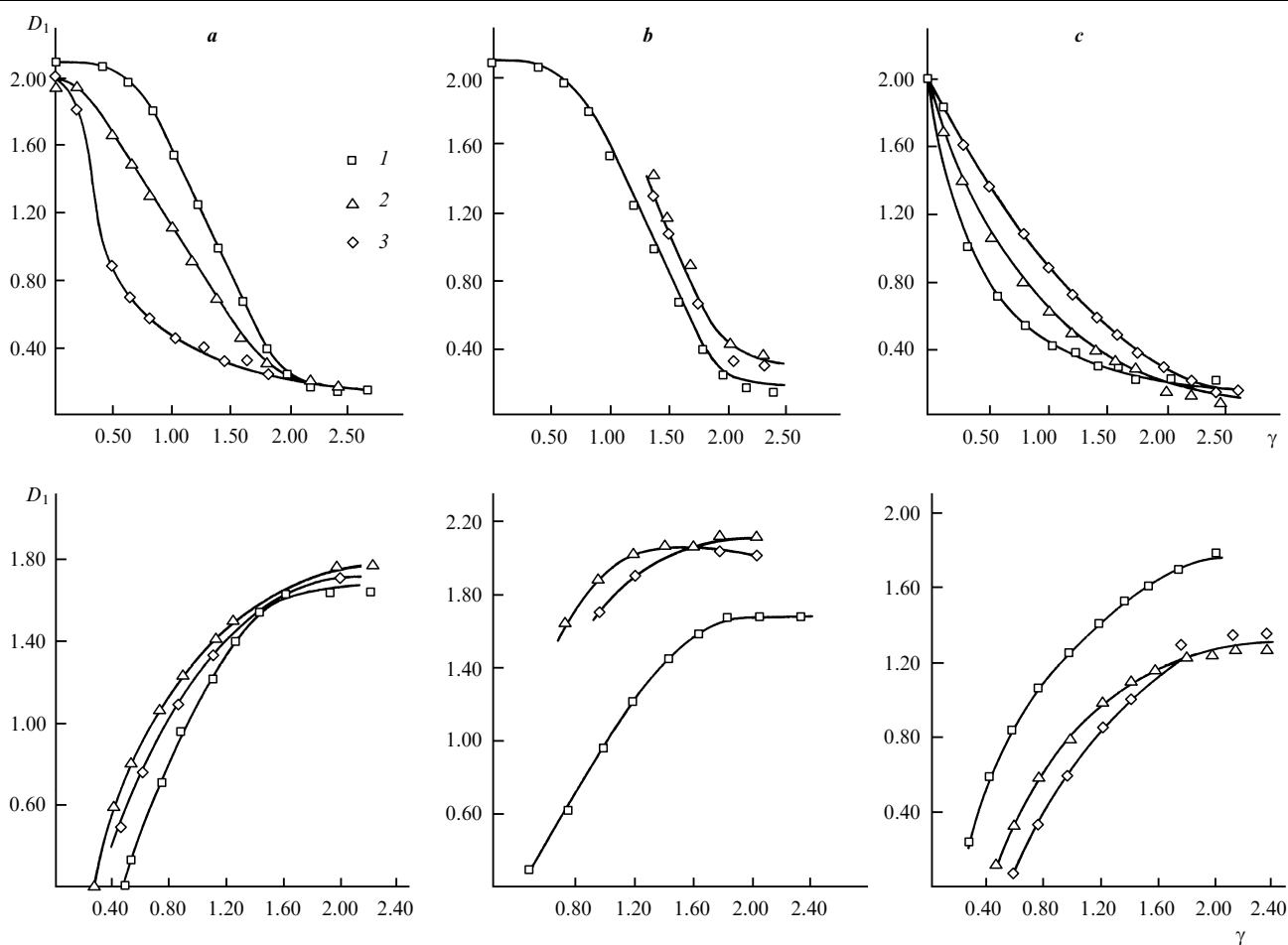


Рис. 12. Зависимость соотношения интенсивностей полос поглощения D_1 и D_2 от степени замещения (γ); а – НХЦ I (1), НДЦВ (2), НДЦБ (3); б – НХЦ I (1), НХЦ II (2), НХЦ III (3); с – НХЦ, полученные в реакционных смесях с различным содержанием воды: 0 (1), 5 (2) и 15% (3)

Таблица 6. Параметры уравнения зависимости $D_1(560/520 \text{ см}^{-1}) = D_{1,0}(560/520 \text{ см}^{-1}) \exp(-B \cdot \gamma)$

Постоянные	НХЦ	НДЦВ	НДЦБ(25%)	НХЦ II	НХЦ III	НДЦБ(5%)	НДЦБ(0%)
$D_{1,0}$	6.09	2.90	1.14	10.08	10.52	2.31	2.80
B	1.45	1.16	0.77	1.53	1.62	1.31	1.21
δ	0.15	0.13	0.14	0.14	0.12	0.04	0.15

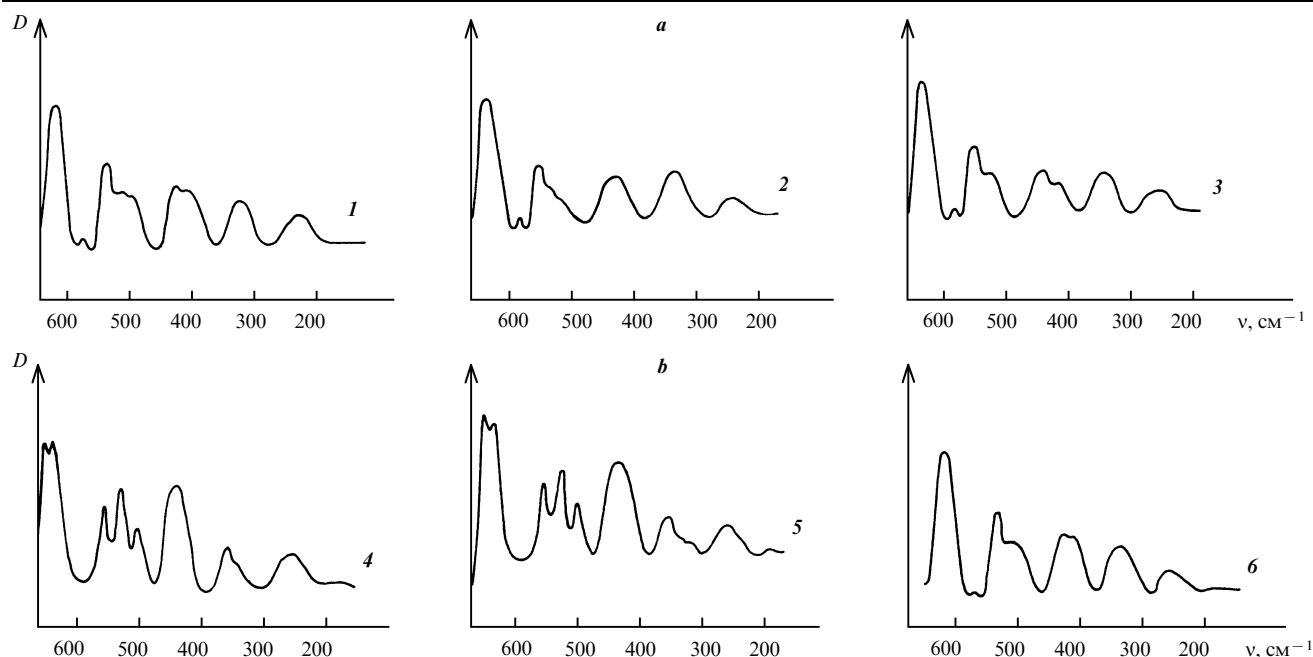


Рис. 13. ИК-Спектры НЦ со степенями замещения 1.6–2.8 (вторая стадия химического синтеза); а – НЦ из ХЦ I (1), ХЦ II (2), ХЦ III (3); б – НЦ, полученные в реакционных смесях с различным содержанием воды: 0 (4), 5 (5), 15% (6)

у атома С(6), представлена приближенно математическим выражением вида

$$D_2 = D_{2,0} (1 - \exp(-A \gamma^n)).$$

Постоянные, полученные опытным путем, величины A и n приведены в табл. 7. Значения констант D_0 , A и B максимальны для НХЦ II и НХЦ III. Учитывая отмеченную особенность упорядоченности остаточных целлюлозных цепей в низкозамещенных НЦ, авторы предполагают, что особенности пространственной ориентации мономерных звеньев, замещение первичных гидроксильных групп при нитровании ХЦ II и ХЦ III, связаны в основном с «аморфными» областями, при нитровании же ХЦ и ДЦ – с неоднородными по упорядоченности участками полимера. При $\gamma > (1.6–2.0)$ (вторая стадия химического синтеза) в спектрах НЦ (рис. 13) независимо от их биологического происхождения и структурной модификации, контур полосы поглощения при $480–600 \text{ см}^{-1}$ приобретает вид триплета с максимумами около 490 , 514 и 544 см^{-1} . На основе сравнения с экспериментальными и расчетными спектрами модельных соединений сделан вывод об образовании тринитратных звеньев при локализации нитратных групп у атомов С(2), С(3), С(6). Триплетная структура отчетливо проявляется при нитровании целлюлозы в безводных условиях. Полученные из спектров данные о структуре макромолекул НЦ находятся в хорошем согласии с результатами исследования мономерного состава НЦ методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии^{74–76}: образцы НЦ, полученные в безводной и разбавленной водой нитрующих смесях, характеризуются соответственно содержанием 75 и 46% тринитратных звеньев в полимерной цепи.

*
* *

Приведенные данные свидетельствуют о важной роли низкочастотной ИК-спектроскопии в изучении особенностей структуры моно- и полисахаридов, в том числе целлюлозы и ее нитратов. Сопоставление экспериментальных спектров с результатами расчетов частот и форм нормальных колебаний, а также пространственной структуры моно-, дисахаридов и их нитропроизводных позволил провести детальную интерпретацию низкочастотных колебаний. Установлены диапазоны частот колебаний кристаллических решеток ($30–200 \text{ см}^{-1}$), внутримолекулярных (деформационных и торсионных) колебаний ($200–700 \text{ см}^{-1}$). Показано, что частоты «решеточных» колебаний определяются структурой моно- и дисахаридов: химическим строением боковых фрагментов (ОН, ОСН₃, СН₂ОН, СН₂ОНО₂), пространственной ориентацией ОН-групп (аксиальная или экваториальная), особенностями связывания глюкозных остатков (α -, β -конфигурация). Важным является обнаружение конформационной чувствительности колебаний $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{CON})$, $\tau(\text{CO})$, $\tau(\text{NO})$ в области $200–700 \text{ см}^{-1}$, определение спектральных признаков локализации нитратных групп у атомов С(2), С(3), С(6) пиранозного цикла.

Особый интерес и практическую ценность представляет использование анализа модельных соединений при интерпретации низкочастотных спектров целлюлозы и НЦ с целью решения ряда структурных задач: определения трехмерной упорядоченности целлюлозы и НЦ, физической и химической модификации целлюлозы. Спектральное изучение меха-

Таблица 7. Параметры уравнения зависимости $D_2(544/520 \text{ см}^{-1}) = D_{2,0}(544/520 \text{ см}^{-1}) (1 - \exp(-A \gamma^n))$

Постоянные	НХЦ	НДЦВ	НДЦБ	НХЦ II	НХЦ III	НДЦБ(5%)	НДЦБ(0%)
$D_{2,0}$	1.70	1.80	1.85	2.15	2.00	1.33	1.34
A	0.75	0.90	1.13	2.11	2.11	0.77	0.47
n	2.62	1.34	1.91	2.83	2.05	2.77	1.26
δ	0.05	0.12	0.04	0.10	0.13	0.08	0.05

низма физической модификации целлюлозы при ее обработке водными растворами щелочи позволило определить три стадии структурных изменений полимера, определяемые упорядоченностью макромолекул, конформационным состоянием оксиметильных групп, системой водородных связей. Анализ формирования молекулярной и кристаллической структуры нитрата целлюлозы показал, что основные структурные изменения НЦ, связанные с разупорядоченностью целлюлозных цепей, пространственной ориентацией фрагментов макромолекул, нитратных и остаточных гидроксильных групп происходят в первой стадии химического синтеза при степени замещения НЦ, меньшей 1.6.

Литература

1. З.А.Роговин. *Химия целлюлозы*. Химия, Москва, 1972
2. И.А.Тарчевский, Г.Н.Марченко. *Биосинтез и структура целлюлозы*. Наука, Москва, 1985
3. Р.Г.Жбанков. *Инфракрасные спектры и структура углеводов*. Наука и техника, Минск, 1972
4. Р.Г.Жбанков, П.В.Козлов. *Физика целлюлозы и ее производных*. Наука и техника, Минск, 1983
5. Р.Г.Жбанков. *Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных*. Наука и техника, Минск, 1964
6. R.G.Zhbankov. *Infrared Spectra of Cellulose and its Derivatives*. Consultants Bureau, New York, 1966
7. Р.Г.Жбанков, Р.Н.Марупов, Н.В.Иванова, А.Н.Шишко. *Спектроскопия хлопка*. Наука, Москва, 1976
8. Л.М.Свердлов, М.А.Ковнер, Е.П.Крайнов. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. Наука, Москва, 1970
9. И.Дехант, Р.Данц, В.Киммер, Р.Смольке. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. Химия, Москва, 1976
10. А.Финч, П.Гейтс, К.Редклиф, Ф.Диксон, Ф.Бендли. *Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии*. Мир, Москва, 1973
11. П.Пейнтнер, М.Коулмен, Дж.Кениг. *Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам*. Мир, Москва, 1986
12. С.П.Фирсов, Р.Г.Жбанков. *Журн. прикл. спектроскопии*, **39**, 249 (1983)
13. В.П.Панов, Р.Г.Жбанков. *Конформация сахаров. Физические методы исследования*. Наука и техника, Минск, 1975
14. В.Г.Дашевский. *Конформационный анализ органических молекул*. Химия, Москва, 1982
15. В.П.Панов, Р.Г.Жбанков. *Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в углеводах*. Наука и техника, Минск, 1988
16. S.A.Barker, E.J.Bourne, M.Stacey. *J. Chem. Soc.*, 171 (1954)
17. В.В.Сивчик, Р.Г.Жбанков. *Журн. прикл. спектроскопии*, **28**, 1038 (1978)
18. Р.Г.Жбанков, В.В.Сивчик, Т.Е.Колосова. *Журн. прикл. спектроскопии*, **32**, 827 (1980)
19. В.В.Сивчик, Р.Г.Жбанков. *Журн. прикл. спектроскопии*, **27**, 853 (1977)
20. В.М.Андрианов, Р.Г.Жбанков. *Журн. структ. химии*, **21**, 85 (1980)
21. M.Hineno, H.Yoshinaga. *Spectrochim. acta*, **28A**, 2263 (1972)
22. M.Hineno, H.Yoshinaga. *Spectrochim. acta*, **29A**, 301 (1973)
23. M.Hineno, H.Yoshinaga. *Spectrochim. acta*, **30A**, 411 (1974)
24. V.M.Tul'shinsky, S.E.Zurabyan, K.A.Azankozhiov. *Carbohydr. Res.*, **51**, 1 (1976)
25. Р.М.Мухамадеева, В.И.Коваленко, А.Х.Плямоватый. В кн. *УХ Всесоюз. съезд по спектроскопии. (Тез. докл.)*. Киев, 1988, С.344
26. Р.М.Мухамадеева, Р.Г.Жбанков, В.И.Коваленко, В.Ф.Сопин, Г.Н.Марченко. *Журн. прикл. спектроскопии*, **53**, 188 (1990)
27. Р.М.Мухамадеева, Р.Г.Жбанков, В.Ф.Сопин, Г.Н.Марченко. *Журн. прикл. спектроскопии*, **53**, 1007 (1990)
28. Р.М.Мухамадеева, Р.Г.Жбанков, В.Ф.Сопин, Г.Н.Марченко. Препринт N 599. Институт физики АН Белоруссии, Минск, 1990
29. Р.М.Мухамадеева. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИФ АН БССР, Минск, 1991
30. M.Hineno. *Carbohydr. Res.*, **56**, 219 (1977)
31. В.М.Андрианов, Р.Г.Жбанков, В.Г.Дашевский. *Журн. структ. химии*, **21**, 35 (1980)
32. В.М.Андрианов, Р.Г.Жбанков, В.Г.Дашевский. *Журн. структ. химии*, **21**, 42 (1980)
33. В.М.Андрианов, Р.Г.Жбанков, В.Г.Дашевский. *Журн. прикл. спектроскопии*, **38**, 240 (1983)
34. S.K.Husain, J.B.Hasted, D.Rosen. *Infrared Phys.*, **24**, 209 (1984)
35. В.В.Сивчик, Р.Г.Жбанков. *Журн. прикл. спектроскопии*, **32**, 910 (1980)
36. Н.В.Иванова, Т.Е.Колосова, Е.А.Короленко, Л.Г.Бажник, Р.Г.Жбанков, Л.К.Приходченко. *Журн. прикл. спектроскопии*, **46**, 852 (1987)
37. В.М.Андрианов, Р.Г.Жбанков. *Журн. прикл. спектроскопии*, **45**, 245 (1986)
38. В.М.Андрианов, Р.Г.Жбанков. *Журн. структ. химии*, **28**, 35 (1987)
39. М.В.Королевич, Р.Г.Жбанков, В.В.Сивчик, Г.Н.Марченко, Л.В.Забелин. *Докл. АН СССР*, **294**, 629 (1987)
40. Р.Г.Жбанков, Д.К.Буслов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **27**, 647, 1977
41. L.Mary, R.O'Connor. *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1311 (1964)
42. Б.Трипп. В кн. *Целлюлоза и ее производные*. (Под ред. Н.Байклза и др.). Мир, Москва, 1974. С.214
43. Е.Т.Магдалев, В.Ф.Сопин, Л.И.Вершинин. В кн. *Всесоюз. конф. «Методы исследования целлюлозы»*. (Тез. докл.). Рига, 1988. С.19
44. P.K.Chidambareswaran, S.Srecnivasan, N.V.Patil. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 709 (1982)
45. И.Ю.Левдик. В кн. *Методы исследования целлюлозы*. (Под ред. В.П.Карлива). Зинатне, Рига, 1981. С.258
46. А.М.Шишко, Р.Г.Жбанков. *Химия древесины*, **3**, 3 (1982)
47. Д.К.Буслов, Р.Г.Жбанков, Л.В.Забелин. *Докл. АН СССР*, **264**, 348 (1982)
48. О.К.Нугманов, А.И.Перцин. В кн. *Конформации и функции биологических молекул*. (Под ред. Г.И.Чипенса). Зинатне, Рига, 1984. С.143
49. A.J.Pertsin, O.K.Nugmanov, G.N.Marchenko. *Polymer*, **27**, 597 (1986)
50. А.И.Перцин, О.К.Нугманов, В.Ф.Сопин, Г.Н.Марченко, А.И.Китайгородский. *Высокомол. соединения*, **23A**, 2147 (1981)
51. О.К.Нугманов, А.И.Перцин, Л.В.Забелин, Г.Н.Марченко. *Успехи химии*, **56**, 1339 (1987)
52. J.Michell. *Cellulose Chem. Technol.*, **8**, 439 (1974)
53. R.H.Atalla, B.E.Dimick. *Carbohydr. Res.*, **49**, 1 (1975)
54. В.П.Фирсов, Р.Г.Жбанков, Н.Н.Авсенов. В кн. *Матер. I Всесоюз. конф. по спектроскопии комбинационного рассеяния света*. Наукова думка, Киев, 1975. С.106
55. Р.Г.Жбанков, Д.К.Буслов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **38**, 33 (1983)
56. Р.И.Сарыбаева, Л.М.Щелохова. *Химия азотнокислых эфиров целлюлозы*. Илим, Фрунзе, 1985
57. В.П.Панов, Р.Г.Жбанков. *Инфракрасные спектры и структура нитратов целлюлозы*. ИФ АН БССР, Минск, 1970
58. Е.М.Белова, Н.Г.Густова, Е.Т.Магдалев, В.Н.Миршева, В.И.Коваленко, В.Ф.Сопин. В кн. *Всесоюз. конф. «Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных»* (Тез. докл.). Черкассы, 1985. С.128
59. В.И.Коваленко, Н.Г.Густова, Е.М.Белова, В.Н.Миршева, В.Ф.Сопин. В кн. *Всесоюз. конф. «Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных»*. (Тез. докл.). Черкассы, 1985. С.129
60. Р.Г.Жбанков, Н.В.Иванова, Т.Е.Колосова. В кн. *Всесоюз. конф. «Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных»*. (Тез. докл.). Черкассы, 1985. С.130
61. N.Petropavlovsky. *J. Polym. Sci.*, **16**, 3187 (1968)
62. T.Urbanski, M.Witanowski. *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1039 (1963)
63. Y.Oyumi, T.V.Brill. *Spectrochim. acta*, **42**, 1001 (1986)
64. А.Н.Красовский, А.В.Филиппов, Г.Я.Гуменюк. *Химия древесины*, **3**, 87 (1987)
65. В.П.Панов, Р.Г.Жбанков, Р.А.Малахов. *Высокомол. соединения*, **12A**, 2435 (1970)
66. В.М.Панов, Р.Г.Жбанков, В.П.Евдаков. *Высокомол. соединения*, **15A**, 1648 (1973)
67. D.A.Winkler. *Polymer*, **27**, 765 (1986)

68. Р.М.Мухамадеева, Р.Г.Жбанков, В.Ф.Сопин, Г.Н.Марченко. *Журн. прикл. спектроскопии*, **53**, 851 (1990)
69. Р.М.Мухамадеева, В.И.Коваленко. В кн. *Тез. докл. конф. «Физико-химические методы исследования в области химии, биологии»*. Казань, 1987. С.11
70. Р.М.Мухамадеева, Р.Г.Жбанков, В.И.Коваленко. В кн. *Тез. докл. XX Всесоюз. съезда по спектроскопии. (Тез. докл.)*. Киев, 1988. С.345
71. Р.М.Мухамадеева, Р.Г.Жбанков, В.Ф.Сопин. В кн. *Всесоюз. конф. «Химия, технология, применение целлюлозы и ее производных»*. (Тез. докл.). Черкассы, 1990. С.188
72. Е.М.Белова, В.И.Коваленко, В.Н.Маршева. В кн. *Всесоюз. конф. «Химия, технология, применение целлюлозы и ее производных»*. (Тез. докл.). Черкассы, 1985. С.127
73. Н.М.Азанчеев, В.Ф.Сопин, В.И.Коваленко, Е.Н.Сергеев, Е.М.Белова, Г.Н.Марченко. *Высокомол. соединения*, **30Б**, 295 (1988)
74. Э.Т.Липмаа, Р.Э.Тэеяр, Р.Г.Жбанков. *Докл. АН СССР*, **271**, 1150 (1983)
75. Н.М.Азанчеев, Е.Н.Сергеев, В.Ф.Сопин, В.И.Коваленко, Е.М.Белова, Г.Н.Марченко. *Высокомол. соединения*, **29А**, 1001 (1987)
76. Н.М.Азанчеев, Е.Н.Сергеев, В.Ф.Сопин, Г.Н.Марченко. *Высокомол. соединения*, **30Б**, 295 (1988)
77. Е.Н.Сергеев, Н.М.Азанчеев, В.Ф.Сопин, В.И.Коваленко, Е.М.Белова, Г.Н.Марченко. *Высокомол. соедин.*, **30Б**, 299 (1988)
78. Б.Я.Бытенский, Е.П.Кузнецова, Н.И.Кленкова. *Журн. прикл. химии*, **34**, 185 (1966)
79. Б.В.Ерофеев. *Докл. АН СССР*, **52**, 515 (1946)

LOW FREQUENCY IR-SPECTROSCOPY IN STRUCTURAL ANALYSIS OF CELLULOSE AND NITRATES OF CELLULOSE

R.M.Muhamadeeva, R.G.Zhbankov, V.F.Sopin, G.N.Marchenko

*A.E.Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences
Acad. Arbuzova st., 8, 420083, Kazan', Russian Federation, Fax +7(432) 75-2253
Institute of Physics of the Belarusian Academy of Sciences
Prospekt Skoryny, 70, 202200, Minsk, Belarus'
Research Institute of Chemical Products
420033, Kazan', Russian Federation*

Application of low frequency IR-spectroscopy to structural analysis of polymers is discussed. Low frequencies are typical of crystal lattice and macromolecular chain vibrations, bending and torsional vibrations and are highly sensitive to molecular structure, chains packing, inter- and intramolecule interactions. The critical review is given of experimental and theoretical data concerning the interpretation of low frequency spectra of the mono-, polysaccharides, and its nitrates. Particular attention is focused on «spectra – structure» correlations for cellulose in the process of its physical and chemical modification (nitration).

Bibliography – 79 references.

Received February 18, 1993